

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

**TOM XIV, № 3, 2024**

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

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

***Редакционная коллегия***

Ашхотов О.Г., Берлин А.А., Борукаев Т.А., Дедков Г.В., Дышеков А.А., Киреев В.В.,  
Кушхов Х.Б., Ломоносов И.В., Ляхов Н.З., Мазуров В.Д., Махнев А.А.,  
Музафаров А.М., Сухинов А.И., Хоконов М.Х., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.*

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

**Телефоны:** (88662) 722313

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

© Авторы, 2024

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

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

***Editorial board***

Ashkhotov O.G., Berlin A.A., Borukaev T.A., Dedkov V.G., Dyshekov A.A., Kireev V.V.,  
Kushkhov Kh.B., Lomonosov I.V., Lyakhov N.Z., Mazurov V.D., Makhnev A.A.,  
Muzafarov A.M., Sukhinov A.I., Khokonov M.Kh., Khokhlov A.R.

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-76623* from 15.08.2019

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

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

**Phone number:** (88662)722313

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

© Authors, 2024

© Kabardino-Balkarian State University, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

### ФИЗИКА

|                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Горох Г.Г., Федосенко В.С., Эм М., Янушкевич В.В., Таратын И.А. Многокомпонентные оксидные системы на основе столбиковых наноструктур вентильных металлов                                                                              | 5  |
| Троян Е.Ф., Смирнов А.Г., Степанов А.А., Жовнерик Н.В., Сун Хиао Вей, Лиу Жэнгбиао. Процессы памяти и переключения в тонкопленочных структурах на основе двух- и трехкомпонентных халькогенидов                                        | 11 |
| Калажоков З.Х., Керефова М.А., Гогия А.Р., Калажоков Х.Х. Поверхностные свойства сплавов бинарных систем щелочных металлов                                                                                                             | 15 |
| Багов А.М., Мусуков Р.А., Хуболов Б.М., Жабоев Ж.Ж. Функциональные свойства электронно-оптических центров в неупорядоченных тонких пленках оксидных калий-вольфрамовых бронз                                                           | 23 |
| Пшуков А.М., Кокоева А.А., Кашежев А.З., Ермоленко Д.Н. Исследование люминесцентных и спектрометрических свойств гибридных жидких органических сцинтилляторов с добавкой нафталиновых кристаллов для использования в нейтринной физике | 30 |
| Пшуков А.М., Кокоева А.А. Радиоактивная частота фотоумножителей для экспериментов по безнейтринному двойному бета-распаду неодима-150: важность выбора материалов                                                                      | 38 |
| Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Влияния взаимодействия электронных и ионных лучей на поверхностные свойства оксидных пленок титана                                                                                      | 43 |
| Карданова З.И., Азизов И.К., Пшуков А.М., Шебзухова М.А., Савинцев А.П. Влияние фотографически активных примесей желатин на формирование плоских микрокристаллов AgBr                                                                  | 48 |

### ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Бляшев А.В., Бегиева М.Х., Жабоева Э.Э., Балкизова Д.Р., Катаева-Тенова А.Ю., Сулиманова М.С., Камбаров М.М., Бегиева М.Б. Синтез аллилпроизводных акриламида                                                          | 53  |
| Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А., Тлупов Т.Х., Иванова Л.С., Мирзоева А.Х., Крымукова И.А., Кумышева К.А., Хадзегова А.О. Сульфидные минеральные воды Кабардино-Балкарской Республики                      | 56  |
| Пирязев А.А., Анохин Д.В., Холзина В.О., Гайкович М.В., Аккуратов А.В., Кузнецов И.Е., Иванов Д.А. Синтез и исследование структуры новых полимерных материалов для термоэлектрических устройств                        | 61  |
| Ракин Г.В., Беккер Д.С. Возможности применения нелинейных жидкостей на основе полимерных материалов                                                                                                                    | 68  |
| Сахапова Т.С., Игнатов А.В. Технологическое решение изготовления стеклопластиковых изделий сложной формы                                                                                                               | 72  |
| Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. Технология бесконтактного нанесения предварительно пропитанного волокна                                                                                                                 | 77  |
| Сухарева К.В., Михайлов И.А., Булчевская А.Д., Сухарев Н.Р., Романов Р.Р., Попов А.А. Композиционные материалы на основе этилен-пропилен-диенового каучука и этиленвинилацетата с добавлением алюмосиликатных ценосфер | 82  |
| Трофимов С.В., Чумаков А.А., Головкин Д.А., Новиков Ю.В. Анионные поверхностно-активные вещества в технологии пористых геополимеров                                                                                    | 87  |
| Тюбаева П.М., Варьян И.А., Попов А.А. Новый подход к созданию экомембран на основе поли-3-гидроксibuтирата и модифицирующей добавки гемаина                                                                            | 92  |
| Хту Мьят К.К., Герасин В.А. Сравнительная оценка эффективности гуанидинсодержащих биоцидных добавок для водно-дисперсионных красок                                                                                     | 97  |
| Черенков И.А., Игнатъева М.М., Сергеев В.Г. Электрополимеризация толуйдинового синего в присутствии бактериального липополисахарида                                                                                    | 104 |
| 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                                                        | 110 |
| Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»                                                                                         | 115 |

## CONTENTS

### PHYSICS

|                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Gorokh G.G., Fiadosenka U.S., Em M., Yanushkevich V.V., Taratyn I.A.</b> Multi-component oxide systems based on column nanostructures of valve metals .....                                                                        | 5  |
| <b>Troyan E.F., Smirnov A.G., Stepanov A.A., Zhovnerik N.V., Sun Hiao Wei, Liu Zhengbia.</b> Memory and switching processes in thin-film structures based on two- and three-component chalcogenides .....                             | 11 |
| <b>Kalazhokov Z.Kh., Kerefova M.A., Gogia A.R., Kalazhokov Kh.Kh.</b> Surface properties of binary alloys alkali metal systems .....                                                                                                  | 15 |
| <b>Bagov A.M., Musukov R.A., Khubolov B.M., Zhaboev Zh.Zh.</b> Functional properties of electronic-optical centers in disordered thin films of potassium-tungsten oxide bronzes .....                                                 | 23 |
| <b>Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Zhaboeva E.E., Kashezhev A.Z., Ermolenko D.N.</b> Study of luminescent and spectrometric properties of hybrid liquid organic scintillators with naphthalene crystals for use in neutrino physics ..... | 30 |
| <b>Pshukov A.M., Kokoeva A.A.</b> Radioactive frequency of photomultipliers for neodymium-150 neutrinoless double beta decay experiments: the importance of material choice .....                                                     | 38 |
| <b>Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G.</b> Effects of the interaction of electron and ion beams on the surface properties of titanium oxide films .....                                                                   | 43 |
| <b>Kardanova Z.I., Azizov I.K., Pshukov A.M., Shebzuchova M.A., Savintsev A.P.</b> Effect of photographically active impurities gelatin on the formation of flat microcrystals AgBr .....                                             | 48 |

### CHEMISTRY

|                                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Blyashev A.V., Begieva M.Kh., Zhaboeva E.E., Balkizova D.R., Kataeva-Tenova A.Yu., Sulimanova M.S., Kambarov M.M., Begieva M.B.</b> Synthesis of allyl derivatives of acrylamide .....                                                         | 53  |
| <b>Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Kumysheva Yu.A., Tlupov T.Kh., Ivanova L.S., Mirzoeva A.Kh., Krymukova I.A., Kumysheva K.A., Khadzegova A.O.</b> Sulfide mineral waters Kabardino-Balkar Republic .....                                        | 56  |
| <b>Piryazev A.A., Anokhin D.V., Kholzineva V.O., Gaikovich M.V., Akkuratov A.V., Kuznetsov I.E., Ivanov D.A.</b> Synthesis and study of the structure of new polymer materials for thermoelectric devices .....                                   | 61  |
| <b>Rakin G.V., Bekker D.S.</b> Possibilities of application of nonlinear liquids based on polymer materials .....                                                                                                                                 | 68  |
| <b>Sakhapova T.S., Ignatov A.V.</b> Technological solution for manufacturing fiberglass products of complex shape .....                                                                                                                           | 72  |
| <b>Subkhankulov R.M., Ignatov A.V.</b> Non-contact application of pre-impregnated fiber technology .....                                                                                                                                          | 77  |
| <b>Sukhareva K.V., Mikhailov I.A., Buluchevskaya A.D., Sukharev N.R., Romanov R.R., Popov A.A.</b> Composite materials based on ethylene-propylene-diene rubber and ethylene vinyl acetate with the addition of aluminosilicate cenospheres ..... | 82  |
| <b>Trofimov S.V., Chumakov A.A., Golovko D.A., Novikov Y.V.</b> Anionic surfactants in the technology of porous geopolymers .....                                                                                                                 | 87  |
| <b>Tyubaeva P.M., Varyan I.A., Popov A.A.</b> A new approach to the creation of membranes based on poly-3-hydroxybutyrate and hemin modifying additive .....                                                                                      | 92  |
| <b>Htoo Myat K.K., Gerasin V.A.</b> Comparative assessment of the efficacy of guanidine-containing biocidal additives for waterborne paints .....                                                                                                 | 97  |
| <b>Cherenkov I.A., Ignat'eva M.M., Sergeev V.G.</b> Electropolymerization of toluidine blue in the presence of bacterial lipopolysaccharide .....                                                                                                 | 104 |
| <b>Elcheparova S.A., Isupova Z.Yu., Novikova G.Ya., Veresnikova A.V., Kozhemova K.R., Shetov R.A., Dyshekova K.I., Batyrova M.B.</b> Determination of viscosity of polymer solutions .....                                                        | 110 |
| <b>The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University» .....</b>                                                                                             | 115 |

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 544.653.23

## МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СТОЛБИКОВЫХ НАНОСТРУКТУР ВЕНТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Горох Г.Г.\*, Федосенко В.С., Эм М., Янушкевич В.В., Таратын И.А.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники*

\*gorokh@bsuir.by

*В работе предлагается новый технологический подход создания двойных, тройных и четверных металлоксидных соединений, основанный на формировании регулярных матриц столбиковых наноструктур из металлоксидов вентильных металлов (Ti, Nb, Zr и др.) и ионного последовательного осаждения на них оксидов других соединений (Bi, Fe, Te и др.). Приведены результаты исследования металлоксидных систем Bi–Ti–O, Bi–Fe–Nb–O и Bi–Te–Fe–Zr–O методами сканирующей электронной микроскопии и электронно-зондового рентгеновского спектрального микроанализа, а также фазовых преобразований в системе Bi–Ti–O в результате высокотемпературного отжига.*

**Ключевые слова:** столбиковые наноструктуры, смешанные оксиды металлов, осаждение из растворов, ионное наслаивание, электрохимическое анодирование вентильных металлов.

## MULTI-COMPONENT OXIDE SYSTEMS BASED ON COLUMN NANOSTRUCTURES OF VALVE METALS

Gorokh G.G., Fiadosenka U.S., Em M., Yanushkevich V.V., Taratyn I.A.

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics*

*The paper proposes a new technological approach to the creation of binary, ternary and quaternary metal oxide compounds based on the columnar nanostructures regular matrices formation from valve metal oxides such as Ti, Nb, Zr, etc. and successive ion deposition of other metal oxides (Bi, Fe, Te, etc.) on them. The studying results of the metal oxide systems Bi–Ti–O, Bi–Fe–Nb–O and Bi–Te–Fe–Zr–O using scanning electron microscopy and electron probe X-ray spectral microanalysis, as well as phase transformations in the Bi–Ti–O system as a result of high-temperature annealing are presented.*

**Keywords:** columnar nanostructures, mixed metal oxides, solution deposition, ionic layer deposition, electrochemical anodization of valve metals.

## Введение

Двойные, тройные и четверные оксидные соединения металлов привлекают широкое внимание у исследователей благодаря уникальным свойствам, и находят применения в качестве люминесцентных, фотовольтаических, каталитических, газочувствительных, медицинских и керамических материалов [1–3]. В этой связи актуальным становится формирование и исследование многокомпонентных оксидных систем, создание моделей фазообразования и физико-химических процессов, изучение свойств образующихся в системах новых фаз и их трансформаций [4].

В настоящей работе предлагается новый технологический подход при синтезе соединений системы Bi–Ti–O, Bi–Fe–Nb–O и Bi–Te–Fe–Zr–O, основанный на электрохимическом анодировании двухслойной композиции Al/Ti, Al/Nb и Al/Zr [5–7] и осаждения на матрицу образованных металлоксидных столбиков оксидов металлов других групп из водных растворов. Приведены результаты исследований микроструктуры и состава образованных оксидных систем и фазовых преобразований в результате высокотемпературного отжига на примере смеси оксидов  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

## Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первоначально формировали металлоксидные столбиковые наноструктуры  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  путем электрохимического анодирования двухслойных тонкопленочных систем Ti/Zr/Nb–Al, нанесенных на кремниевые подложки [5–7]. Анодирование алюминия проводили в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при плотности тока 6 мА/см<sup>2</sup> (42 В); затем, когда фронт анодирования достигал подслоя вентильного металла (титана, циркония или ниобия), локально в порах анодного оксида алюминия (АОА) формировали наностолбики  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в 0,1 М растворе лимонной кислоты путем медленного подъема (0,1 В/с) анодного потенциала до 250 В. Затем удаляли пористый АОА в 50 %-ном растворе ортофосфорной кислоты при 50 °С. Электрические режимы анодирования задавали с помощью системного источника питания постоянного тока Keysight N5752A, регистрацию и мониторинг *in situ* параметров процесса проводили с помощью цифрового мультиметра Keysight 34470A, соединенного посредством USB интерфейса с персональным компьютером с установленным программным обеспечением Bench Vue. После реанодирования маску АОА удаляли в 50 %-ном водном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при температуре 323 К. После чего на кремниевой пластине оставался наноструктурированный слой с массивом наностолбиков  $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Морфологию поверхности сформированных пленок исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в электронном микроскопе Hitachi S-806 при ускоряющем напряжении 10 кВ.

СЭМ изображения сформированных структур представлены на рис. 1. Высота наностолбов  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  составляла  $136 \pm 5$  нм; 111 нм и  $120 \pm 3$  нм, соответственно. Особой регулярностью и однородностью по размерам обладали массивы наностолбиков оксида циркония. На сформированные столбиковые наноструктуры наносили методом ионного наплавления металлооксиды на основе соединений Bi, Fe и Te.

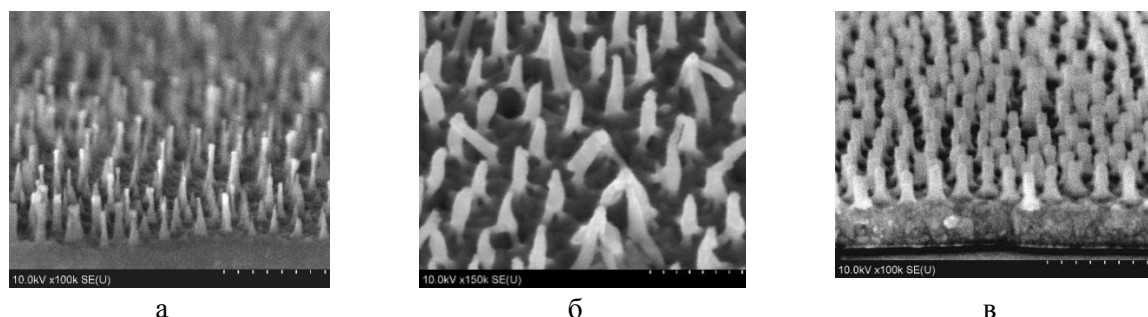


Рис. 1. СЭМ изображения столбиковых наноструктур  $\text{TiO}_2$  (а);  $\text{ZrO}_2$  (б);  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (в)

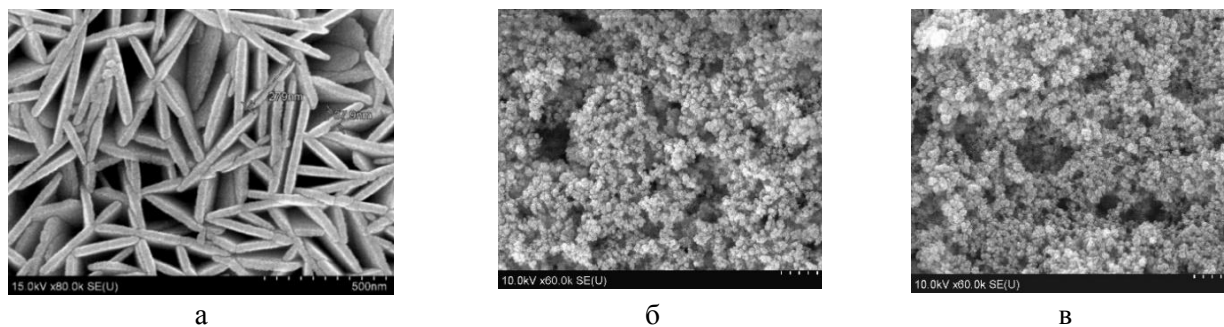
На сформированную пленку из наностолбиков оксида титана [7] наносили слой оксида висмута ионным послойным циклическим осаждением [8–9] из катионного водного раствора 0.1 М  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  + 70 капель триэтанолamina и анионного раствора – подогретой до 70 °С дистиллированной воды. После проведения 150 циклов матрицы со сформированными композиционными пленка-

ми были подвергнуты отжигу в атмосфере очищенного воздуха при температурах 150, 300, 500 и 700 °C в течение 40 мин. На *рис. 2а* показана поверхность осажденной пленки системы оксидов  $\text{Bi}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ .

Формирование композиционных пленок из системы оксидов  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$  осуществляли на матрицах с массивами ниобиевых столбиков [6]. Перед процессом ионного наслаивания проводили предварительную подготовку поверхности матриц для создания центров адсорбции путем их обработки в подогретой до 70 °C воде в течение 5 мин. В качестве анионного раствора использовали теплую воду, а в качестве катионного – растворы 0,05  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и 0,05 М  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Циклическую обработку исходной матрицы проводили в катионных растворах в течение 15 с и анионом в течение 5 с. Всего было проведено 50 циклов. На *рис. 2б* приведена поверхность трехкомпонентного оксида  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Nb}_z\text{O}_k$ .

Композиционную систему из оксидов соединений Bi–Te–Fe формировали на матрице столбиковых циркониевых наноструктур. Ионное осаждение оксидов осуществляли из растворов: 0,01  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; 0,05 М  $\text{TeO}_2 + 0.1 \text{ NaOH}$ ; и 0,05 М  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  с промежуточной промывкой в течение 5 с и обработкой в подогретой до 70 °C воде в течение 15 с. Всего было проведено 30 циклов. На *рис. 2в* показано СЭМ изображение поверхности четырехкомпонентного оксида системы  $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Fe}_z\text{Zr}_n\text{O}_k$ .

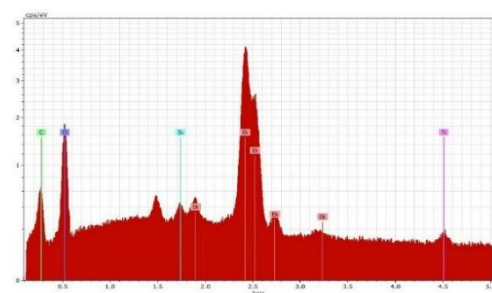
Поверхность системы оксидов  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  имеет вид хаотично и вертикально расположенных пластинок, горизонтальные размеры которых по длине колеблются в диапазоне 270–290 нм, а в ширину 35–40 нм. Трех и четырех компонентные оксиды имеют мелкозернистую поверхность.



*Рис. 2.* СЭМ изображения поверхности двойного оксида  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  (а); тройного оксида  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Nb}_z\text{O}_k$  (б); и четырехкомпонентного оксида системы  $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Fe}_z\text{Zr}_n\text{O}_k$  (в)

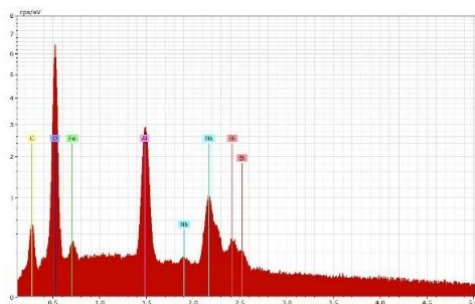
Идентификацию химических элементов в составе полученных пленок определяли с помощью (EDX) с использованием надстройки «Bruker» QUANTAX 200 с кремниевым дрейфовым детектором XFlash (SDD) с активной площадью 60 мм<sup>2</sup> для сканирующего электронного микроскопа. На *рис. 3* приведены результаты EDX микроанализа сформированных композиционных систем – EDX спектры и таблицы данных.

В EDX-спектре металлоксидных систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (*рис. 3а*) присутствуют все элементы исследуемой системы с преобладанием Bi. Атомарное соотношение Bi, Ti и O с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило 31,46 % Bi: 3,78 % Ti: 51,05 % O (*рис. 3б*). Соотношение элементов металлоксидных систем  $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{O}_z$  на массивах ниобиевых столбиковых наноструктур с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило Nb – 18,67 %; Bi – 7,10 %; Te – 5,06 % (*рис. 3в и 3г*). Атомарное соотношение Bi, Fe, Te и Zr на циркониевых наноструктурах с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило Bi – 0,25 %; Te 6,98 %; Fe – 5,45 % и Zr – 6,21 % (*рис. 3д и 3е*).



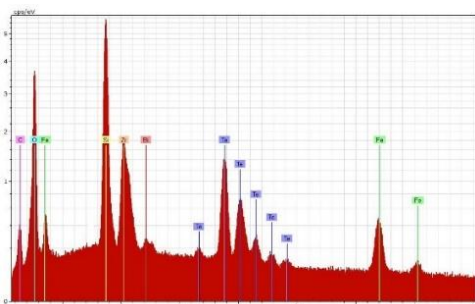
а

| El     | AN | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error [wt.%] |
|--------|----|----------|---------------|----------------|----------------|--------------|
| O      | 8  | K-series | 8.81          | 10.49          | 51.05          | 1.2          |
| Bi     | 83 | M-series | 70.91         | 84.40          | 31.46          | 2.5          |
| C      | 6  | K-series | 1.35          | 1.61           | 10.42          | 0.2          |
| Ti     | 22 | K-series | 1.95          | 2.33           | 3.78           | 0.1          |
| Si     | 14 | K-series | 0.99          | 1.18           | 3.28           | 0.1          |
| Total: |    |          | 84.02         | 100.00         | 100.00         |              |



б

| El     | AN | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error [wt.%] |
|--------|----|----------|---------------|----------------|----------------|--------------|
| O      | 8  | K-series | 35,42         | 40,42          | 65,31          | 4,1          |
| Al     | 13 | K-series | 17,01         | 19,41          | 18,60          | 0,8          |
| C      | 6  | K-series | 2,78          | 3,17           | 6,82           | 0,5          |
| Nb     | 41 | L-series | 21,25         | 24,24          | 6,75           | 0,9          |
| Fe     | 26 | L-series | 2,45          | 2,79           | 1,29           | 0,5          |
| Bi     | 83 | M-series | 8,74          | 9,97           | 1,23           | 0,4          |
| Total: |    |          | 87,64         | 100,00         | 100,00         |              |



в

Г  
Высокое напряжение: 15,4кВ

| El     | AN | Series   | unn. C [wt.%] | norm. C [wt.%] | Atom. C [at.%] | Error [wt.%] |
|--------|----|----------|---------------|----------------|----------------|--------------|
| O      | 8  | K-series | 22,45         | 22,41          | 46,54          | 2,7          |
| Si     | 14 | K-series | 18,38         | 18,34          | 21,70          | 0,8          |
| C      | 6  | K-series | 4,66          | 4,65           | 12,87          | 0,8          |
| Te     | 52 | L-series | 26,87         | 26,81          | 6,98           | 0,8          |
| Zr     | 40 | L-series | 17,08         | 17,04          | 6,21           | 0,7          |
| Fe     | 26 | K-series | 9,17          | 9,15           | 5,45           | 0,3          |
| Bi     | 83 | M-series | 1,61          | 1,60           | 0,25           | 0,1          |
| Total: |    |          | 100,22        | 100,00         | 100,00         |              |

е

Рис. 3. EDX спектры и таблицы данных композиционных металлоксидных систем  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (а,б);  $\text{Bi}_x\text{Fe}_y\text{Nb}_z\text{O}_k$  (в,г) и  $\text{Bi}_x\text{Te}_y\text{Fe}_z\text{Zr}_n\text{O}_k$  (д,е)

Полученные смешанные оксиды в данных системах находятся в промежуточном состоянии. Для придания им специфических свойств их необходимо подвергать высокотемпературному отжигу. На примере двойного оксида системы  $\text{Bi-Ti-O}$  мы проследили последовательность фазовых превращений в нанокompозите  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ . Фазовый состав и микроструктуру сформированных пленок определяли на основании анализа дифракционных данных, полученных на установке «Bruker» в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении (40 kV; 40 mA) на длине волны 1,54187 Å при комнатной температуре в диапазоне 20,00 – 80,00° со скоростью сканирования 2°/мин с использованием баз данных ICDD PDF-2 Release 2013 и ICDD PDF-2 Release 2003, программ «FULLPROF» и «March! 3». В процессе исследований определяли атомную структуру пленок, пространственную группу элементарной ячейки, ее размеры и форму, а также группу симметрии кристалла. На рис. 4 представлены дифрактограммы для образцов, отожженных при температурах 150, 300, 500 и 700 °C.



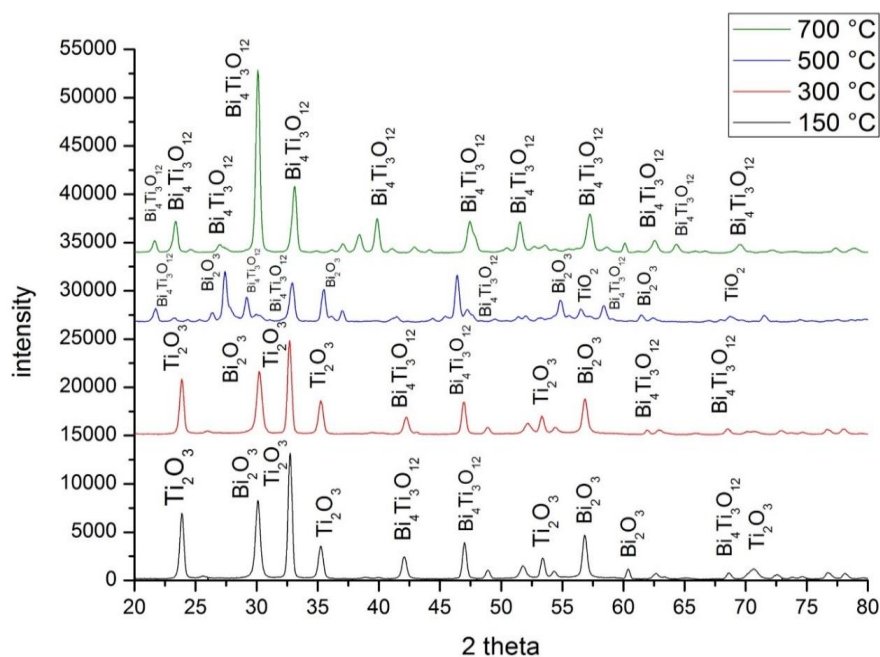


Рис. 4. XRD дифрактограммы композитных пленок  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  отожженных при 150, 300, 500 и 700

Согласно данным рентгенофазового анализа установлено, что композитные пленки, отожженные при  $T=150\text{ }^\circ\text{C}$  и  $T=300\text{ }^\circ\text{C}$ , являются многофазными с содержанием фаз  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (рис. 4). Кристаллическая система фазы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  гексагональная с пространственной группой кристалла  $P-3m1$ . Между пластинками имеются пустоты разной формы, и размер этих пустот неодинаков по всей поверхности пленки. После отжига при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в исследуемом композите произошли не только морфологические изменения, но и существенные трансформации в микроструктуре. Оксид титана перешел в модификацию рутила с пиками от кристаллических фаз — (220) при  $2\theta = 55.59^\circ$  и (301) —  $68.64^\circ$ , имеющего тетрагональную кристаллическую систему. В объеме пленки окисные фазы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  стали преобразовываться в трехкомпонентное соединение  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , и завершается этот процесс при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  с образованием однофазного нанокompозита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с орторомбической кристаллической системой с линейными параметрами  $a = 5.4100\text{ \AA}$ ,  $b = 5.4480\text{ \AA}$ , и  $c = 32.8400\text{ \AA}$   $Fmmm$  пространственной группы. Расчетная плотность полученного  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  составила  $8.039\text{ г/см}^3$ .

### Заключение

Разработаны методики формирования двойных ( $\text{Bi-Ti-O}$ ), тройных ( $\text{Bi-Fe-Nb-O}$ ) и четверных ( $\text{Bi-Te-Fe-Zr-O}$ ) смешанных оксидов, основанные на электрохимическом анодировании двухслойных систем  $\text{Ti/Al}$ ,  $\text{Nb/Al}$  и  $\text{Zr/Al}$  и последовательном ионном осаждении оксидов металлов других групп ( $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Te}$ ) на поверхности сформированных металлоксидных наностолбиков  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Исследована морфология поверхности методом сканирующей электронной микроскопии массивов металлоксидных столбиков и композитных пленок с осажденными на них оксидами  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Te}$ . Высота наностолбиков  $\text{TiO}_2$ ;  $\text{ZrO}_2$ ;  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  составляла  $136 \pm 5\text{ нм}$ ;  $111\text{ нм}$  и  $120 \pm 3\text{ нм}$ , соответственно. Особой регулярностью и однородностью по размерам обладали массивы наностолбиков оксида циркония. Композит  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  имеет вид хаотично и вертикально расположенных пластинок, а трех и четырехкомпонентные оксиды имеют мелкозернистую поверхность. Исследован элементный состав сформированных пленок методом электронно-зондового рентгеновского спектрального микроанализа. В металлоксидных системах присутствуют все осаждаемые элементы в разных пропорциях. Атомарное соотношение элементов в системе  $\text{Bi-Ti-O}$  составило 31,46 %  $\text{Bi}$  и 3,78 %  $\text{Ti}$ ; в системе  $\text{Bi-Fe-Nb-O}$  — 18,67 %  $\text{Nb}$ ; 7,10 %  $\text{Bi}$  и 5,06 %  $\text{Te}$ ; а в системе  $\text{Bi-Te-Fe-Zr-O}$  — 0,25 %  $\text{Bi}$ , 6,98 %  $\text{Te}$ , 5,45 %  $\text{Fe}$  и 6,21 %  $\text{Zr}$ .

Исследована последовательность фазовых преобразований микроструктуры двойного оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  в процессе температурного отжига при температурах  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . При отжиге до  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в исследуемой системе видимых изменений не происходит, но уже при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  начи-

наются трансформации микроструктуры –  $\text{TiO}_2$  из анатаза переходит в фазу рутила, происходит доокисление титана,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  начинает преобразовываться в титанат висмута, и завершается этот процесс при  $700^\circ\text{C}$  с образованием однофазного нанокompозита  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с орторомбической кристаллической системой *Fmmm* пространственной группы. Исследование особенностей разработанных процессов показывает, что данный метод позволяет формировать двух-, трех- и четырехкомпонентные металлоксидные пленки, которые могут найти широкое применение в качестве чувствительных слоев хеморезистивных сенсоров, фотовольтаических систем и термоэлектрических элементов.

***Работа выполнена при финансовой поддержке ГПНИ Республики Беларусь на 2021–2025 г. «Материаловедение, новые материалы и технологии» (задание № 1.14 и № 2.19).***

### **Библиография**

1. Клындюк А.И. и др. Синтез и свойства лантанзамещенного титаната висмута со структурой фазы Ауривилиуса // Огнеупоры и техническая керамика. 2017. № 1–2. С. 29–33.
2. Zhang Y., Jie W.J., Chen P., Liu W., Hao, J. Ferroelectric and piezoelectric effects on the optical process in advanced materials and devices // Adv. Mater. 2018. V. 30. Art. Num. 1707007.
3. Feizpoor S., Habibi-Yangjeh A., Vadivel S. Novel  $\text{TiO}_2/\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  nanocomposites: efficient visible-light-driven photocatalysts with n–n heterojunctions // J. Photoch Photobio. 2017. A 341. P. 57–68.
4. Gorokh G., Fiadosenka Ul., Wang X., Taratyn I. Influence of annealing temperature on microstructure and phase transformations of oxide system  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  formed in aqueous solutions // Next Nanotechnology. V. 5. 2024. Art. Num. 100038.
5. Mozalev A.M., Gorokh G.G., Sakairi M., Takahashi H. The growth and electrical transport properties of self-organized metal/oxide nanostructures formed by anodizing Ta-Al thin-film bilayers // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 6399–6407.
6. Gorokh G.G., Pligovka A.N., and Lozovenko A. A. Columnar Niobium Oxide Nanostructures: Mechanism of Formation, Microstructure, and Electrophysical Properties // Technical Physics. 2019. V. 64. N 11. P. 1657–1665.
7. Сурганов В.Ф., Мозалев А.М., Татаренко Н.И., Ласточкина В.А. Исследование состава периодических наноразмерных столбиковых структур анодного оксида титана методом ИК спектроскопии // Журнал прикладной спектроскопии. 1998. Т. 65. № 2. С. 200–204.
8. Gorokh G., Zakhlebayeva A., Lazavenka A., Sobolev N., Zhylynski V., Bogomazova N., Yarmolich M., Kalanda N. Functional Multicomponent Metal Oxide Films Based on Sr, Sn, Fe and Mo in the Anodic Alumina Matrices // Physica Status Solidi (b). 2020. V. 257. N 3. Art. Num. 1900283.
9. Zakhlebayeva A., Lazavenka A., Gorokh G. Multicomponent Sn–Mo–O-containing films formed in anodic alumina matrixes by ionic layer deposition // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 37. Part 4. P. 4064–4070.
10. Maček Kržmanc M, Daneu N., Čontala A., et al.  $\text{SrTiO}_3/\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Nanoheterostructural Platelets Synthesized by Topotactic Epitaxy as Effective Noble-Metal-Free Photocatalysts for pH-Neutral Hydrogen Evolution // ACS Appl. Mater Interfaces. 2021. V. Jan 13. N 1. P. 370–381.

## ПРОЦЕССЫ ПАМЯТИ И ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ДВУХ- И ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ

<sup>1</sup>Троян Е.Ф.\*, <sup>1</sup>Смирнов А.Г., <sup>1</sup>Степанов А.А., <sup>1</sup>Жовнерик Н.В., <sup>2</sup>Сун Хиао Вей, <sup>2</sup>Лiu Женгбиао

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,  
Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Южный университет науки и технологии, Шеньчжень, Китай

\*troevfe@gmail.com

*В предлагаемой статье представлена теоретическая модель для анализа процессов памяти и переключения в тонкопленочных структурах на основе двух- и трехкомпонентных халькогенидов, представлены результаты экспериментального исследования влияния введения модифицирующего элемента, изоморфного с одним из основных компонентов халькогенидного полупроводника, с целью примесного замещения и изменения электрофизических свойств исследуемых материалов. Анализируется возможность создания тонкопленочных энергонезависимых элементов памяти на их основе.*

**Ключевые слова:** тонкопленочные структуры, теллур, халькогенидные соединения, РСМ, процессы переключения и памяти.

## MEMORY AND SWITCHING PROCESSES IN THIN-FILM STRUCTURES BASED ON TWO- AND THREE-COMPONENT CHALCOGENIDES

<sup>1</sup>Troyan E.F., <sup>1</sup>Smirnov A.G., <sup>1</sup>Stepanov A.A., <sup>1</sup>Zhovnerik N.V., <sup>2</sup>Sun Hiao Wei, <sup>2</sup>Liu Zhengbiao

<sup>1</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, Republic of Belarus

<sup>2</sup>Southern University of Science and Technology, Shenzhen, China

*The proposed article presents a theoretical model for the analysis of memory and switching processes in thin-film structures based on two- and three-component chalcogenides, presents the results of an experimental study of the effect of introducing a modifying element isomorphous with one of the main components of a chalcogenide semiconductor in order to impurity substitution and change the electrophysical properties of the materials under study. The possibility of creating thin-film non-volatile memory elements based on them is analyzed.*

**Keywords:** thin-film structures, tellurium, chalcogenide compounds, PCMS, switching and memory processes.

### Введение

Тонкопленочные структуры на основе двух- и трехкомпонентных халькогенидов могут переключаются из состояния с высоким сопротивлением («off-state») в состояние с низким сопротивлением («on-state») при определенном пороговом напряжении  $U_{пор}$ . При этом возможно:

а) **пороговое переключение**, когда структура возвращается в «off-state» состояние сразу же после снятия приложенного напряжения;

б) **переключение с памятью**, когда «on-state» состояние сохраняется длительное время даже после снятия приложенного напряжения, т. е. реализуется так называемая энергонезависимая память с фазовым переходом (nonvolatile memory). Используемые материалы, как правило, представляют собой стекла на основе теллура, к наиболее перспективным из которых можно отнести полупроводниковые соединения типа  $Ge_2Sb_2Te_5$ ,  $GeTe$ ,  $Sb_2Te_3$ ,  $GeSb_2Te_4$ ,  $GeSbTe_7$  и др., лежащие на линии квазибинарного разреза  $GeTe - Sb_2Te_3$ . Сегодня актуальной задачей, решение которой имеет важное научное и практиче-

ское значение, является переход от разработки и создания экспериментальных образцов матриц элементов энергонезависимой памяти к их экономически обоснованному широкомасштабному производству.

### Теоретическая модель эффектов переключения и памяти в тонкопленочных структурах халькогенидных полупроводников

Нами предложена теоретическая модель эффектов переключения и памяти в тонкопленочных структурах халькогенидных полупроводников [1], позволяющая установить оптимальные условия формирования элементов памяти с заданными электрическими параметрами. Эта модель базируется на предположении, что в момент переключения в открытое состояние «on-state» в активной области тонкопленочных элементов формируется узкая кристаллическая зона из высокопроводящих метастабильных дихалькогенидных кластеров, например,  $\text{AlTe}_2$  с метавалентными связями, направленными вдоль линий электрического поля, в которых сохраняется остаточная внутренняя поляризация  $P_{\text{внутр}}$ :

$$P_{\text{внутр}} = -kU_{\text{удерж.}}$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности, связанный с диэлектрической проницаемостью активного материала,  $U_{\text{удерж.}}$  – напряжение удержания элемента в низкоомном состоянии. Если эти предположения верны, то полученные метастабильные дихалькогенидные кластеры  $\text{AlTe}_2$  могут быть «удержаны» и зафиксированы, как структурные образования при комнатной температуре не только внешним, но и внутренним полем той же или большей величины и с противоположно направленным вектором. Это так называемый эффект фиксированной **индуцированной поляризации**. В связи с этим мы пришли к выводу, что необходимо формировать дополнительные слои активного материала, окружающие данные метастабильные дихалькогенидные кластеры, в которых возможен эффект стабильно-фиксированной индуцированной поляризации с  $P_{\text{инд.}} \geq P_{\text{внутр.}}$ . Только в этом случае будет наблюдаться эффект памяти. И наоборот, когда в слоях активного материала стабильно-фиксированная поляризация отсутствует или мала, то при уменьшении внешнего напряжения ( $U \leq U_{\text{удерж.}}$ ) будет наблюдаться эффект переключения. Известно [2], что такими свойствами обладают сегнетоэлектрические пленки  $\text{SnTe}$  и  $\text{GeTe}$ . Для проверки предлагаемой модели были проведена ЯМР – спектроскопия специально подготовленных для этого образцов элементов памяти. Исследовалась многослойная тонкопленочная структура  $\text{Al-Te-SnTe-TeO}_2\text{-SnTe-Me}$ , в которой  $\text{Me}$  – это  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$  или  $\text{Mo}$ ), находящаяся в «off- state» и «on-state» состояниях.  $^{27}\text{Al}$  ЯМР спектры с частотой вращения 14 кГц под магическим углом MAS были записаны с помощью широкоугольного спектрометра Bruker AVANCE III мощностью 16,4 Т с использованием зондовой головки НХУ диаметром 3,2 мм. Данные ЯМР спектры приведены на *рис. 1а, б*.

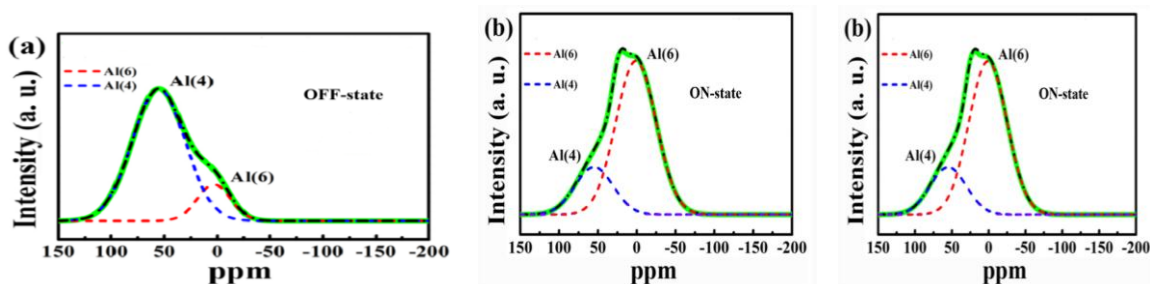


Рис. 1а, б.  $^{27}\text{Al}$  ЯМР спектры образцов элементов памяти, находящихся в «off- state» (а) и «on-state» состояниях (б)

Из *рис. 1* видно, что атомы  $\text{Al}$  претерпевают обратимые тетраэдрическо-октаэдрические перегруппировки во время фазового перехода переключения из «off- state» в «on-state». Известно, что октаэдрическая координация атомов переходных металлов является характерной чертой полиморфных структур с металлическим типом проводимости, наблюдающихся в дихалькогенидах  $\text{MoTe}_2$ ,  $\text{WTe}_2$ ,  $\text{PtTe}_2$ ,  $\text{VTe}_2$  и др. [3]. Мы полагаем также, что наблюдаемые спектры подтверждают существование в «on-state» таких дихалькогенидных кластеров, как  $\text{AlTe}_2$ . Эти метастабильные кластеры образуются в кристаллической фазе (шнуре проводимости) элементов памяти под воздействием сильного внешнего

электрического поля и фиксируются как структурные образования при комнатной температуре индуцированным внутренним полем пленки  $\text{SnTe}$  той же или большей величины, но с противоположно направленным вектором.

### Экспериментальные результаты

Экспериментально исследовано влияние введения модифицирующего элемента, изоморфного с одним из основных компонентов халькогенидного полупроводника, с целью примесного замещения и изменения электрофизических свойств исследуемых материалов. С этой точки зрения перспективной модифицирующей примесью является алюминий  $\text{Al}$ , изоморфный со  $\text{Sb}$  [4, 5]. В связи с этим мы исследовали возможность управления электрофизическими свойствами указанных материалов путем введения различной концентрации модифицирующей примеси  $\text{Al}$  в пленки  $\text{Te}$ .

Первоначально была изготовлена многослойная тонкопленочная структура:  $\text{Al} - \text{Te} (1) - \text{TeO}_2 - \text{Te} (2) - \text{Me}$  (где,  $\text{Me}$  – это  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$  или  $\text{Mo}$ ). Окисел теллура получали напуском воздуха в вакуумную камеру после осаждения первого слоя теллура  $\text{Te} (1)$ . Известно [1], что материал нижнего электрода  $\text{Al}$ , диффундируя в пленки  $\text{Te}$  может модифицировать его электрофизические свойства.

Сразу же после изготовления ВАХ такой структуры была линейна и достаточно высокоомна (с удельным сопротивлением  $\rho = 80,0 \dots 120,0 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ). Через 1,5–2 ч ВАХ превращалась в диодную (прямая ветвь – минус на нижнем электроде). Еще приблизительно через час структура при напряжении  $U_{\text{пор}} = 3,5 - 4,0 \text{ В}$  переходила в низкоомное состояние с участком отрицательного дифференциального сопротивления. Изготовленный тонкопленочный элемент имел следующие характеристики **порогового переключения**: напряжение переключения из высокоомного («OFF-state») в низкоомное состояние («ON-state») составляло  $U_{\text{пор}} = 3,5 \dots 4,0 \text{ В}$ , удерживающее напряжение  $U_{\text{уд}} = 1,1 \dots 1,2 \text{ В}$ , отношение сопротивлений элементов в высокоомном ( $R_{\text{OFF}}$ ) и низкоомном ( $R_{\text{ON}}$ ) состояниях  $R_{\text{OFF}}/R_{\text{ON}} = 10^3 \dots 10^4$ .

Для достижения **эффекта памяти** мы дополнительно напыляли сегнетоэлектрические пленки  $\text{SnTe}$ . Для этих целей была изготовлена и исследована тонкопленочная структура  $\text{Al} - \text{Te} - \text{SnTe} - \text{TeO}_2 - \text{SnTe} - \text{Me}$ , в которой  $\text{Me}$  – это  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cr}$  или  $\text{Mo}$ ). В результате, нами был получен тонкопленочный элемент памяти с рекордно низкими временами переключения  $t_{\text{пер.}} \leq 1 \text{ мкс}$  и достаточно высоким временем хранения записанной информации  $t_{\text{хр.}} \geq 15 \text{ лет}$ .

Из ЯМР спектров, приведенных на *рис. 1a, b* видно, что атомы  $\text{Al}$  претерпевают обратимые тетраэдрическо-октаэдрические перегруппировки во время фазового перехода (переключения из «OFF- state» в «ON-state»). Известно [3], что октаэдрическая координация атомов переходных металлов является характерной чертой полиморфных структур с металлическим типом проводимости, наблюдающихся в дихалькогенидах  $\text{MoTe}_2, \text{WTe}_2, \text{PtTe}_2, \text{VTe}_2$  и др. Мы также полагаем, что наблюдаемые спектры подтверждают существование в «ON-state» таких дихалькогенидных кластеров, как  $\text{AlTe}_2$ . Эти метастабильные кластеры образуются в кристаллической фазе (шнуре проводимости) элементов памяти под воздействием сильного внешнего электрического поля ( $E > 10^6 \text{ В/см}$ ) и фиксируются как структурные образования при комнатной температуре индуцированным внутренним полем в сегнетоэлектрической пленке  $\text{SnTe}$  той же или большей величины, но с противоположно направленным вектором.

### Заключение

#### Основные выводы

Эффект **переключения** связан с образованием в тонкопленочных халькогенидных полупроводниках высокопроводящих метастабильных дихалькогенидных кластеров с метавалентными связями (шнур проводимости).

Эффект **памяти** обусловлен индуцированием поляризационной фазы в окружающем шнур проводимости халькогенидном материале. Наведенная внутренняя поляризация удерживает шнур проводимости при отсутствии внешнего напряжения (эффект памяти).

### **Библиография**

1. Колосницын Б.С., Троян Е.Ф. Эффекты памяти и переключения в тонкопленочных неупорядоченных халькогенидных полупроводниках // Доклады БГУИР. 2017. № 2 (104). С. 25–30.
2. Квятковский О.Е., Максимов Е.Г. Микроскопическая теория динамики решетки. Природа сегнетоэлектрической неустойчивости в кристаллах // УФН. 1998. Т. 154. Вып. 1. С. 3–48.
3. Saif Siddique et al. Emerging two-dimensional tellurides, 2021. Elsevier Ltd. 247 p.
4. Pumlianmunga D., Ramesh K. Electrical switching in Sb doped AlTe glasses // Journal of Physical and Chemistry of Solids. 2017. V. 2. P. 17–21.
5. Asokan S. Electrical Switching and Other Properties of Chalcogenide Glasses // Journal of the Indian Institute of Science. 2011. V. 91. N 2. P. 11–14.

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ БИНАРНЫХ СИСТЕМ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Калажоков З.Х.<sup>\*</sup>, Кереева М.А., Гогия А.Р., Калажоков Х.Х.

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

<sup>\*</sup>z-kalazh@yandex.ru

*В работе приведены результаты расчетов поверхностных свойств сплавов бинарных металлических систем щелочных металлов. Для твердых растворов расчеты проводились с использованием уравнения, связывающего поверхностное натяжение (ПН,  $\sigma(x)$ ) с работой выхода электрона (РВЭ,  $\phi(x)$ ), где  $\sigma(x)$  и  $\phi(x)$  монотонные функции изотерм ПН и РВЭ. Показано, что  $\sigma(x)$  и  $\phi(x)$  описывают эксперимент во всей области составов с высокой точностью. При этом важными параметрами, определяемыми из обработки экспериментальных данных, являются  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  и  $F$  – постоянные для рассматриваемой бинарной системы А-В. Оказалось, что на предельную поверхностную активность по Ребиндеру существенно влияет произведение  $\alpha_0(F-1)$  или  $\beta_0(F-1)$  в случае неидеальных систем, а в случае идеальных систем эти произведения очень малы. Таким образом, эти произведения определяют степень неидеальности бинарной системы. Анализ построенных кривых изотерм ПН и РВЭ, адсорбций и поверхностных концентраций показывает их схожесть в жидком и твердом состояниях. Этому неожиданному результату дано качественное объяснение.*

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

## SURFACE PROPERTIES OF BINARY ALLOYS ALKALI METAL SYSTEMS

Kalazhokov Z.Kh., Kerefova M.A., Gogia A.R., Kalazhokov Kh.Kh.

*Kabardino-Balkarian State University*

*The paper presents the results of calculations of the surface properties of alloys of binary metal systems of alkali metals. For solid solutions, calculations were carried out using an equation relating surface tension (ST,  $\sigma(x)$ ) with the electron work function (EWF,  $\phi(x)$ ), where  $\sigma(x)$  and  $\phi(x)$  are monotonic functions of the ST and EW isotherms. It is shown that  $\sigma(x)$  and  $\phi(x)$  describe the experiment in the entire range of compositions with high accuracy. In this case, the important parameters determined from the processing of experimental data are  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  and  $F$  – constants for the binary system A-B under consideration. It turned out that the product  $\alpha_0(F-1)$  or  $\beta_0(F-1)$  in the case of non-ideal systems makes a significant contribution to the limiting surface activity according to Rehbinder, and in the case of ideal systems these products are very small. Thus, these products determine the degree of nonideality of the binary system. An analysis of the plotted curves of the ST and EW isotherms, adsorptions and surface concentrations shows their similarity in the liquid and solid states. A qualitative explanation is given for this unexpected result.*

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



## Введение

Изучением поверхностных свойств металлических расплавов исследователи занимаются давно [1–3]. Соответствующая методика для обработки экспериментальных данных жидких растворов разработана на основе термодинамики Гиббса [4] и используется довольно успешно. Однако трудности возникают при изучении поверхностных свойств растворов, находящихся в твердом состоянии. Разработка подобной методики при изучении поверхностных свойств растворов, находящихся в твердом состоянии, была невозможной из-за отсутствия надежного и достаточно точного способа определения поверхностного натяжения (ПН) [5]. С введением в исследовательскую практику уравнения изотермы работы выхода электрона (РВЭ) [6, 7] появилась надежда на получение поверхностных свойств сплавов в твердом состоянии. В настоящем сообщении рассмотрим решение данного вопроса.

### 1. Методики расчетов поверхностных характеристик бинарных металлических систем

Поверхностные свойства сплавов бинарных систем можно определить двумя способами:

1. Измеряя или построив изотерму ПН бинарной системы и, обработав полученную экспериментальную изотерму ПН по традиционной методике на основе термодинамики Гиббса [4].

2. Построив изотерму РВЭ бинарной системы [6, 7] и, определив с использованием этой изотермы параметры системы, необходимые для расчетов поверхностных свойств изучаемой системы.

Заметим, что первый способ позволит определить характеристики поверхности в приближении идеального раствора в жидком состоянии, а второй – в приближении реального раствора как в жидком, так и в твердом состоянии.

Второй способ можно реализовать двумя путями:

1. Расчет изотермы ПН бинарной системы с использованием уравнения связи РВЭ и ПН [8];

2. Расчет изотермы РВЭ бинарной системы и определение ее параметров  $\alpha_0$  и  $F$  из данных опытов.

Таким образом, важными параметрами поверхности, определяемыми в экспериментах при изучении поверхностных свойств расплавов, являются поверхностное натяжение (ПН,  $\sigma$ ) и работа выхода электрона (РВЭ,  $\phi$ ). Практика показывает [9], что величина РВЭ меняется по тому же закону, что и ПН (рис. 1).

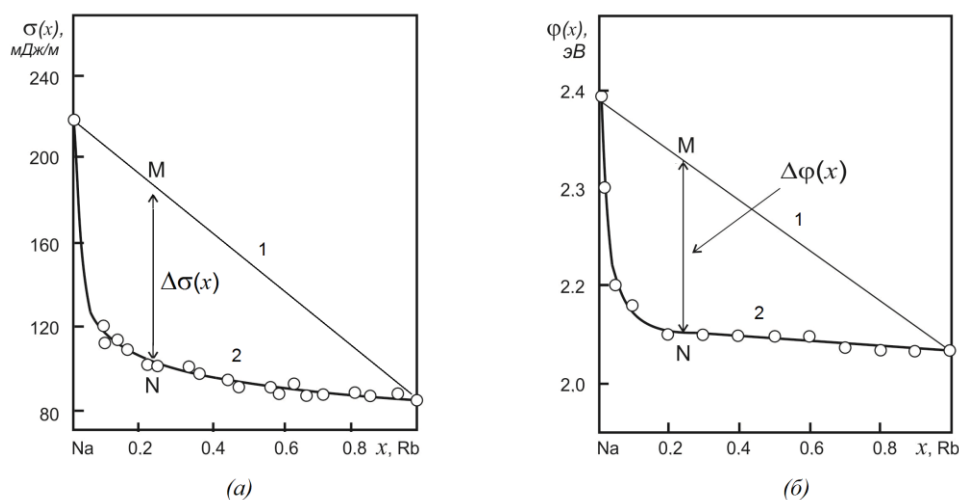


Рис. 1. Экспериментальные изотермы поверхностного натяжения (при  $T=373$  K) [10] и РВЭ (при  $T=300$  K) системы Na-Rb [11]

Следует отметить, что в отличие от ПН, РВЭ можно измерить как в жидком, так и в твердом состоянии, что и позволит нам получить поверхностные свойства растворов в твердом состоянии.

При этом, измеряя РВЭ для сплавов в твердом состоянии, можем получить такую же богатую информацию о поверхности, что и при измерении ПН и обработке результатов экспериментов на основе хорошо разработанной методики Гиббса [4]. Рассмотрим кратко эти методики.



## 2. Расчет поверхностных характеристик бинарных систем щелочных металлов

**а) Расчет изотерм поверхностного натяжения жидких растворов бинарных систем.** Для расчетов поверхностных свойств бинарных сплавов в [12] было предложено уравнение

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

которое описывает изотерму ПН жидких бинарных растворов достаточно точно. Здесь  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  – ПН чистых металлов,  $\beta_0$  и  $F$  – постоянные параметры уравнения (1).

На рис. 1а и 2 в качестве примеров приведены результаты расчетов изотерм ПН  $\sigma(x)$ , полученные в [11].

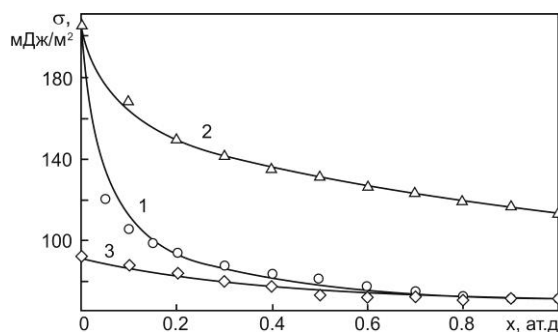


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения бинарных систем (расчет по (1)): 1-Na-Cs, 2-Na-K, 3-Rb-Cs при температуре 373 К

Из приведенных примеров видно, что уравнение (1) описывает экспериментальную изотерму ПН с достаточной точностью во всей области составов, независимо от степени идеальности бинарной системы А-В.

Предлагаемая в настоящей работе методика расчетов поверхностных свойств сплавов бинарных систем основана на уравнении, полученном в [6, 7] для аналитического описания концентрационной зависимости РВЭ

$$\varphi(x) = \varphi_A(1-x) + \varphi_B x + \alpha_0 \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (2)$$

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

**б) Расчет адсорбции компонентов жидких растворов бинарных систем.** При этом адсорбции компонентов растворов определяют с использованием известного выражения [1-3]

$$\Gamma_B^N(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left( \frac{\partial \sigma(x)}{\partial x} \right)_{P,T}. \quad (3)$$

Уравнения (3) позволяет вычислить адсорбции компонентов достаточно точно, но, к сожалению, для растворов в жидком состоянии и в приближении идеального раствора.

Для вычисления адсорбции нами использовано выражение, которое получено из (1) и (3) [12]:

$$\Gamma_i^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \left[ \frac{\beta_0(F-1)[1-2x-(F-1)x^2]}{[1+(F-1)x]^2} - (\sigma_A - \sigma_B) \right]. \quad (4)$$

**в) Расчет адсорбции компонентов твердых растворов бинарных систем.** Для описания поверхностных свойств растворов в твердом состоянии необходимо иметь экспериментальную изотерму ПН –  $\sigma(x)$  для бинарной системы А-В. К сожалению, в настоящее время нет ни надежных экспериментальных способов для определения изотерм ПН растворов, ни достаточно точных теоретических выражений для расчетов изотерм ПН –  $\sigma(x)$ , позволяющих определить изотерму ПН растворов в твердом состоянии, работающих во всей области концентрации, независимо от степени идеальности рассматриваемой системы.

Для выхода из этого положения в [13] было рекомендовано определить изотерму ПН для твердого состояния с использованием уравнения связи, между ПН и РВЭ [14], которое позволяет вычислить изотерму ПН в твердом состоянии раствора [14] с использованием экспериментальных данных по РВЭ сплавов

$$\sigma(x) = \sigma_A - \gamma(\varphi(x) - \varphi_A), \quad (5)$$

где

$$\gamma = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{\varphi_A - \varphi_B}, \quad (6)$$

а  $\varphi(x)$  определено уравнением (2).

Тогда для бинарных систем адсорбцию в приближении идеальных растворов можно определить с использованием данных РВЭ по выражению [14], полученному из (2) и (5)

$$\Gamma_i^{(N)}(x) = -\frac{(1-x)x}{RT} \gamma \left[ \frac{\alpha_0 (F-1) [1-2x-(F-1)x^2]}{[1+(F-1)x]^2} - (\varphi_A - \varphi_B) \right], \quad (7)$$

где  $\alpha_0$  и  $F$  – постоянные для данной бинарной системы А-В параметры уравнения [7]. К сожалению, формулы (4) и (7) позволяют определить адсорбцию в приближении идеальных растворов [1–3].

### 2) Расчет адсорбции компонентов бинарного сплава в приближении реального раствора

Адсорбцию определим в N-варианте по Гуггенгейму-Адаму

$$\Gamma_B^N(x) = \frac{x^\sigma - x}{\omega_m(x)}, \quad (8)$$

где

$$\omega_m(x) = \omega_A(1-x) + \omega_B x \quad (9)$$

– мольная площадь бинарного раствора состава  $x$ . Здесь  $\omega_A$  и  $\omega_B$  – мольные площади компонентов рассматриваемой бинарной системы А-В.

$$\omega_m(x) = \frac{k}{n} (N_0)^{1/3} (V_m(x))^{2/3}, \quad (10)$$

$k$  – коэффициент упаковки,  $n$  – число устойчивых монослоев поверхности раствора,  $N_0$  – число Авогадро,  $V_m(x)$  – определяемый из опыта мольный объем раствора.

Величину избыточной концентрации второго компонента определим по В.К. Семенченко [1]

$$x^\sigma - x = \frac{(F-1)(1-x)x}{1+(F-1)x}, \quad (11)$$

где  $F$  – константа адсорбционного равновесия [1], которая определяется по методике [15] из данных экспериментов.

Таким образом, определение адсорбции компонента раствора сводится к определению параметров  $F$  и  $V_m(x)$ .

Имея аналитическую изотерму  $\sigma(x)$ , адсорбцию можно вычислить по (2), что нас избавляет от графического и недостаточно точного вычисления  $(\partial\sigma(x)/\partial x)_{P,T}$ . Используя (1) и (2) были вычислены адсорбции компонентов бинарных растворов щелочных металлов [16].

Из анализа данных рис. 3 видно, что максимальная разница между кривыми 1 и 2 больше для систем Na–Cs и Na–K, чем для системы Rb–Cs. Это говорит о неидеальности системы Na–Cs, по сравнению с системой Na–K или Rb–Cs.

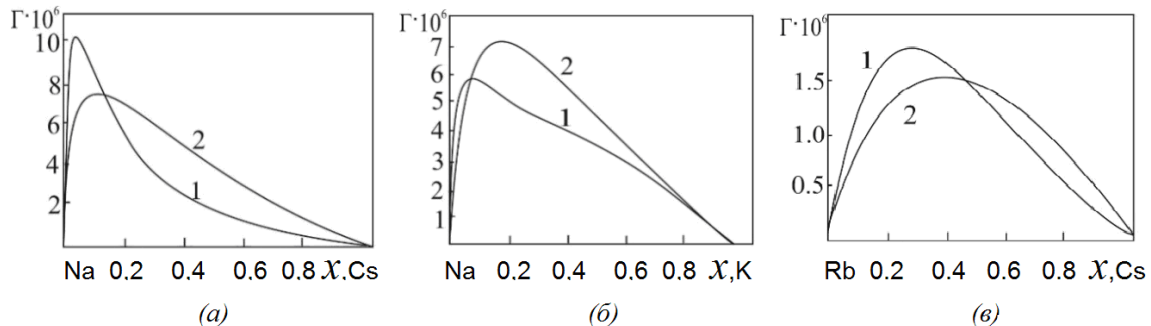


Рис. 3. Зависимость адсорбции ( $\Gamma$ ) второго компонента В от состава раствора бинарных систем А-В: Na–Cs (а), Na–K (б), Rb–Cs (в): 1 – по (4); 2 – по (8) при  $T=373$  К

**д) Расчет поверхностного состава бинарного раствора**

Содержание второго компонента в поверхностном слое бинарного сплава определим по формуле [1]

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

Итак, наличие параметра  $\alpha_0$  и  $F$  позволит нам вычислить изотермы РВЭ, адсорбций и поверхностных концентраций компонентов раствора любого состава в твердом состоянии. Ниже приводятся результаты наших расчетов параметров  $\alpha_0$  и  $F$ .

**3. Входные данные для расчетов поверхностных характеристик бинарных систем Na–Cs, Na–Rb, K–Cs, Na–K, Rb–Cs, K–Rb, Li–Na.**

В табл. 1 и 2 приведены входные данные и результаты наших расчетов параметров  $\beta_0$ ,  $\alpha_0$ ,  $F$ , а также значения ПН ( $\sigma$ ) и РВЭ ( $\varphi$ ) чистых металлов, и другие, необходимые для расчетов поверхностных характеристик бинарных систем щелочных металлов.

Обработав результаты измерений РВЭ в зависимости от состава по методике [9], получим значения  $\alpha_0$  и  $F$  для каждой системы А-В (см. табл. 1). Подставляя их в уравнение (2), будем иметь выражение для расчета РВЭ для сплава любого состава рассматриваемой бинарной системы.

*Таблица 1*

Значения некоторых параметров уравнения (1) для расплавов в жидком состоянии (Т=375 К)

| Система | $\sigma_A$ | $\sigma_B$ | $\beta_0$ | $F_{\sigma}$ | $r_d/r_b$ | $\beta_0(F_{\sigma}-1)$ | $\sigma_A-\sigma_B$ | $G_0^{\sigma}$ |
|---------|------------|------------|-----------|--------------|-----------|-------------------------|---------------------|----------------|
| Na-Cs   | 205        | 71,4       | -125,0    | 27,7         | 1,82      | 3,33                    | 0,13                | 3,47           |
| Na-Rb   | 205        | 94         | -108,1    | 27,5         | 1,65      | 2,86                    | 0,11                | 2,97           |
| K-Cs    | 113,9      | 71,4       | -34,7     | 25           | 1,21      | 0,83                    | 0,042               | 0,87           |
| Na-K    | 205        | 113,6      | -76,9     | 9,7          | 1,50      | 0,67                    | 0,091               | 0,76           |
| Rb-Cs   | 94         | 71,4       | -32,3     | 2,6          | 1,10      | 0,05                    | 0,022               | 0,07           |
| K-Rb    | 113,6      | 94         | -8,5      | 4,2          | 1,10      | 0,03                    | 0,019               | 0,05           |
| Li-Na   | 405        | 205        | —         | —            | 1,21      | —                       | 0,2                 | —              |

*Таблица 2*

Результаты расчетов  $\alpha_0$ ,  $F$  и значения  $\varphi_A$ ,  $\varphi_B$  и  $V_{mi}(x)$  для бинарных систем щелочных металлов в твердом состоянии (Т=300 К)

| Система | $\varphi_A$ | $\varphi_B$ | $V_A \cdot 10^6$ | $V_B \cdot 10^6$ | $\alpha_0$ | $F$  | $\gamma \alpha_0 (F_{\varphi}-1)$ | $\Delta \varphi \times \gamma$ | $G_0^{\varphi}$ |
|---------|-------------|-------------|------------------|------------------|------------|------|-----------------------------------|--------------------------------|-----------------|
| Na–Cs   | 2,42        | 2,02        | 24,74            | 73,75            | -0,48      | 58,7 | 9,2                               | 0,13                           | 9,33            |
| Na–Rb   | 2,38        | 2,13        | 24,84            | 58,49            | -0,24      | 35,9 | 3,7                               | 0,11                           | 3,81            |
| K–Cs    | 2,25        | 1,97        | 47,71            | 73,74            | -0,29      | 18,5 | 0,8                               | 0,04                           | 0,84            |
| Na–K    | 2,33        | 2,23        | 24,84            | 47,72            | -0,15      | 6,2  | 0,7                               | 0,09                           | 0,79            |
| Rb–Cs   | 2,17        | 1,96        | 58,43            | 73,45            | -0,32      | 1,6  | 0,02                              | 0,02                           | 0,04            |
| K–Rb    | 2,27        | 2,18        | 47,79            | 58,43            | -0,1       | 1,3  | 0,06                              | 0,019                          | 0,079           |
| Li–Na*  | 2,64        | 2,35        | 15,8             | 24,84            | -0,31      | 19,7 | 0,4                               | 0,2                            | 0,60            |

\*Данные для системы Li-Na взяты из [17]

Далее рассмотрим конкретные примеры расчетов изотерм РВЭ, адсорбций и поверхностных концентраций компонентов раствора.

Из сравнения экспериментальных изотерм РВЭ (точки) с расчетными данными (сплошные линии) мы видим вполне удовлетворительное согласие. Тогда мы можем использовать их для расчетов других характеристик поверхности раствора –  $\Gamma_B^N(x)$  и  $x^{\omega}$  (рис. 4).

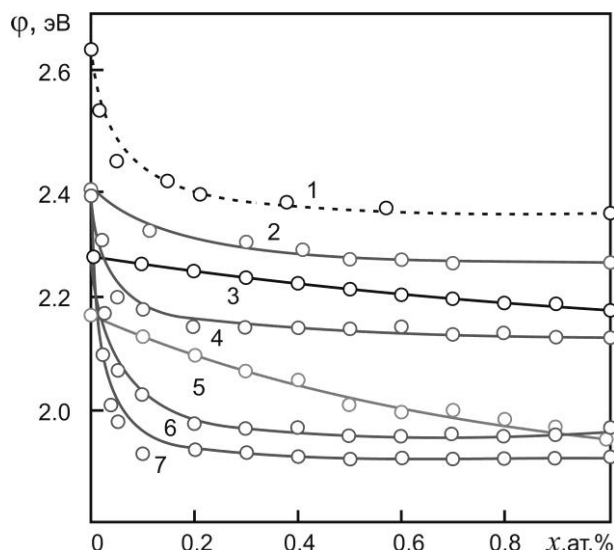


Рис. 4. Изотермы работы выхода электрона бинарных систем при  $T=300\text{K}$ :  
1 – Li–Na, 2 – Na–K, 3 – K–Rb, 4 – Na–Rb, 5 – Rb–Cs, 6 – K–Cs, 7 – Na–Cs

**а) Результаты расчетов адсорбций и поверхностных концентраций в бинарных системах щелочных металлов**

Получив необходимые данные, нами проведены расчеты адсорбций по (8) и поверхностных концентраций компонентов бинарных сплавов щелочных металлов по известной формуле (12) при  $T=300\text{ K}$ . На рис. 5 (а) и (б) приведены результаты расчетов адсорбции и поверхностных концентраций компонентов сплавов бинарных систем щелочных металлов.

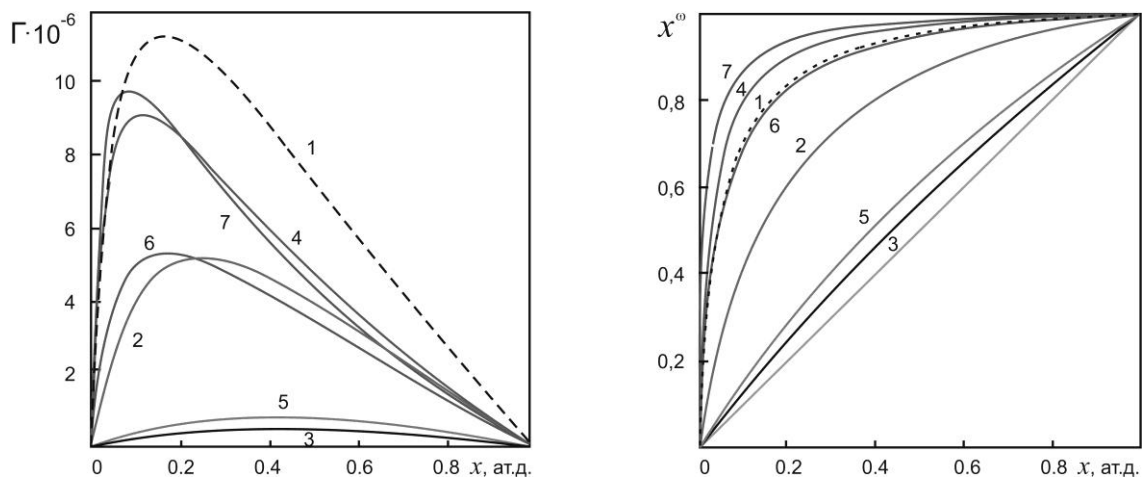


Рис. 5. Результаты расчетов адсорбции ( $\Gamma$ ) – (а) и поверхностных концентраций ( $x^s$ ) – (б) компонентов бинарных систем щелочных металлов (при 300 K):  
1 – Li–Na, 2 – Na–K, 3 – K–Rb, 4 – Na–Rb, 5 – Rb–Cs, 6 – K–Cs, 7 – Na–Cs

Из рис. 5 (а) видим, что бинарные системы разделяются четко на три группы по степени идеальности: 1-идеальные (K–Rb, Rb–Cs), 2-средние по степени идеальности (Na–K, K–Rb) и 3-сугубо неидеальные (Li–Na, Na–Cs, Na–Rb). Такая же картина получается и из рис. 5 (б).

Заметим интересный результат, который следует из сравнений изотерм ПН (рис. 2, при 375 K) и РВЭ (рис. 4, при 300 K). Такую же картину видим и при сравнении изотерм адсорбции (рис. 5, при 300 K). Эти изотермы имеют почти одинаковый вид. Это неожиданный результат, так как в сплавах в твердом состоянии (при 300 K) подвижности атомов ограничены (меньше), по сравнению с подвижно-

стью атомов при 375 К в жидком состоянии. А эксперименты показывают примерное совпадение изотерм. Такой результат, по-видимому, связан с тем, что:

1) сплав определенной массы охлаждать моментально невозможно. Процесс адсорбции по времени продолжается довольно долго. За это время в системе может произойти перераспределение частиц полностью;

2) толщина поверхностного слоя, в котором происходит распределение компонентов, очень небольшая. А содержание ПА компонента в таком слое, в случае полного перераспределения компонентов, достаточно для изменения свойств поверхности практически как в жидкости.

**б) Оценка величины поверхностной активности по Ребиндеру**

Коэффициент поверхностной активности по Ребиндеру определяется как

$$G_0 = -\lim_{x \rightarrow 0} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_{p,T} . \quad (13)$$

Тогда, определив  $G_0$  через изотермы ПН  $\sigma(x)$  и РВЭ  $\varphi(x)$ , (1) и (7) будем иметь

$$G^\sigma = -\beta(F-1) - (\sigma_A - \sigma_B) \quad (14)$$

– для жидких бинарных расплавов  
и

$$G_0 = -\gamma(\alpha_0(F-1) - (\varphi_A - \varphi_B)) \quad (15)$$

для растворов в твердом состоянии.

Подставляя значения  $\gamma$ ,  $\alpha_0$ ,  $F$ ,  $\varphi_A$  и  $\varphi_B$  в (14) и (15), получим значения:

$\beta_0(F-1)$  и  $\gamma\alpha_0(F-1)$  см. данные табл. 1 и 2.

Заметим, что эти вклады в  $G_0$  значительны для систем неидеальных и практически нулевые для идеальных систем.

**Выводы**

1. Показана возможность построения изотерм ПН, адсорбции и поверхностных концентраций в твердом состоянии сплавов с использованием экспериментальных данных по РВЭ.

2. Адсорбция натрия в системе Li-Na в твердом состоянии значительно больше адсорбции Na в других системах щелочных металлов в жидком состоянии;

3. Уравнение изотермы РВЭ описывает экспериментальные изотермы щелочных металлов вполне удовлетворительно. При этом измеряемое значение РВЭ является усредненным по поверхностям выходящим на поверхность поликристалла граням микрокристалликов.

4. Показана возможность построения изотерм ПН, адсорбции  $\Gamma_B^N(x)$  и поверхностных концентраций  $X_i^\sigma$  в твердом состоянии сплавов с использованием экспериментальных данных по РВЭ.

5. Установленное при изучении изотерм ПН щелочных металлов утверждение о том, что бинарные системы Na-Cs, Na-Rb далеки от идеальности, системы Na-K, K-Cs можно отнести к средним по идеальности, а системы Rb-Cs, K-Rb – к идеальным подтверждается полностью по данным измерений РВЭ.

6. Адсорбции цезия и натрия в системах Na-Cs и Li-Na в твердых растворах значительно больше адсорбции цезия и натрия в других системах щелочных металлов в жидком состоянии.

7. Вклады  $\beta_0(F-1)$  и  $\gamma\alpha_0(F-1)$  в предельную поверхностную активность поверхностно-активных компонентов бинарных систем значительны для систем неидеальных, а для систем идеальных почти нулевые. Для систем средних по идеальности эти вклады средние;

8. Таким образом, измерение РВЭ и расчет других параметров поверхности на основе термодинамики Гиббса может стать одним из способов изучения поверхностных свойств сплавов в твердом состоянии.

**Исследование выполнено при финансовой поддержке Внутреннего гранта КБГУ**

### Библиография

1. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1957. 491 с.
2. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Металлургия, 1994. 440 с.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
4. Гиббс Дж.В. Термодинамические работы. М.-Л.: 1950. 492 с.
5. Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Шебзухова И.Г., Кумыков В.К., Алчагиров Б.Б. Поверхностные энергия и натяжение металлов и двойных металлических сплавов в твердом состоянии // Тр. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. 2018. № 8. С. 5–12.
6. Зихова К.В., Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х. Расчет концентрационной зависимости работы выхода электрона бинарных сплавов // Известия вузов. Сев.-Кав. регион. Серия естественные науки. г. Ростов-на-Дону. 2010. № 6. С. 47–48.
7. Х.Х. Калажоков, Х.Х. Калажоков, Б.С. Карамурзов, Заур.Х. Калажоков, Уравнение изотермы работы выхода электрона бинарных металлических систем // Тр. Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА-18). Ростов-на-Дону-п.Южный. 2015г. С. 302–305.
8. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Кумышева З.А., Карданова З.В., Хоконов Х.Л. К вопросу о связи между поверхностным натяжением и работой выхода электрона бинарных сплавов // Тр. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2013 г. В. 3. С. 97–99.
9. Лазарев В.Б., Семенченко В.К., Малов Ю.И. О связи между поверхностными свойствами расплавов и образующихся из них твердых фаз // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик, 1965. С. 185–189.
10. Алчагиров Б.Б., Лазарев В.Б., Хоконов Х.Б. Работа выхода электронов щелочных металлов и сплавов с их участием // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. ТФЦ. М.: ИВТАН. 1989. Т. 79, № 5. С. 76–146.
11. Алчагиров Б.Б. Поверхностное натяжение щелочных металлов и сплавов с их участием // Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТАН, ТФЦ. 1991. № 3/4. 180 с.
12. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Зихова К.В., Калажоков Заур Х., Калажоков Х.Х., Хоконов Х.Б. // Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции бинарных систем р-металлов // ТВТ. 2012. Т. 50, № 6. С. 781–784.
13. Малов Ю.И., Лазарев В.Б. О линейной зависимости между работой выхода электрона и поверхностным натяжением в двойных и тройных металлических растворах // Физическая химия поверхностных явлений в расплавах, 1971. С. 45–47.
14. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Кумышева З.А., Карданова З.В. Хоконов Х.Л. К вопросу о связи между поверхностным натяжением и работой выхода электрона бинарных сплавов // Третий международный междисциплинарный симпозиума «ФПЯ и ФП». Ростов-н/Д: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 17–21 сент. 2013 г. Вып. 3. С. 97–99.
15. Калажоков З.Х., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х., Карамурзов Б.С., Хоконов Х.Б. Уравнение изотермы поверхностного натяжения бинарных сплавов металлических систем // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 21. С. 104–107.
16. Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Барагунова З.В., Калажоков Х.Х., Квашин В.А., Реуцкая Н.С., Хоконов М.А. Поверхностные свойства расплавов бинарных систем щелочных металлов // ТВТ. 2019. Т. 57, № 3. С. 377–382.
17. Калажоков З.Х., Калажоков Заур Х., Хацукова Р.И., Шериева Э.Х., Калажоков Х.Х. Расчет изотерм поверхностного натяжения, адсорбции и поверхностных концентраций компонентов сплавов системы литий-натрий в твердом состоянии // Межвузовский сборник научных трудов: Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, 2014. В. 6. С.135–140.

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИХ  
ЦЕНТРОВ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ  
ОКСИДНЫХ КАЛИЙ-ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ**

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

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

**\*vegros@rambler.ru**

*Рассмотрены электронные механизмы лежащие в основе физики электрохромного эффекта (ЭХЭ) на примере аморфной тонкой пленки оксидной калий-вольфрамовой бронзы, вкратце изложена технология получения такой пленки.*

*Были проведены электрохимические и электрооптические исследования полученных вакуумной конденсацией пленок. Были сняты потенциодинамические вольтамперные и светопропускные характеристики, изменение скорости окраски в потенциостатическом режиме при различных потенциалах, изменение скорости окраски в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока, изменение скорости окраски в потенциодинамическом режиме. Функциональные свойства неупорядоченных тонких пленок сложных оксидов вольфрама, обуславливающие их применение в тех или иных опто-электронных устройствах, с одной стороны, определяются физическими свойствами конденсированных твердотельных систем, но с другой стороны, именно исследование функциональных свойств в совокупности с физическими позволяет строить атомно-структурные модели материала в том или ином устройстве.*

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

**FUNCTIONAL PROPERTIES OF ELECTRONIC-OPTICAL CENTERS IN  
DISORDERED THIN FILMS OF POTASSIUM-TUNGSTEN OXIDE BRONZES**

**Bagov A.M., Musukov R.A., Khubolov B.M., Zhaboev Zh.Zh.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*The electronic mechanisms underlying the physics of the electrochromic effect (ECE) are considered using the example of an amorphous thin film of oxide potassium-tungsten bronze, and the technology for obtaining such a film is briefly described.*

*Electrochemical and electrooptical investigations of the films obtained by vacuum condensation were carried out. The potentiodynamic current-voltage and light transmission characteristics, the change in the color rate in the potentiostatic mode at different potentials, the change in the color rate in the galvanostatic mode at different current densities, and the change in the color rate in the potentiodynamic mode were recorded. The functional properties of disordered thin films of complex tungsten oxides, which determine their use in certain optoelectronic devices, on the one hand, are determined by the physical properties of condensed solid-state systems, but, on the other hand, it is the study of functional properties in combination with physical properties that makes it possible to build atomic-structural models of the material in one device or another.*

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

Среди оптоэлектронных устройств для современной техники необходимы такие, которые модулировали бы световой поток под действием электрического тока. На основе таких устройств возможно создание экономичных индикаторов, дисплеев, автоматических диафрагм, светоклапанов и их разновидностей, обладающих высокими техническими и эстетическими характеристиками. Эти приборы интенсивно разрабатываются на основе электрохромного эффекта, суть которого заключается в изменении оптических свойств некоторых материалов под действием электрического тока и напряжения. Электрохромные материалы (ЭХМ), которым присуще явление электрохромизма, могут быть органической и неорганической природы [1]. Однако, если органические ЭХМ в большинстве своем жидкости, то неорганические – твердые тела, позволяющие создавать тонкопленочные покрытия, являющиеся основой электрохромных устройств (ЭХУ). В качестве неорганических ЭХМ используют обычно оксиды переходных металлов – молибдена, вольфрама, ниобия, ванадия и т. д. [1]. Наибольшее внимание уделено триоксиду вольфрама. Основным объектом изучения являются аморфные пленки триоксида вольфрама, полученные вакуумной конденсацией. Электрохромизм этих пленок изучен хорошо и достаточно полно изложен в [1–3]. В целом эти пленки наиболее полно из всех ЭХМ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ЭХУ. Основным их недостатком является ограниченный срок службы из-за деградации как при хранении, так и при эксплуатации [2].

Для решения проблемы электрохромных приборов есть два варианта. Первый – дальнейшее изучение поведения пленок триоксида вольфрама в композициях с различными ионными проводниками и тыловыми редокс-электродами. Второй вариант – поиск новых электрохромных материалов. В качестве таковых могут быть использованы оксидные бронзы переходных металлов. Электрохромизм оксидной натрий-вольфрамовой бронзы был описан задолго до П. Дебай Бримом еще в 1951 г. Однако, в то время не было уделено должного внимания практической значимости этого явления. Оксидные вольфрамовые бронзы, помимо способности изменять свой цвет при поляризации в жидком электролите, обладают исключительной химической стойкостью к воздействию минеральных растворителей, широкой областью гомогенности по составу, набором различных структур кристаллической решетки, различными типами проводимости. Все это делает оксидные бронзы переходных металлов перспективными для использования их в ЭХУ. Однако, для реального использования их в ЭХУ необходимо решить ряд задач по физике и химии электрохромного процесса, изучению межфазных процессов между слоями различных материалов. Необходимо изучить и освоить методики получения различных слоев с заданными свойствами и т. д.

Оксидные бронзы переходных металлов впервые получены Веллером в 1824 г. [4]. Этот класс соединений относится к нестехиометрическим и представляет собой по определению, данному Озеровым [5] и Коллонгом [6], твердые растворы внедрения в решетку  $WO_3$  атомов одно-, двух- и трехвалентных металлов. В зависимости от количества внедренного металла меняются и их физико-химические свойства: цвет, структура, электропроводность и т. д. Кристаллическая решетка оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ) построена из октаэдров триоксида вольфрама, соединенных между собой различным образом. Между октаэдрами имеются пустоты, куда без искажения решетки может поместиться ион, по размеру равный или меньший, чем ион кислорода. Монокристаллы оксидных вольфрамовых бронз после предварительной анодной обработки обретают электрохромные свойства. При наложении отрицательного напряжения поверхность монокристалла изменяет свою окраску в различные цвета, в зависимости от величины приложенного напряжения. Физическая природа этой особенности была исследована нами методом протонографии и ядерных реакций. Для получения калий-вольфрамовых бронз нами был использован метод электрокристаллизации.

Монокристаллы получали электролизом расплавленных солей вольфрамата калия. Метод электрокристаллизации используется не только при получении оксидных вольфрамовых бронз (ОВБ), но и при исследовании двойных металлических систем при контактном плавлении [7, 8]. В зависимости от того, как соединены октаэдры  $WO_3$  друг с другом и какие формы пустот образуют при этом, получают структуры той или иной кристаллографической симметрии (рис. 1).



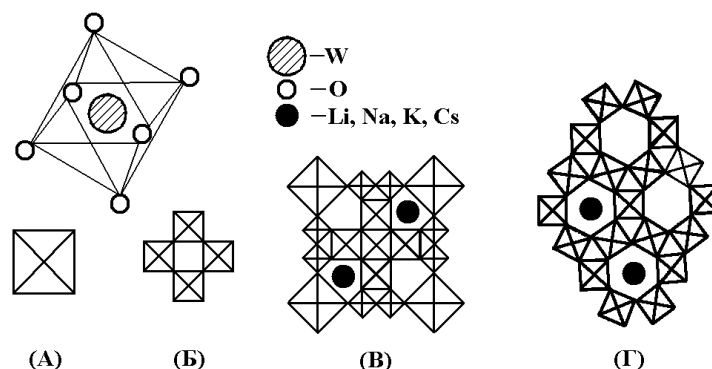


Рис. 1. Типы структур оксидных вольфрамовых бронз: (А) – октаэдр триоксида вольфрама; (Б) – кубическая со структурой перовскита; (В) – тетрагональная; (Г) – гексагональная

В качестве подложек для получения тонких пленок калий-вольфрамовой бронзы нами были использованы полированные диски (диаметром 26,3 или 29,6 мм) из боросиликатного стекла с прозрачным проводящим слоем из смеси оксидов индия и олова. Проводящий слой нанесен реактивным магнетронным распылением пластины из индий-оловянного сплава в смеси аргона и кислорода. Удельное сопротивление прозрачных проводящих пленок составило не менее  $40 \text{ Ом/см}^2$ . Перед напылением проводника стеклянные диски подвергали отмывке от загрязнений сначала моющей жидкостью «Прогресс», далее кипятили в растворах перекиси водорода с аммиаком и перекиси водорода с соляной кислотой. Затем подвергали кипячению в дистиллированной воде. Завершали мойку дисков выдержкой в парах изопропилового спирта.

Тонкие пленки калий-вольфрамовой бронзы получены методом термического дискретного испарения из молибденового испарителя на серийной установке УВН-71-ПЗ. Расстояние между подложками и испарителями – 15 см. Нагреватель подложек – кварцевая лампа. Температура испарителя  $1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ . В зависимости от температуры подложки получены аморфные поликристаллические и поликристаллические с преимущественной ориентацией (0001). Наличие в установке вращающейся карусели дало возможность за одну операцию напыления получать 25 подложек калий-вольфрамовой бронзы. После напыления диски с пленкой бронзы извлекали из оправок карусели, переносили в герметичный контейнер и откачивали из него воздух для хранения образцов в условиях, исключающих воздействие кислорода воздуха. Толщину пленок оценивали с помощью микроинтерферометра МИИ-4.

Для работы использовали пленки, осажденные на стеклянные подложки с температурой  $300^\circ\text{C}$ . Толщина пленок составила  $0,3 \text{ мкм}$ .

Полученные пленки по результатам исследований методами электронной дифракции аморфны – электронограммы дают характерное гало.

Пленки конденсируемые при  $T_{\text{п}} > 400^\circ\text{C}$  по данным рентгенофазового анализа проведенного на установке ДРОН-3 дают (рис. 2) рефлексы указывающие на формирование гексагональной структуры с преимущественной ориентацией (002) перпендикулярно поверхности подложки.

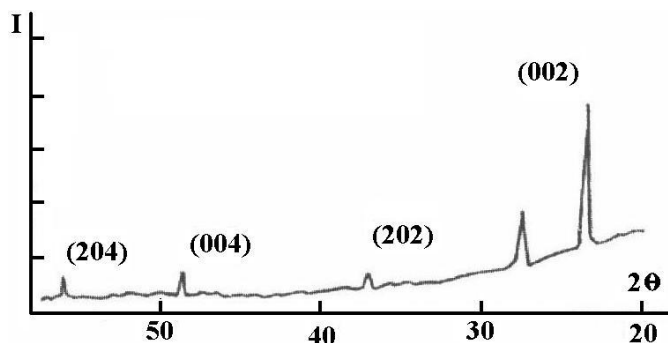


Рис. 2. Диффрактограмма тонкой пленки, полученной испарением оксидной калий-вольфрамовой бронзы  $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$

Электрохимические и электрооптические измерения проводили на стенде, схема которого дана на рис. 3.

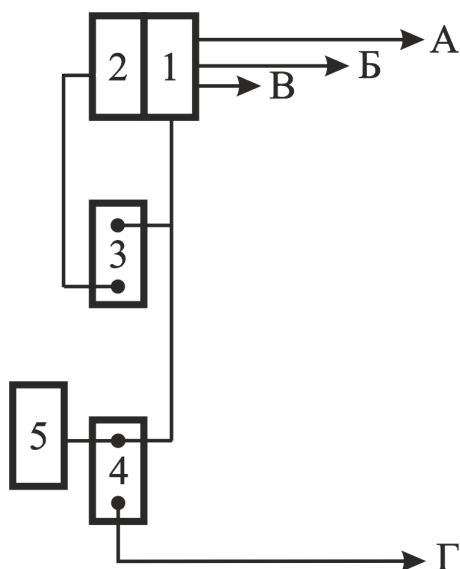


Рис. 3а. Блок – схема установки для проведения электрохимических и электрооптических измерений: 1 – потенциостат П-5848; 2 – кулонометрический анализатор, 3, 4 – двухкоординатные регистрирующие приборы; 5 – генератор Г6-26.

Выводы: А – к вспомогательному электроду, Б – к электроду сравнения, В – контакт к образцу, Г – к фотодиоду

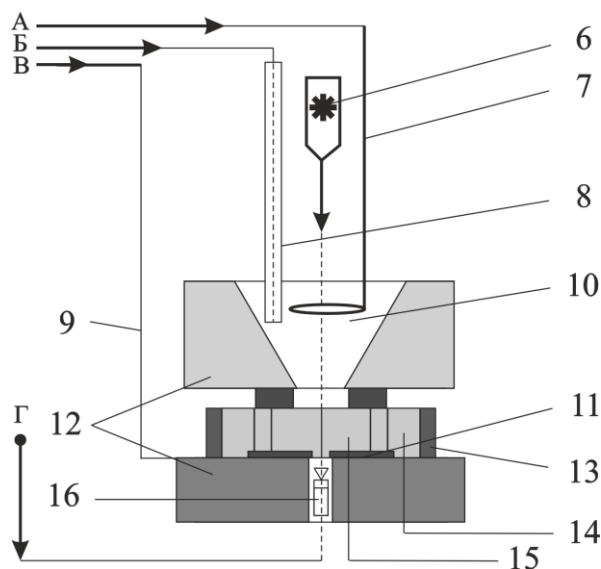


Рис. 3б. Измерительная ячейка:

6 – источник света (лазер); 7 – платиновый вспомогательный электрод; 8 – электрод сравнения; 9 – контакт к монокристаллу; 10 – электролит; 11 – пленка Pt; 12 – фторопластовые резервуар и пластина; 13 – фторопластовый корпус образца; 14 – эпоксидная смола; 15 – тонкая пленка  $K_{0.3}WO_3$ ; 16 – фотодиод. Выводы А, Б, В и Г – те же, что и на рис. 3а

В установке использован потенциостат П-5848. Электрод сравнения применяли хлор-серебряный. В качестве электролита брали 0,1 N раствор серной кислоты. Образец помещали на поверхность пластины с встроенным снизу фотодиодом и прижимали сверху фторопластовым резервуаром, имеющим сквозное отверстие с резиновым кольцом вокруг него. Резиновым уплотнением резервуар прижимали к образцу, предварительно поместив между ними контактный проводник к прозрачному проводящему слою. Внутренний диаметр резинового уплотнения 5,5 мм. Жидкий электролит наливали в резервуар. Туда же помещали электрод сравнения и вспомогательный электрод.

Луч лазера  $\lambda=633$  нм проходит через слой электролиза, пленку калий-вольфрамовой бронзы, стеклянную подложку и попадает на входное окно фотодиода, который подключен к двухкоординатному самописцу. Самописец предварительно прокалиброван на коэффициент пропускания  $T(\%)$  относительно стеклянной подложки с проводящим слоем. Второй самописец подключен к потенциостату. В зависимости от поставленной задачи к самописцам может подключаться генератор Г6-26 для обеспечения горизонтальной развертки.

Потенциодинамические кривые пленки калий-вольфрамовой бронзы даны на рис. 4А, из которого видно, что на катодных ветвях имеется волна. Анодные кривые, соответствующие обесцвечиванию, перед пиком также имеют по волне. Это указывает на двухстадийность процессов внедрения носителей заряда из ИТО и инъекции дырок с поверхностных состояний на границе оксид–электролит. Поскольку величины пиков токов пропорциональны скорости развертки, то к анализу протекающих процессов могут быть применены выводы теории тонкослойных методик в электрохимии.

Параллельно с вольтамперными характеристиками измеряли светопропускание пленки калий-вольфрамовой бронзы. Данные представлены на рис. 4Б. Увеличение степени окраски при уменьшении скорости развертки связано с увеличением количества носителей заряда, локализуемых на центрах окраски. Как и пики токов на потенциодинамических кривых, величины коэффициента пропускания пропорциональны величине скорости развертки.

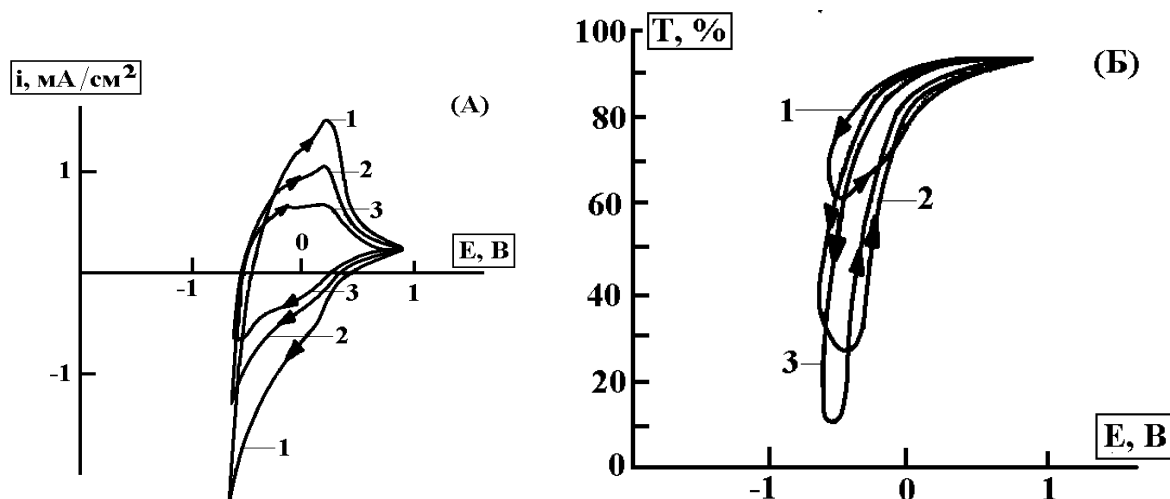


Рис. 4. Потенциодинамические вольтамперные (А) и светопропускные (Б) характеристики тонкой пленки оксидной калий-вольфрамовой бронзы: 1 – 80 мВ/с, 2 – 40 мВ/с, 3 – 20 мВ/с

Результаты измерения скорости изменения окраски в потенциостатическом режиме даны на рис. 5А. Здесь же приведены соответствующие изменения тока на электроде (пленка бронзы). Здесь же приведена расшифровка спада тока поляризации во времени что позволяет сделать заключение о нестационарности процессов окрашивания–обесцвечивание. Кривые измерения скорости изменения окраски (рис. 5Б) несимметричны. Видно, что обесцвечивание в режиме постоянного потенциала происходит быстрее в среднем в 1,2 раза.

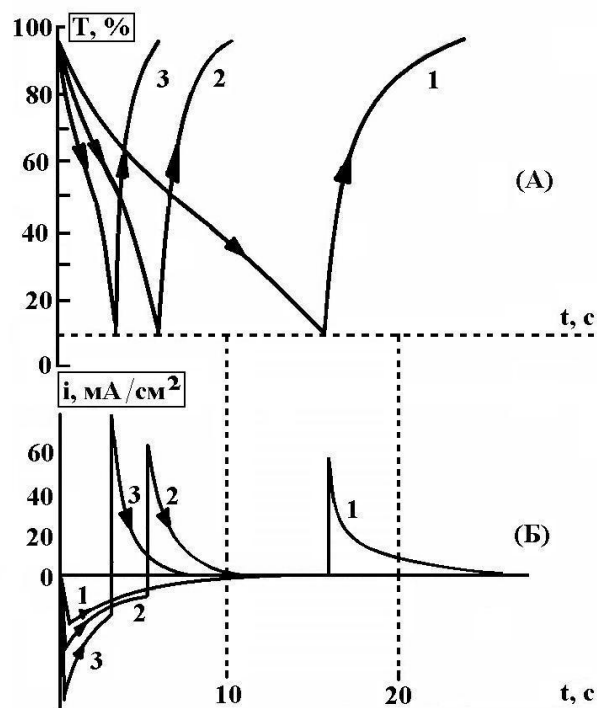
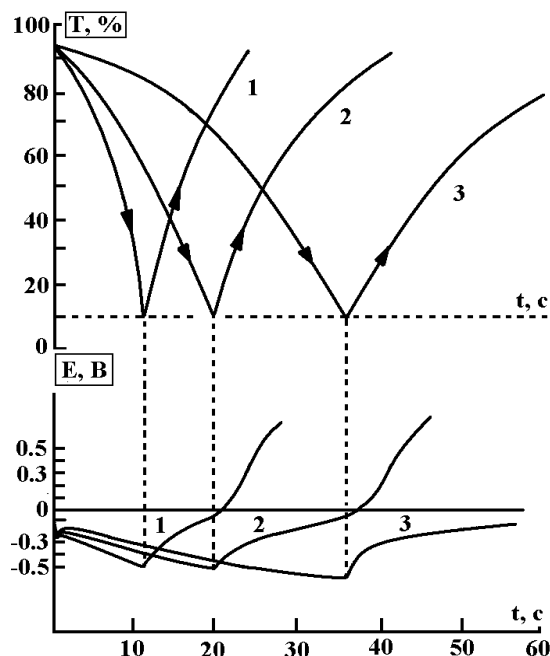


Рис. 5. Изменение скорости окраски до  $T=10\%$  в потенциостатическом режиме (А) при потенциалах: 1 – 0,4 В, 2 – 0,5 В, 3 – 0,6 В и соответствующее этому процессу изменение тока на электроде (тонкая пленка оксидной калий-вольфрамовой бронзы)

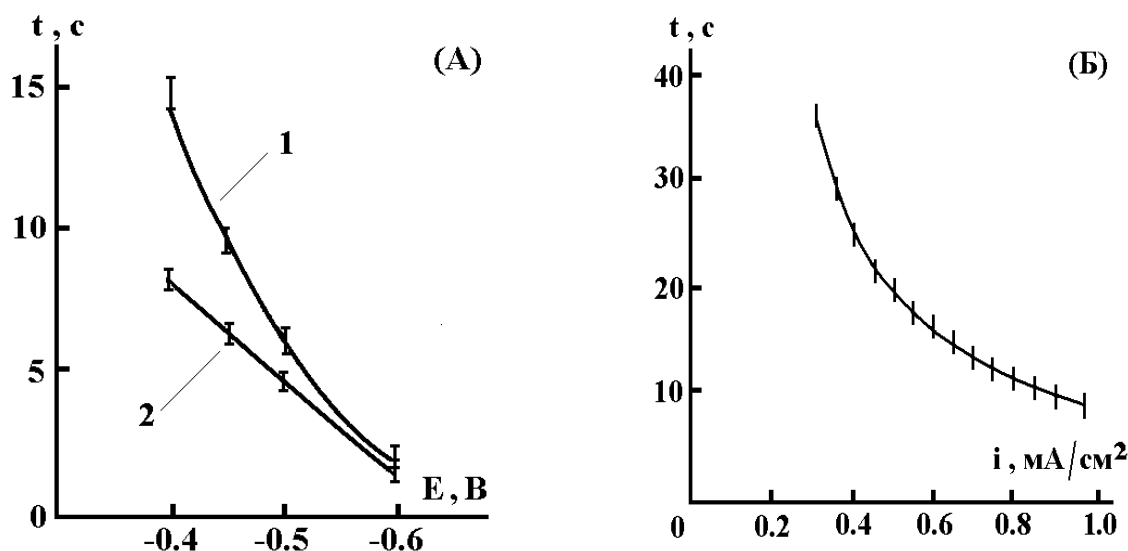
Измерения скорости окраски пленки калий-вольфрамовой бронзы проведены также в гальваностатическом режиме. Результаты представлены на рис. 6. Видно, что кривые скорости окрашивания–

обесцвечивания, в отличие от потенциостатических кривых, симметричны и равны. Обобщающий вид кривых изменения скорости окраски в обоих режимах дан на *рис. 7*.

Функциональные свойства неупорядоченных тонких пленок оксидов вольфрама, обуславливающие их применение в тех или иных опто- или нанoeлектронных устройствах, с одной стороны определяются физическими свойствами конденсированных твердотельных систем.



*Рис. 6.* Скорости изменения окраски в гальваностатическом режиме до  $T=10\%$  при различных плотностях тока (А): 1 –  $3,8 \text{ mA/cm}^2$ , 2 –  $2,1 \text{ mA/cm}^2$ , 3 –  $1,25 \text{ mA/cm}^2$  и соответствующее им изменение потенциала электрода (тонкая пленка оксидной калий-вольфрамовой бронзы)



*Рис. 7.* Изменение скорости изменения окраски в потенциодинамическом (А) (1 – окрасив., 2 – обесцв.) и гальваностатическом (Б) режимах в зависимости от величин ,приложенных напряжения и тока, соответственно

Но, с другой стороны, именно исследование функциональных свойств в совокупности с физическими позволяет строить атомно-структурные модели материала, функционирующего в том или ином устройстве.

Приведенный в статье экспериментальный материал указывает на следующие моменты:

1. Процессы изменения интенсивности электронных переходов, определяющих наведенное электрохромное поглощение, обладают инерционностью, характер которой зависит от структурных и динамических параметров физических процессов, протекающих при электрохромном эффекте.

2. Процессы окрашивания и обесцвечивания нелинейны и несимметричны по отношению к изменению потенциала внедряемого заряда и времени.

Влияние процессов зарядовой кинетики на процессы взаимодействия неупорядоченной конденсированной системы с электромагнитным излучением существенно нелинейно в сравнении с полевой зависимостью.

### **Библиография**

1. Tetsu O. Electrochromatic materials // *Ann. Rev. Mater. Sci.* 1986. V. 16. P. 185–201.
2. Фаунен Б.В., Крэнделл Р.С. Электрохромные дисплеи на основе  $WO_3$  // *Дисплеи*. М.: Мир. 1982. С. 228–266.
3. Dautremont-Smith W.C. Transition metal oxide electrochromic materials and displays. Part 1 // *Displays*. 1982. V. 3, N 1. P. 3–22.
4. Wohler P. Unter des Wolfram // *Annalen der Physik*. 1824. V. 78, N 2. P. 345–358.
5. Озеров Р.П. Кристаллохимия кислородных соединений ванадия, вольфрама и молибдена // *Успехи химии*. 1955. Т. 24, № 6. С. 951–984.
6. Коллонг Р. Нестехиометрия. М.: Наука. 1974. 288 с.
7. Ахкубеков А.А., Савинцев С.П., Багов А.М. Влияние электропереноса на кристаллизацию и макроскопическое течение при контактном плавлении металлов // *Металлы*. 2004. № 4. С. 33–36.
8. Ахкубеков А.А., Савинцев С.П., Багов А.М. К вопросу о влиянии электропереноса на контактное плавление в двойных металлических системах // *Расплавы*. 2006. № 3. С. 70–75.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ И СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ГИБРИДНЫХ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ С ДОБАВКОЙ  
НАФТАЛИНОВЫХ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В НЕЙТРИННОЙ ФИЗИКЕ**

**Пшуков А.М., \*Кокоева А.А., Кашежев А.З., Ермоленко Д.Н.**

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

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

*В работе рассматриваются сцинтилляционные гибридные системы, в которой синтин и додекан служат растворителями, а комбинация кристаллов нафталина и ППО повышает эффективность процесса преобразования энергии. Изучая механизмы передачи энергии и анализируя как спектральные, так и спектрометрические характеристики, исследование направлено на оптимизацию характеристик сцинтиллятора, в частности, его относительного световыхода для повышения эффективности обнаружения безнейтринного двойного бета-распада неодима-150.*

**Ключевые слова:** оптические свойства, безнейтринный двойной бета распад, неодим-150, жидкий сцинтиллятор, синтин, додекан, нафталин, световыход, флуоресцентные свойства, механизм переноса энергии, фотоумножители.

**STUDY OF LUMINESCENT AND SPECTROMETRIC PROPERTIES  
OF HYBRID LIQUID ORGANIC SCINTILLATORS WITH NAPHTHALENE  
CRYSTALS FOR USE IN NEUTRINO PHYSICS**

**Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Kashezhev A.Z., Ermolenko D.N.**

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

*This paper discusses scintillation hybrid systems in which syntin and dodecane serve as solvents, and a combination of naphthalene and PPO crystals improves the efficiency of the energy conversion process. By studying the energy transfer mechanisms and analyzing both spectral and spectrometric characteristics, the study aims to optimize the scintillator characteristics, in particular its relative light yield (Ly) to improve the detection efficiency of neutrinoless double beta decay of neodymium-150.*

**Keywords:** optical properties, neutrinoless double beta decay, neodymium-150, liquid scintillator, syntin, dodecane, naphthalene, light yield, fluorescent properties, energy transfer mechanism, photomultiplier tubes.

**Введение**

Жидкие сцинтилляторы являются неотъемлемой частью современной экспериментальной астрофизики элементарных частиц, особенно в физике нейтрино. Их использование было продемонстрировано работой [1], в таких экспериментах как KamLAND [2] и Borexino [3], где центральную роль играют жидкостные сцинтилляционные детекторы. Применение этих детекторов распространяется на реакторные эксперименты с антинейтрино, такие как Double Chooz [4], Daya Bay [5] и RENO [6]. В текущих крупномасштабных экспериментах используются детекторы объемом до 20 килотонн [7], а в рамках проекта LENA планируется развернуть жидкий сцинтиллятор мощностью 50 килотонн на руднике Пю-

хясалми в Финляндии [8]. Кроме того, исследования стерильных нейтрино, примером которых являются НЕЙТРИНО-4 [9] и NEOS [10], продолжают набирать обороты.

Поиск безнейтринного двойного бета-распада – одна из наиболее актуальных задач экспериментальной физики элементарных частиц и физики нейтрино. Обнаружение этого процесса могло бы подтвердить майорановскую природу нейтрино и дать решающее представление о происхождении их массы. Изотоп  $^{150}\text{Nd}$  особенно перспективен из-за его высокого энергетического выхода. Однако значительная проблема возникает из-за сильного поглощения света сцинтиллятора растворами неодима, особенно при длине волны 354 нм [11].

Выбор материалов сцинтиллятора играет ключевую роль в увеличении световыхода, что является важнейшим показателем эффективности при обнаружении редких событий, таких как безнейтринный двойной бета-распад. Не менее значимы инженерные аспекты, включая подбор ФЭУ с низким уровнем собственного радиоактивного фона и областью максимальной спектральной чувствительности, совпадающей со спектром излучения сцинтиллятора.

Также необходимо улучшить прозрачность и обеспечить производство жидких сцинтилляторов с использованием более дешевого, доступного и пожаробезопасного сырья с высоким значением температуры вспышки.

Обычно в жидких сцинтилляторах в качестве растворителей используются ароматические углеводороды [3, 5–10] или смеси насыщенных и ароматических углеводородов [12–14].

Учитывая вышеизложенное, в этом исследовании были выбраны додекан и синтин, причем синтин является относительно новым компонентом, введенным в предыдущих исследованиях [11, 15]. Полициклические ароматические соединения, такие как кристаллы нафталина, включены для увеличения световыхода. Недавние исследования показали, что нафталин эффективно усиливает люминесцентные свойства синтина [13].

### Механизмы передачи энергии и повышения светоотдачи

Процесс сцинтилляции включает в себя несколько ключевых этапов, каждый из которых влияет на световыход.

**Ионизация и возбуждение.** Ионизирующее излучение взаимодействует с синтином и додеканом, возбуждая их молекулы.

Передача энергии нафталину: возбужденные молекулы синтина и додекана передают свою энергию нафталину посредством безызлучательных процессов, таких как резонансный перенос энергии Фёрстера (FRET) и передача энергии при столкновении [13].

**Флуоресценция нафталина:** в ответ на поглощенную энергию нафталин излучает ультрафиолетовый свет [15].

Влияние ППО на световыход. Эффективность сцинтиллятора часто оценивают по его световыходу – количеству света, производимого на единицу поглощенной энергии излучения. ППО играет ключевую роль в преобразовании поглощенной энергии в обнаруживаемые фотоны. Увеличивая вероятность радиационных переходов, по сравнению с безызлучательными, ППО максимизирует световыход. Оптимальные концентрации нафталина и ППО определены для синтина в работах [13, 15], установлены величины 100 гр. на литр и 2,5 гр. на литр соответственно, обеспечивают баланс между эффективной передачей энергии и минимальным самопоглощением, при котором молекулы ППО в противном случае могли бы повторно поглощать излучаемый свет [16–19].

### Материалы и методы

**Люминесцентный спектрометр PerkinElmer LS 55** (производство Великобритания). Управление осуществляется с персонального компьютера с помощью программы FL WinLab, используемой для измерения спектров возбуждения и излучения.

**Экспериментальная установка для измерения световыхода.** Установка представляла собой цилиндрическую кварцевую кювету со сцинтиллятором, размещенную на кварцевом окне ФЭУ. Установка была разработана для минимизации потерь света и максимального обнаружения сцинтилляционных фотонов.

**ФЭУ-39А** (в дальнейшем ФЭУ) с сурьмяно-цезиевым фотокатодом на кварцевом стекле. Диаметр рабочей поверхности ФЭУ 34 мм. Область спектральной чувствительности 160–600 нм, область максимальной спектральной чувствительности 380–420 нм.

**Нафталин кристаллический.** Производитель CHEMICAL LINE очищенный, 99 %. Выбран из-за высокого квантового выхода люминесценции и способности служить основным флуорофором в сцинтилляторе.

**Додекан.** Изготовитель «компонент-реактив»  $C_{12}H_{26}$  эталонный СТП ТУ КОМП 3-518-12, плотность 0,75 г/л., инертный растворитель, прозрачный в УФ-видимом спектре, способствующий эффективной передаче энергии без значительного поглощения.

**РРО.** 2,5-Дифенилоксазол сцинтилляционный  $C_{15}H_{11}ON$  х.ч. МРТУ 6-09-6601 Изготовитель РЕАХИМ., преобразователь длины волны, который переводит ультрафиолетовый свет в синий спектр, улучшая обнаружение с помощью ФЭУ.

**Синтин.** Искусственное топливо, получается обычно из угля методом Фишера-Тропша, выбран как основной растворитель из-за высокой температуры вспышки.

**Приготовление образца.** Сцинтилляционный раствор готовили путем растворения нафталина в додекане или синтине в концентрации 100 граммов на литр, обеспечивая гомогенность с помощью ультразвукового гомогенизатора. ППО добавляли в контролируемых концентрациях 2,5 гр. на литр.

### Экспериментальная проверка и оптимизация сцинтиллятора

Экспериментальный раздел данного исследования разделен на две основные части: анализ спектральных характеристик и измерения световыходов.

**Спектральные характеристики.** С помощью спектрофотометра LS 55 в ходе исследования измеряются спектры возбуждения (рис. 1) и излучения (рис. 2) для подтверждения работоспособности сцинтиллятора без дополнительного преобразователя спектра типа РОРОР в случае применения кварцевых ФЭУ.

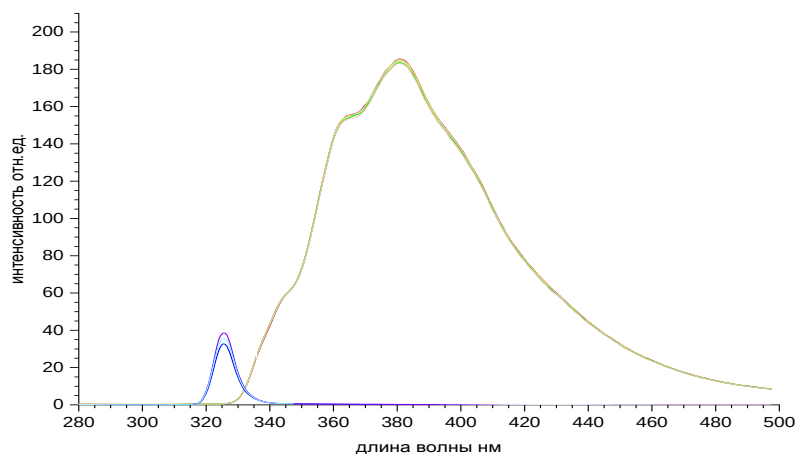


Рис. 1. Спектр растворителя додекана и нафталина (100 г/л).  
По 7 измерениям спектров излучения и возбуждения

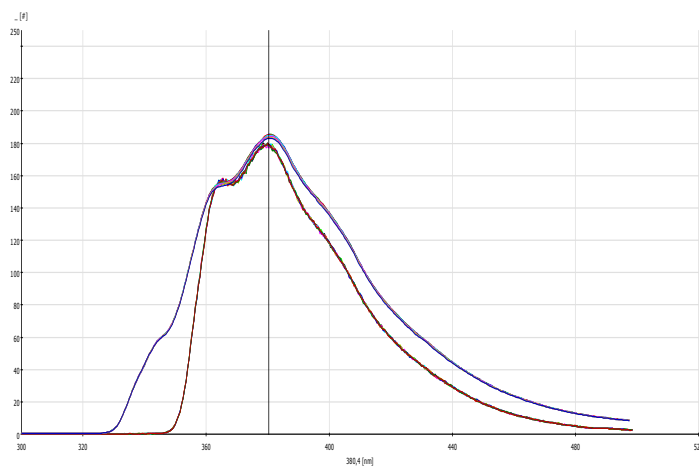


Рис. 2. Ортонормированные по интенсивности, спектры излучения растворителя додекана и нафталина с добавкой ППО и без



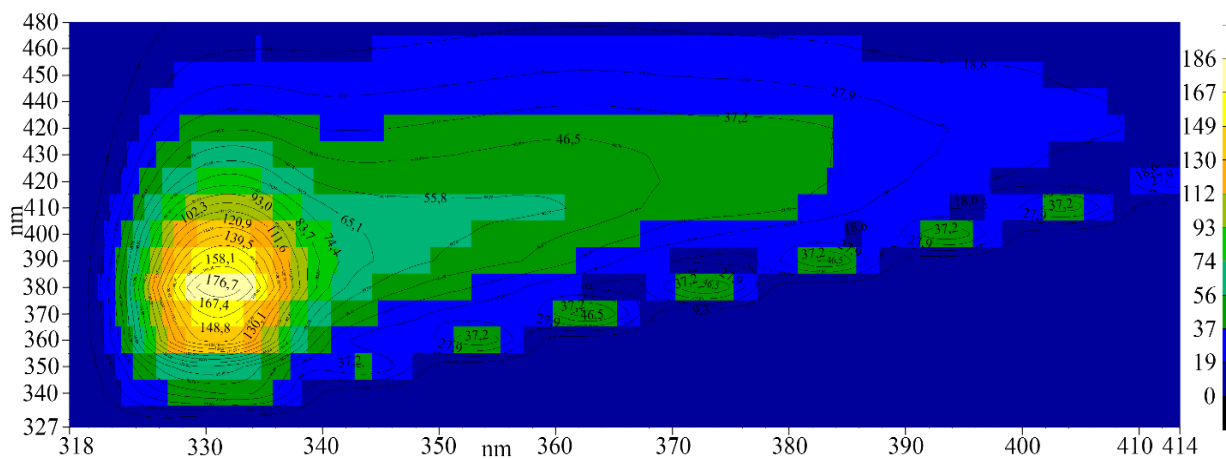
**Максимальная чувствительность кварцевых ФЭУ и выравнивание излучения сцинтиллятора.** Пиковая чувствительность кварцевых ФЭУ приходится на диапазон 380–420 нм, что совпадает с пиком излучения сцинтилляционной системы на основе додекана (см. *рис. 1*), нафталина и ППО, а также на основе синтина с этими же добавками [13]. Такое спектральное выравнивание гарантирует эффективное обнаружение большинства фотонов, излучаемых сцинтиллятором, что повышает общую чувствительность и точность эксперимента.

### 3D-спектральный анализ:

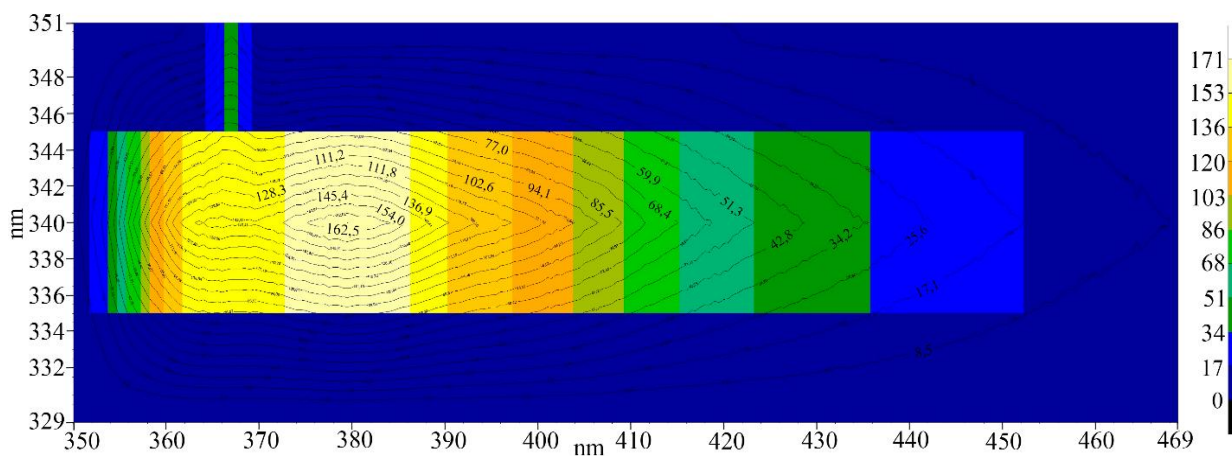
– Спектры возбуждения и излучения: Образцы подвергались возбуждению на различных длинах волн и записывались соответствующие спектры излучения (*рис. 3* и *4*).

– 3D-спектральный анализ. Был создан подробный трехмерный график, на котором: – ось X представляет длины волн излучения (в диапазоне от 300 до 500 нм), – ось Y представляет длины волн возбуждения (в диапазоне от 200 до 350 нм), – ось Z представляет интенсивность излучения, указывая относительное количество фотонов, испускаемых при каждой комбинации длин волн возбуждения и излучения.

**Интерпретация 3D-графики.** Трехмерный график позволил получить полное представление о том, как сцинтиллятор реагирует на различные длины волн возбуждения. Пики интенсивности на оси Z указывали на наиболее эффективные комбинации возбуждения и излучения, при которых передача энергии внутри сцинтилляционной системы была максимальной.



*Рис. 3.* 3D Спектр возбуждения растворителя додекана с добавкой 100 грамм нафталина на литр додекана и 2,5 г РРО



*Рис. 4.* 3D Спектр излучения растворителя додекана с добавкой 100 грамм нафталина на литр додекана и 2,5 г РРО

Распределение интенсивности вдоль оси z выявило оптимальную длину волны возбуждения около 286 нм для самого сильного излучения около 350 и 380 нм, что указывает на успешный процесс передачи

энергии. Это излучение было дополнительно сдвинуто в видимый синий спектр с помощью РРО, (рис. 5 и 6), что подтвердило эффективность системы в создании обнаруживаемых световых сигналов.

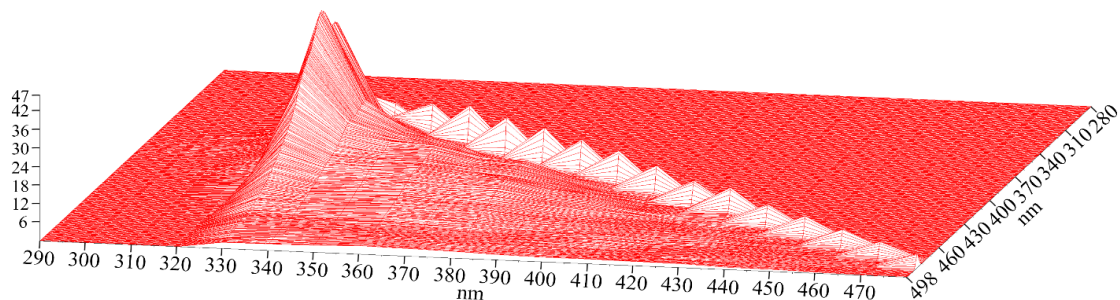


Рис. 5. 3D Surface Спектр излучения растворителя додекана с добавкой 100 г нафталина на литр додекана

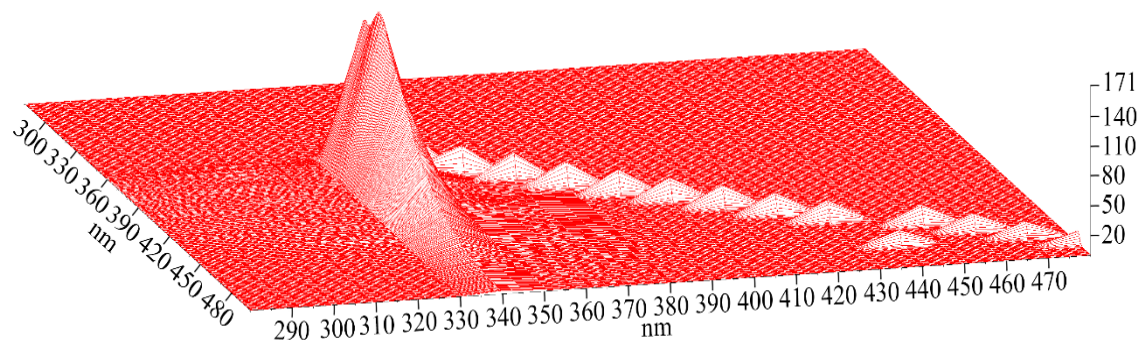
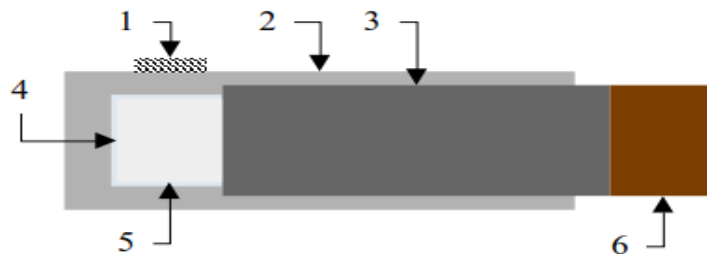


Рис. 6. 3 D Surface Спектр излучения растворителя додекана с добавкой 100 г нафталина и 2.5 г РРО на литр додекана

### Измерение относительного световыхода сцинтилляторов

Измерения световыхода проводились с использованием кварцевой кюветы, заполненной жидким сцинтиллятором, при наблюдении с помощью кварцевого ФЭУ-39А. Для возбуждения образца применялся источник  $^{137}\text{Cs}$  (фотоны с энергией 661,6 кэВ).

Экспериментальная установка для измерения светового выхода была размещена в темном помещении с температурой от 20 °С до 25 °С. Схема установки представлена на рис. 7. На кварцевое окно ФЭУ устанавливалась цилиндрическая кварцевая кювета с размерами 40×40 мм толщиной стенки 3 мм, содержащая сцинтиллятор. Кювета была окружена отражателем из алюминиевой майларовой пленки, за исключением той стороны, которая примыкала к кварцевому окну и была оптически соединена с ФЭУ. Образец облучался радиоактивным источником, находящимся в закрытой коробке вместе с образцом и отражателем.



1) Источник гамма-квантов Cs-137; 2) Экранирующий кожух детектора;  
3) ФЭУ-39А; 4) Отражатель из алюминиевой фольги; 5) Кювета для раствора;  
6) Корпус делителя ФЭУ

Рис. 7. Чертеж установки, используемой для измерения относительного световыхода сцинтилляторов

На рис. 8 приводится электронная схема, используемая для измерения световыхода сцинтилляторов. Источник высокого напряжения SL30 Spellman обеспечивал напряжение – 1088 В, на ФЭУ. Сигнал с ФЭУ подавался на вход спектрометрического усилителя модели 571 фирмы Ortec. С выхода усилите-

для сигнал, имеющий форму колокола и время формирования импульса 2 микросекунды, передавался на АЦП последовательного приближения типа Wilkinson с 2048 каналами, соединенный с компьютером через USB. Сбор и обработка спектров осуществлялись с помощью программы SpectraLineGP, разработанной лабораторией спектрометрии и радиометрии (ЛСРМ) в г. Зеленоград. Программа предназначена для проведения спектрометрических измерений и точной обработки гамма-спектров, включая калибровку и определение параметров пиков. Форму амплитуды импульса как с непосредственно с ФЭУ, так и после спектрометрического усилителя смотрели с помощью цифрового осциллографа.

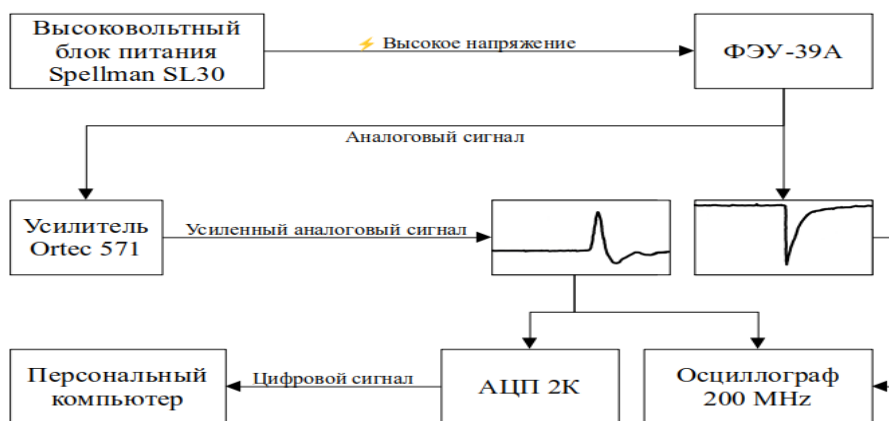


Рис. 8. Электронная схема, используемая для измерения светотдачи

Перед облучением сцинтилляционных образцов источником  $^{137}\text{Cs}$  образцы продували азотом в течение 20 мин и фильтровали с помощью микрофильтра для обеспечения оптимальной генерации светового импульса. Измерения начинались примерно через 10 мин после подачи высокого напряжения (HV). Этот временной интервал поддерживался постоянным во всех измерениях, чтобы минимизировать потенциальные эффекты дрейфа HV или увеличения содержания кислорода в образце с течением времени.

Определение относительного световыхода осуществляется путем регистрации характерного комптоновского спектра (зависимость числа событий от амплитуды сигнала ФЭУ) и определения сигнала ФЭУ, соответствующего заданной энергии, накопленной на комптоновском плече. Затем сигнал ФЭУ на границе Комптона сравнивается с сигналом эталонного образца псевдокумола при той же энергии. Для сравнения значений между образцом и эталоном необходимо вычесть значение пьедестала.

Измеренные комптоновские спектры с детекторов, псевдокумола и додекана при облучении источником  $^{137}\text{Cs}$  представлены на рис. 9. В верхней части рисунка показан комптоновский контур эталонного образца псевдокумола, а в нижней – комптоновский спектр образца, содержащего сцинтиллятор на основе додекана и нафталина. Более высокая световая отдача сцинтиллятора соответствует смещению комптоновского края в сторону более высоких сигналов ФЭУ (по оси абсцисс на графике). Максимум комптоновского спектра на комптоновском крае и высокоэнергетическом хвосте аппроксимируется с помощью гауссовой аппроксимации. Относительный световыход сцинтиллятора на основе додекана с добавлением 100 г/л нафталина, представленный на рис. 6, составляет 120 % от значения для псевдокумола, а для синтина с нафталином – 94 %.

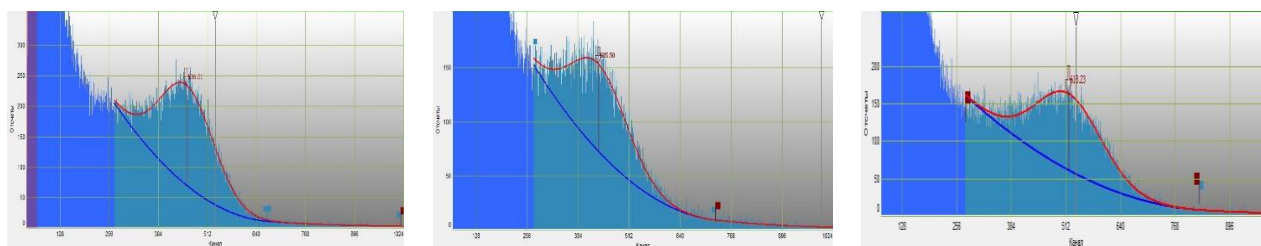


Рис. 9. Спектры от источника  $^{137}\text{Cs}$

Положения пиков в шкале энергии синтин  $505 \pm 10$ , псевдокумол  $536 \pm 10$  и додекан  $618 \pm 11$  в относительных единицах. Значения получены в результате серии измерений амплитудных спектров. Провели по три измерения с каждым сцинтиллятором. Время измерения для точной оценки выбирали одина-

ковым – 30 мин. Измерения проведены в одной и той же кювете, при одинаковой геометрии и объеме жидкости.

Таким образом, в результате работы выполнено:

- **Оптимизация передачи энергии:** Спектральный анализ подтвердил эффективную передачу энергии от додекана к нафталину и ППО, что приводит к высокой светоотдаче в синем спектре.

- **Увеличение световыхода:** сцинтилляционная система продемонстрировала значительное увеличение световыхода: комбинация додекан-нафталин достигла примерно 15600 фотонов/МэВ, что составляет 120 % световыхода стандарта псевдокумола.

- **Устранение необходимости во вторичных флуорах:** путем тщательного согласования спектра излучения сцинтиллятора с диапазоном чувствительности ФЭУ удалось устранить необходимость во вторичных флуорах, которые обычно смещают спектр излучения в соответствии с чувствительностью детектора. Этот подход снижает потери энергии, возникающие во время дополнительных этапов преобразования длины волны, еще больше увеличивая световыход и улучшая энергетическое разрешение.

- **Использование кварцевых ФЭУ** сыграло решающую роль в максимальном увеличении обнаружения света, тем самым повышая общую чувствительность системы обнаружения в экспериментах с низким фоном.

- **Показана применимость к физике нейтрино:** высокоэффективное детектирование света и повышенное энергетическое разрешение делают эти сцинтилляционные системы идеальными кандидатами для использования в экспериментах по обнаружению безнейтринного двойного бета-распада в неодиме-150.

### **Заключение**

Измеренный относительный световыход додекан-нафталинового сцинтиллятора составила 120 % от светоотдачи псевдокумола, что указывает на значительное увеличение светоотдачи. Синтин-нафталиновый сцинтиллятор показал светоотдачу 94 % по отношению к псевдокумолу. Относительный световыход в сравнении с псевдокумолем сцинтилляционных систем додекан нафталин  $15600 \pm 312$  фотонов/МэВ, а синтин нафталин равно  $12220 \pm 245$  фотонов/МэВ.

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

### **Библиография**

1. Cowan C.L., Reines F., Harrison F.B., Kruse H.W., McGuire A.D. Detection of the free neutrino: A Confirmation // Science. 1956. N 124. P. 103–104.
2. Suzuki A., Collaboration K. Results from KamLAND Reactor Neutrino Detection // Physica Scripta. 2005. V. 121, N 33. P. 1–11.
3. Alimonti G. The Borexino detector at the Laboratori Nazionali del Gran Sasso // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2009. V. 600, N 3. P. 568–593.
4. Abe Y. Indication of Reactor electron antineutrinos Disappearance in the Double Chooz Experiment // Physical Review Letters. 2012. V. 108. N 13. P. 1–8.
5. An F.P., Bai J.Z., Balantekin A.B., Band H.R., Beavis D., Beriguete W., Bishai M., Blyth S., Boddy K., Brown R.L. Observation of electron-antineutrino disappearance at Daya Bay // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 51, N 7. P. 108.
6. Ahn J.K. Observation of Reactor Electron Antineutrinos Disappearance in the RENO Experiment // Physical Review Letters. 2012. V. 108, N 19. P. 191802.
7. An F., An G., An Q., Baussan E., Bellato M. Neutrino Physics with JUNO // Physics. 2016. V. 192, N 1. P. 224.
8. Wurm M. The next-generation liquid-scintillator neutrino observatory LENA // Astroparticle Physics. 2012. V. 35, N 11. P. 685–732.

9. Serebrov A.P. First Observation of the Oscillation Effect in the Neutrino-4 Experiment on the Search for the Sterile Neutrino // JETP Letters. 2019. V. 10, N 4. P. 213–222.
10. Ko Y.J. Sterile Neutrino Search at the NEOS Experiment // Physical Review Letters. 2017. V. 118, N 12. P. 1–5.
11. Пшуков А.М., Кокоева А.А., Башиева Ф.А. Количественное определение содержания неодима в водных растворах спектрофотометрическим методом // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, № 2. С. 40–45.
12. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина // Препринт ИЯИ РАН 1442/2019. М., 2019. 18 с.
13. Пшуков А.М., Кокоева А.А. Исследование оптических свойств жидкого органического сцинтиллятора на основе синтина и нафталина для использования в нейтринной физике // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, № 3. С. 39–44.
14. Елисей Ф., Гатти Ф., Горетти А. Измерения свойств жидкого сцинтиллятора для детектора Борексино, NIM A 400. Перуджа. 1997. С. 53–68.
15. Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Калажоков З.Х., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А. Исследование спектральных и люминесцентных характеристик сцинтиллятора на основе синтина // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 4. С. 69–77.
16. Серебров А.П., Ивочкин В.Г., Самойлов Р.М. Создание второй нейтринной лаборатории на реакторе СМ-3 с целью увеличения точности эксперимента "Нейтрино-4" // Журнал технической физики. 2023. Т. 93, № 1. С. 294.
17. Birks J.B. The Theory and Practice of Scintillation Counting // Pergamon Press. 1964. P. 107–115.
18. Knox R.S. Excited States in Organic Scintillators // Radiation Research. 1963. No 2. P. 277–287.
19. Koren A.G., Rosenbluth M. Fluorescence and Energy Transfer in Organic Scintillators // Journal of Applied Physics. 1972. V. 43, N 5. P. 2137–2141.

**РАДИОАКТИВНАЯ ЧАСТОТА ФОТОУМНОЖИТЕЛЕЙ  
ДЛЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ПО БЕЗНЕЙТРИННОМУ ДВОЙНОМУ  
БЕТА-РАСПАДУ НЕОДИМА-150: ВАЖНОСТЬ ВЫБОРА МАТЕРИАЛОВ**

**Пшуков А.М., \*Кокоева А.А.**

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

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

*В статье анализируется радиоактивное загрязнение кварцевых и стеклянных фотоумножителей, которые рассматриваются как кандидаты на использование для обнаружения безнейтринного двойного бета-распада неодима. Используя специальные методы повышения эффективности регистрации и унифицированное измерительное оборудование, выявили заметные различия в уровнях изотопов  $^{40}\text{K}$  и  $^{226}\text{Ra}$  между образцами кварца и стекла. Это подчеркивает преимущества использования кварца перед стеклом в этих чувствительных экспериментальных условиях.*

**Ключевые слова:** безнейтринный двойной бета распад, неодим-150, кварц, стекло, радиоактивное загрязнение, световыход, флуоресцентные свойства, кварцевые фотоумножители.

**RADIOACTIVE FREQUENCY OF PHOTOMULTIPLIERS FOR NEODYMIUM-150 NEUTRINOLESS  
DOUBLE BETA DECAY EXPERIMENTS: THE IMPORTANCE OF MATERIAL CHOICE**

**Pshukov A.M., Kokoeva A.A.**

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

*The article analyzes the radioactive contamination of quartz and glass photomultipliers, which are considered as candidates for use in detecting neutrinoless double beta decay of neodymium. Using special methods to increase the efficiency of registration and unified measuring equipment, we revealed noticeable differences in the levels of isotopes  $^{40}\text{K}$  and  $^{226}\text{Ra}$  between quartz and glass samples. This highlights the advantages of using quartz over glass in these sensitive experimental conditions.*

**Keywords:** neutrino-free double beta decay, neodymium-150, quartz, glass, radioactive contamination, light output, fluorescent properties, quartz photomultipliers.

**Введение**

Чувствительные нейтринные эксперименты [1–5], включая исследования безнейтринного двойного бета-распада, требуют использования фотоумножителей (ФЭУ) с низким уровнем собственного радиоактивного фона и максимальной спектральной чувствительностью, которая совпадает со спектром излучения сцинтиллятора, обеспечивая тем самым лучшее энергетическое разрешение. Кварцевые ФЭУ удовлетворяют этим требованиям, однако, в крупных нейтринных экспериментах с массой порядка нескольких десятков килотонн обычно применяются стеклянные ФЭУ с большой входной площадью.

Кварцевые фотоумножители играют ключевую роль в низкорadioактивных исследованиях, таких как эксперименты по поиску безнейтринного двойного бета-распада. Их важность обусловлена значительно меньшим уровнем радиоактивных примесей, таких как уран-238, торий-232 и особенно калий-40, по сравне-



нию со стеклянными ФЭУ. Эти элементы присутствуют в стекле и могут существенно влиять на общий радиоактивный фон, что критично для точных и чувствительных экспериментов [2, 3].

В работе проводится оценка кварцевых фотоумножителей, которые являются более предпочтительными для экспериментов с массой до одной тонны, как, например, в случае поиска безнейтринного двойного бета-распада неодима-150, чтобы определить оптимальный материал с учетом их уровня радиоактивного загрязнения.

### Материалы и методы

**Оборудование.** Использована спектрометрическая установка МКС-01А «МУЛЬТИРАД», описанная в статье [6].

**Конфигурация детектора.** Конфигурация стаканов Маринелли использовалась для оптимизации геометрии обнаружения гамма-излучения, что позволяло проводить всестороннюю оценку образцов.

**Калибровка.** Калибровка системы выполнялась с использованием известных стандартов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{40}\text{K}$  для обеспечения точности. Проверки калибровки проводились периодически для обеспечения целостности данных измерений.

С целью повышения чувствительности спектрометра применили метод измельчения, что дало возможность повысить массу образца до 1600 гр.

Подготовку образцов проводили на планетарной мономельнице «Pulverisette 6» (производитель FRITSCH) (рис. 1).

Мономельница применима для быстрого сухого или мокрого измельчения неорганических и органических проб для анализа, контроля качества, испытания материалов и механического сплавления. Материал дробится и измельчается в размольном стакане при помощи мелющих шаров. На мелющие шары и материал в размольном стакане действуют центробежные силы, обусловленные вращением размольного стакана вокруг собственной оси и вращающимся опорным диском. Размольный стакан и опорный диск вращаются в противоположных направлениях, так что центробежные силы поочередно действуют в том же и обратном направлениях. При этом происходит процесс перекатывания мелющих шаров по внутренней кромке стакана, т. е. эффект трения, и эффект удара, когда шары ударяются о противоположную стенку размольного стакана. Например: для материала «стекло» количество – 50 г, длина грани – 4 мм, «шары» – диаметр 15 x 20 мм, время размолта 15 мин. Материал стакана и шаров – Агат 250 мл, конечная крупность <50 мкм 100 %.



Рис. 1. Планетарная мономельница «Pulverisette 6»

**Анализ проб.** Кварцевые и стеклянные фотоумножители были проанализированы на содержание  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{40}\text{K}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ . Спектрометрические измерения проводились с использованием стакана Маринелли для обеспечения комплексного обнаружения гамма-лучей.

**Исходные данные и процедура измерения**

**Время экспозиции.** Время экспозиции для каждого образца было рассчитано на основе ожидаемых уровней активности и чувствительности детектора. В ходе испытаний время экспозиции в случае стекла составило 490 687 с, время экспозиции кварца, 685727 с, что обеспечивает баланс между чувствительностью и практичностью.

**Сбор данных.** Спектрометр был настроен на регистрацию полного спектра гамма-излучения, от 30 кэВ до 4000 кэВ, испускаемого образцами, с особым акцентом на энергетические диапазоны, соответствующие интересующим изотопам и  $^{40}\text{K}$ .

**Измерения фона.** Измерения фонового излучения проводились до и после каждого измерения образца, чтобы скорректировать любые изменения радиоактивности окружающей среды.

**Описание.** Код образца: **кварц**, дата измерения: 2023 год, геометрия измерения: маринелли, время экспозиции, 685727 с, масса пробы: 1103 грамм.

Заключения о значениях измеряемой величины приведены в *табл. 1* и *2*.

Таблица 1

Заключение о значении измеряемой величины

| Величина,<br>ед. изм.     | Заключение о значении *величины<br>$\langle y \rangle \pm 2 \cdot U(\langle y \rangle)$ или менее $y^>$ | Границы доверительного интервала |       |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|
|                           |                                                                                                         | $y^<$                            | $y^>$ |
| $^{137}\text{Cs}$ , Бк/кг | менее 1.19                                                                                              | 0                                | 1.19  |
| $^{226}\text{Ra}$ , Бк/кг | менее 1.01                                                                                              | 0                                | 1.01  |
| $^{232}\text{Th}$ , Бк/кг | менее 0.9                                                                                               | 0                                | 0.9   |
| $^{40}\text{K}$ , Бк/кг   | менее 9.2                                                                                               | 0                                | 9.2   |

Код образца: **стекло**, дата измерения: 2024, геометрия измерения: маринелли, время экспозиции, 490687 с, масса пробы: 1539 г.

Таблица 2

Заключение о значении измеряемой величины:

| Величина,<br>ед.изм.      | Заключение о значении *величины<br>$\langle y \rangle \pm 2 \cdot U(\langle y \rangle)$ или менее $y^>$ | Границы доверительного интервала |       |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-------|
|                           |                                                                                                         | $y^<$                            | $y^>$ |
| $^{137}\text{Cs}$ , Бк/кг | менее 0.58                                                                                              | 0                                | 0.58  |
| $^{226}\text{Ra}$ , Бк/кг | $11.9 \pm 1.8$                                                                                          | 10.1                             | 13.7  |
| $^{232}\text{Th}$ , Бк/кг | менее 0.67                                                                                              | 0                                | 0.67  |
| $^{40}\text{K}$ , Бк/кг   | $119 \pm 25$                                                                                            | 94                               | 144   |

\* Значение активности указанных радионуклидов находится в пределах границ доверительного интервала ( $P_{\text{дов}}=0.95$ ).

При заполнении *табл. 1* и *2* учитывалась информация о неотрицательности значения активности и проводилось округление результатов измерения.

*Обозначения, используемые в отчете:*

- $y$  – первичный результат измерения (показания СИ);
- $\langle y \rangle$  – средний результат по нескольким измерениям;
- $2 \cdot U(\langle y \rangle)$  – расширенная ( $k=2$ ) неопределенность измерения величин  $\langle y \rangle$ ;
- $y^<$ ,  $y^>$  – левая и правая границы доверительного интервала, в котором с вероятностью 95 % находится истинное значение измеряемой величины.

**Анализ данных**



**Спектральный анализ.** Собранные спектры анализировались с помощью специального программного обеспечения, которое идентифицирует пики, соответствующие конкретным радионуклидам, и рассчитывает их активность в образце.

**Расчет активности.** Активность радионуклидов рассчитывалась путем сравнения измеренных спектров с калиброванными и фоновыми спектрами. Удельная активность  $^{40}\text{K}$ -составила  $119 \pm 25$  Бк/кг,  $^{226}\text{Ra}$ - Бк/кг  $11.9 \pm 1.8$  для стекла и не обнаружимую на данном спектрометре для кварца.

**Гарантия качества.** Каждое измерение подвергалось проверке качества, включая тесты на повторяемость и перекрестную проверку с историческими данными для обеспечения надежности.

### Обсуждение результатов

Измеренный модельный спектр кварца (рис. 2) отличается от спектра стекла (рис. 3). Значимое отличие наблюдается даже в области энергии 2000 до 4000 кэВ. Интегральная скорость счета для стекла в этом диапазоне 0.361 1/с (Счет 177243 имп 490687 с). в тоже время для кварца 0.33 1/с (Счет 232310 имп за 685727 с).

Таким образом даже в этом диапазоне больших энергий наблюдается существенная разница при этом скорость счета собственного фона установки 0.36 1/с (Счет 163802 имп за время 445076 с). Данное отличие может быть следствием экранировки кварцем кристалла NaI(Tl).

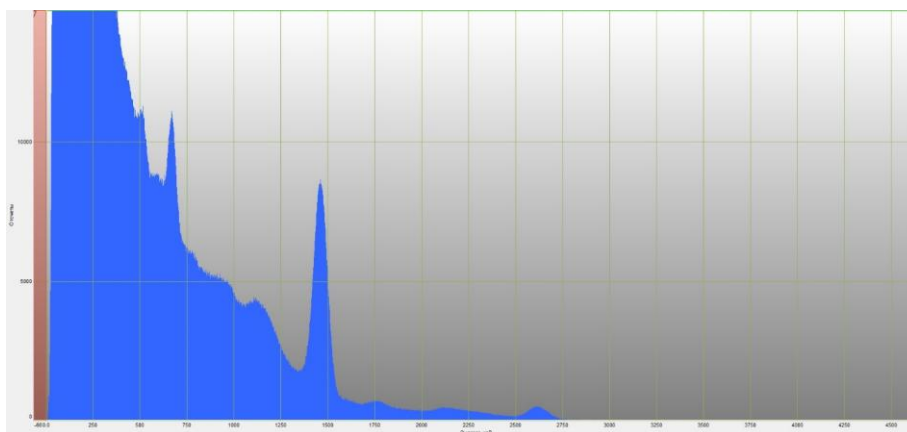


Рис. 2. Измеренный амплитудный спектр детектора NaI(Tl) с образцом кварца

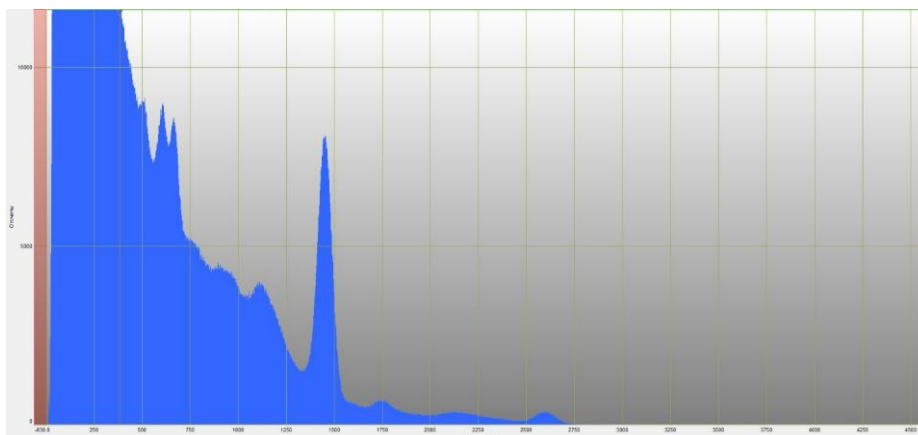


Рис. 3. Измеренный амплитудный спектр детектора NaI(Tl) с образцом стекло

Наличие радиоактивных изотопов, таких как  $^{40}\text{K}$  и  $^{226}\text{Ra}$ , в стеклянных фотоумножителях представляет собой потенциальный источник фоновых сигналов, которые могут существенно осложнять обнаружение интересующих событий в экспериментах по поиску безнейтринного двойного бета-распада. Эти фоны способны маскировать редкие сигналы или создавать ложные срабатывания, что снижает чувствительность экспериментов. В отличие от стеклянных ФЭУ, кварцевые фотоумножители

лишены подобных радиоактивных загрязнений, что делает их более подходящими для задач, требующих предельно низкого уровня фонового шума.

Учитывая критическую важность использования материалов с минимальной радиоактивностью в экспериментах по поиску безнейтринного двойного бета-распада, результаты измерений однозначно указывают на преимущества кварцевых фотоумножителей. Отсутствие значимых концентраций  $^{40}\text{K}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в кварцевых ФЭУ способствует значительному снижению фонового уровня, что, в свою очередь, увеличивает вероятность обнаружения крайне редких событий распада.

Исследования, проведенные в подземных лабораториях, подтверждают, что содержание радиоактивных примесей в таких материалах может быть измерено на уровне  $10^{-10}$ – $10^{-11}$  г/г. [7, 8], однако, их наличие не обнаружено, что подтверждает высокую степень чистоты кварцевых ФЭУ.

Учитывая острую потребность в низкофоновых материалах в экспериментах по безнейтринному двойному бета-распаду, на основе результатов измерений радиоактивного загрязнения рекомендуется использовать кварцевые фотоумножители. Отсутствие загрязнения  $^{40}\text{K}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в кварце обеспечивает более низкий фон, увеличивая вероятность обнаружения редких событий распада.

### **Заключение**

Использование кварцевых фотоумножителей, обладающих существенно более низким уровнем собственного радиоактивного фона, приводит к значительному снижению количества фоновых событий, что существенно улучшает точность и чувствительность экспериментов. Более того, кварцевые ФЭУ демонстрируют высокую спектральную совместимость с органическими сцинтилляторами, чье излучение лежит в ультрафиолетовой и видимой областях спектра, что обеспечивает высокоэффективную регистрацию сигналов. Это делает кварцевые фотоумножители наиболее предпочтительным выбором для низкофоновых нейтринных экспериментов.

Будущие экспериментальные установки с детекторами массой в несколько тонн, вероятно, должны ориентироваться на использование кварцевых фотоумножителей, что позволит оптимизировать точность и надёжность получаемых данных, а также повысить вероятность регистрации редких физических событий.

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

### **Библиография**

1. Wurm M., Bick, D., Enqvist, T., Hellgartner, D., Kaiser, M., Loo, K., Lorenz, S., Meloni, M., Meyer, M., Möllenberg, R., Oberauer, L., Soiron, M., Smirnov, M., Trzaska, W., & Wonsak, B. Low-energy Neutrino Astronomy in LENA // Phys. Procedia. 2015. N. 61. P. 376–383.
2. Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Синев В.В., Янович Е.А., Исследование природных потоков нейтрино при помощи сцинтилляционного детектора большого объема на Баксане. Препринт ИЯИ РАН № 1228, Москва. 2009. С. 19.
3. Kai Loo Extending Physics Potential of Large Liquid Scintillator Neutrino Detectors // Department of Physics University of Jyväskylä Research Report. 2016. N 14. P. 1–213.
4. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина. Препринт ИЯИ РАН. № 1442, Москва 2019. С. 14.
5. Ana F.P., Baib J.Z., Balantekin A. B., Bando H. R., Beavise D., Beriguette W., Bishaie M. The Detector System of the Daya Bay Reactor Neutrino Experiment // Physics. 2016. P. 1–52.
6. Шагин С.И., Пшуков А.М., Кокоева А.А., Блиева О.З. Изучение радиоактивности вод горных рек Кабардино-Балкарской республики с использованием детектора NaI в низкофоновой защите // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2024. № 2. С. 113–122.
7. Пшуков А.М. О возможности применения низкофоновых германиевого полупроводникового гамма-детектора для подбора низкофоновых конструкционных материалов применяемых в современных больших подземных детекторах нейтрино // Известия КБГУ. 2022. Т. XII, № 2. С. 23–31.
8. Arpesella C., Back H.O., Balata M., Beau T., Bellini G., Benziger J. Measurements of extremely low radioactivity levels in BOREXINO // Astroparticle Physics. 2002. N 18. P. 1–25.

## ВЛИЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ И ИОННЫХ ЛУЧЕЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК ТИТАНА

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

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

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

\*natasha07\_2002@mail.ru

*В работе изучено влияния взаимодействия электронных и ионных лучей с поверхностью образцов на результаты профилирования поверхностных слоев оксидов титана. Проведено исследование зависимости отношения амплитуды пика кислорода к амплитуде пика титана от времени бомбардировки, на образцах из TiO<sub>2</sub> и из TiO. Показано, что электронная бомбардировка оксидной поверхности, происходящая одновременно с ионной бомбардировкой, стимулирует образование карбидов. Влияние электронной бомбардировки на стехиометрию поверхностных слоев зависит от того, производится ли распыление поверхности ионной бомбардировкой.*

**Ключевые слова:** оксид титана, электронная бомбардировка, плотность ионного тока, стехиометрия, концентрация, напряжение модуляции, плотность электронного луча, адсорбции углерода.

## EFFECTS OF THE INTERACTION OF ELECTRON AND ION BEAMS ON THE SURFACE PROPERTIES OF TITANIUM OXIDE FILMS

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

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

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

*The interaction of electron and ion rays with sample surfaces is investigated in relation to the findings of surface layer profiling in titanium oxides. The relationship between the ratio of the amplitude of the oxygen peak to the amplitude of the titanium peak and bombardment duration was investigated on TiO<sub>2</sub> and TiO samples. It is demonstrated that electron bombardment of the oxide surface, along with ion bombardment, promotes carbide production. The effect of electron bombardment on surface layer stoichiometry is determined by whether the surface has been sprayed with ions*

**Keywords:** titanium oxide, electron bombardment, ion current density, stoichiometry, concentration, modulation voltage, electron beam density, carbon adsorption.

### Введение

Пленки оксида титана играют ключевую роль в ряде электронных устройств, таких как мемристоры, фотовольтаические ячейки, накопители энергии, прозрачные электроды, газовые сенсоры и создание фотокатализаторов для очистки воды и воздуха [1–5]. Для исследования профиля концентрации элементов в поверхностных слоях метод оже-спектроскопии соединяют с методом распыления поверхностных слоев при бомбардировке иона инертных газов [6–10].

В работе изучено влияние взаимодействия электронных и ионных лучей с поверхностью образцов на результаты профилирования поверхностных слоев оксидов титана.

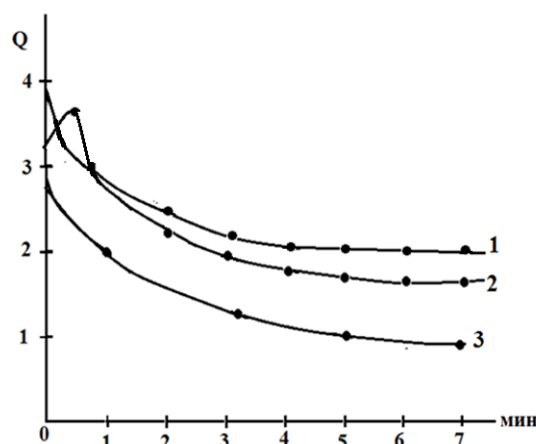
## Результаты и обсуждение

Образцы устанавливались в сверхвысоковакуумной камере в одном положении, под углом  $30^\circ$  между плоскостью поверхности и направлением электронного луча анализатора. Пленочные образцы закреплялись с помощью молибденовой диафрагмы с диаметром отверстия 3 мм. Распыление через это отверстие приводило к образованию на поверхности образца кратера. Оже- спектры снимались на участки в центре кратера, причем диаметр электронного луча (10 мкм) был значительно меньше диаметра кратера. Плотность тока в падающем электронном луче находилось в пределах  $0,025\text{--}13 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$  при энергии электронов 5 кэВ. Ток электронов Оже измерялся цилиндрическим электродом, к которому прикладывалось напряжение модуляции до 5 эВ.

Для распыления использовались ионы аргона, бомбардировавшие поверхность образца под углом  $90^\circ$ . Перед началом экспериментов в камере достигалось давление  $1,1 \times 10^{-9}$  мм рт.ст. Рабочее давление аргона составляло  $3 \times 10^{-5}$  мм рт.ст. Плотность ионного тока изменялась в пределах  $30\text{--}140 \text{ мкА}\cdot\text{см}^{-2}$  при изменении энергии ионов от 2 до 5 кэВ. Для наблюдения за изменением формы пиков с изменением глубины поверхностных слоев использовался самописец. При этом относительный сдвиг пиков мог быть обнаружен с точностью 0,4 эВ. Пики в области энергий 381–386 эВ соответствовали титану, в области 508 эВ – кислороду, а в области 271 эВ – углероду.

Пленки  $\text{TiO}_2$  создавались анодированием титановых подложек диаметром 15 и толщиной 1 мм. Исследовались также пленки  $\text{TiO}_2$ , приготовленные испарением из нагреваемого электронным лучом тигля порошка  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}$  и напылением на титановые подложки. Толщина этих пленок находилось в пределах  $120 \text{ нм} \pm 3 \%$ .

Влияние ионной бомбардировки (распыление) на результаты измерения спектров Оже изучалось путем анализа зависимости отношения  $Q$  амплитуды пика кислорода (508 эВ) к амплитуде пика титана (381 эВ) от времени бомбардировки. Эти зависимости приведены на *рис. 1*. Они снимались на образцах из  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}$ .



*Рис. 1.* Зависимости отношения амплитуды пика кислорода (508 эВ) к амплитуде пика титана (381 эВ) от времени бомбардировки, на образцах из  $\text{TiO}_2$  (1 – анодированные пленки, 2 – пленки напыленные в вакууме), и из  $\text{TiO}$  (3 – пленки напыленные в вакууме)

Можно увидеть, что сначала  $Q$  уменьшается с увеличением времени бомбардировки, а затем принимает практически постоянную величину. Это величина зависит от стехиометрии оксида, а также от экспериментальных условий (от энергии электронов и плотности электронного тока). Так, например, в случае  $\text{TiO}_2$  при энергии электронов 2 кэВ значение  $Q = 2,5$ , а при 0,5 кэВ величина  $Q = 1,7$ .

Аналогичные зависимости приведены на *рис. 2* для отношения  $R$  амплитуды пика титана (381 эВ) к амплитуде пика титана (414 эВ). Обозначения те же, что и на *рис. 1*.

Для разных оксидов отношение  $R$  уменьшается с течением времени, однако, его связь со стехиометрией не обнаруживается. Вместе с тем,  $R$  для титана (пунктирная линия) меньше, чем для оксидов. Из этого следует, что по величине  $R$  можно различать металлический титан и его оксиды, но ее нельзя использовать для отличия разных оксидов друг от друга.

Зависимости отношения  $Q$  от времени, снятые в отсутствие ионной бомбардировки при обработке поверхности электронным лучом показывают, что при постоянной плотности электронного луча  $Q$  почти не изменяется.

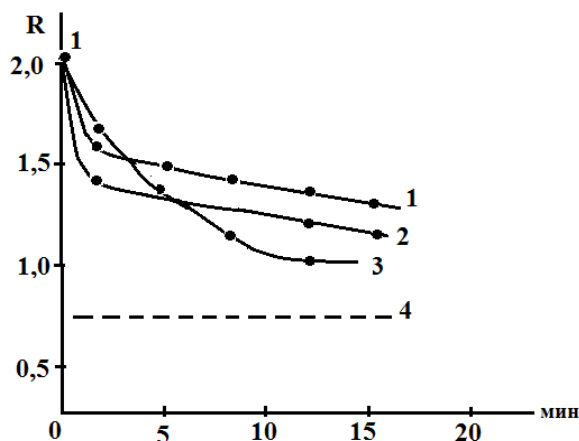


Рис. 2. Зависимости отношения амплитуды пика титана (381 эВ) к амплитуде пика титана (414 эВ) от времени бомбардировки, на образцах из  $\text{TiO}_2$  (1 – анодированные пленки, 2 – пленки напыленные в вакууме), и из  $\text{TiO}$  (3 – пленки напыленные в вакууме), 4 –  $\text{Ti}$

Исследования профиля пленок на глубину от времени, измеренные в процессе ионной обработки пленок оксида титана, образованных на воздухе, показывает, что в случае пленок, образованных на воздухе, величина  $Q$  непрерывно уменьшается до нулевого значения, соответствующего металлическому титану. Для анодированных пленок  $\text{TiO}_2$ , полученных при напряжении на подложке 15 и 30 В, после начального падения наблюдается стабилизация величины  $Q$  в течение некоторого периода времени.

При профилировании пленок оксидов титана обнаруживаются углеродные загрязнения, играющие важную роль. В частности, при определенных условиях наблюдается образование трудно распыляемых карбидов, изменяющих отношение  $Q$ . Так, при исследовании пленки  $\text{TiO}_2$  толщиной 60 нм, на которую воздействует электронный луч плотностью  $13 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$ , замечено, что включение ионного луча (энергия ионов 2 кэВ) приводит к быстрому изменению амплитуд всех пиков оже-спектра, но через 1 мин устанавливается постоянная величина пиков кислорода и углерода, а пик титана продолжает медленно расти. Отключение ионного луча (прекращение распыления) приводит к медленному восстановлению углерода (пик углерода растет). После одновременного отключения электронного и ионного лучей адсорбция углерода не наблюдается. Однако при последующем включении электронного луча пик углерода снова растет. Включение затем ионного луча, как и прежде, приводит к стабилизации пика углерода. Из этих экспериментов следует, что электронная бомбардировка оксидированной поверхности вызывает увеличение содержания на поверхности углерода.

В тех же условиях проводились эксперименты на образцах из титана с очищенной ионной бомбардировкой поверхностью. При бомбардировке ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией 2 кэВ высота пиков остается постоянной. После отключения ионного луча наблюдается слабое снижение высоты пика титана и рост пиков углерода и кислорода. Дальнейшая ионная бомбардировка приводит к удалению углерода и кислорода и к стабилизации пика титана. При одновременном прекращении ионной и электронной бомбардировки пики углерода и кислорода возрастают в отличие от случая оксидированной поверхности, когда пик углерода остается постоянным.

Форма пиков углерода, снятых при ионной бомбардировке титановой и оксидированной поверхности, свидетельствуют об образовании карбидов. Она отлична от формы пика углерода, снятого до начала ионной бомбардировки, который соответствует адсорбированному углероду.

Влияние адсорбции углерода во время анализа на профиль его распределения исследовалось при распылении пленок  $\text{TiO}_2$  толщиной 40 нм с большой и малой скоростью.

При большой скорости распыления (энергия ионов) 2 кэВ, ток –  $140 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ) в пленке содержится значительно меньше углерода, чем при малой (энергии ионов) – 0,5 кэВ, ток –  $30 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$ ). В последнем случае пик углерода достигает определенной величины, которая остается постоянной, пока в

области переходной зоны от оксида к металлу не начинается его дальнейший рост. Такой характер изменения величины пика углерода свидетельствует о том, что содержание углерода в пленке определяется адсорбционным процессом. Для уменьшения влияния этого процесса на результаты исследования профиля пленок необходимо производить анализы с достаточно высокой скоростью распыления. Однако, как известно [6, 7], использование ионов высоких энергии ведет к снижению разрешающей способности на глубину. Этот эффект также наблюдался при исследовании пленок  $\text{TiO}_2$ . В качестве критерии разрешающей способности на глубину принималась ширина переходной зоны оксид-металл  $\Delta l$ . Для определения  $\Delta l$  измерялся в период времени  $\Delta t$ , за который высота пика кислорода снижалась на определенную величину. Ширина переходной зоны рассчитывалась по формуле  $\Delta l = v \Delta t$ , где  $v$  – скорость распыления пленки. Измерения показали, что  $\Delta l$  увеличивается с увеличением толщины пленки и энергии бомбардирующих ионов. Вместе с тем уменьшение энергии ионов ниже 1 кэВ уже не приводит к увеличению разрешающей способности на глубину.

Из анализа полученных результатов следует, что первоначальное распыление поверхностных слоев пленок оксидов титана приводит к удалению адсорбированных молекул ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и др.). Об этом свидетельствует, например, быстрое уменьшение пика углерода при распылении. При энергии ионов 2 кэВ и токе 30 мА скорость распыления пленки  $\text{TiO}_2$  составляет  $6,5 \text{ нм} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Следовательно, адсорбированные слои удаляются менее, чем за 1 мин. С другой стороны, величина  $Q$  (см. рис. 1), измеряемая при той же энергии ионов, изменяется в начальный период времени медленно, что характерно для систем, в которых происходит преимущественное распыление одного компонента. Поскольку  $Q$  уменьшается с увеличением времени распыления, то таким преимущественно распыляемым компонентом в случае оксидированного титана является ион кислорода.

Эффект медленного изменения  $Q$  в начальный период процесса распыления имеет существенное значение при изучении стехиометрии тонких пленок оксидов титана. При анализе пленок толщиной менее 10 нм пленка может быть удалена до того, как  $Q$  достигнет постоянного значения, т. е. начальное уменьшение  $Q$  перекрывается уменьшением  $Q$  вследствие достижения границы раздела оксид – металл. Задачу определения измерения стехиометрического состава таких тонких пленок с глубиной, по-видимому, нельзя решить методом обычной оптической спектроскопии. Причина этого следует в эффекте преимущественного распыления, меняющем состав анализируемых слоев. Для пленок толщиной более 10 нм этот метод дает возможность получить информацию о стехиометрии пленок путем сравнения со стандартными образцами.

Влияние электронной бомбардировки на стехиометрию поверхностных слоев зависит от того, производится ли распыление поверхности ионной бомбардировкой. В отсутствие распыления наблюдается только небольшое изменение  $Q$  под действием электронной бомбардировки, а абсолютная величина этого изменения зависит от плотности электронного луча. Известно [8, 9], что электронная бомбардировка поверхности приводит к десорбции или, в случае оксидов, к восстановлению. Однако проведенные эксперименты не указывают на существование в заметных размерах восстановления поверхностных слоев. Следует при этом заметить, что электронная бомбардировка вызывает уменьшение пика титана (414 эВ), что может свидетельствовать о частичном восстановлении оксидной поверхности, но может также происходить под влиянием адсорбции.

Как уже отмечалось, электронная бомбардировка оксидной поверхности, происходящая одновременно с ионной бомбардировкой, стимулирует образование карбидов. Механизм этого процесса включает, по-видимому, взаимодействие между адсорбированным углеродсодержащими соединениями ( $\text{CO}$  или углеводородами), активной поверхностью оксидов титана и потоком электронов. Следует заметить, что на чисто металлической титановой поверхности образование карбидов происходит независимо от наличия или отсутствия электронной бомбардировки. Это связано с тем обстоятельством, что титан является сильным восстановителем. Учитывая, что электронная и ионная бомбардировка обладает также восстанавливающим действием, можно аналогичным образом объяснить образование карбидов на распыляемой поверхности титана.

Образование карбидов может влиять на результаты измерения профилей пленок различным образом. По этой причине наблюдаемые при небольшой скорости распыления профили могут не соответствовать действительным. Образование карбидов может также изменять отношение высот пиков кислорода и титана, искажая стехиометрию оксидных пленок. И, наконец, образование карбидов приводит,



по-видимому, к уменьшению разрешающей способности на глубину, поскольку карбиды плохо распыляются. Чтобы снизить образование карбидов в процессе анализа, необходимо работать с высокой плотностью ионного тока и поддерживать в экспериментальной камере низкое давление углеродсодержащих газов.

### **Выводы**

Показано, что отношения амплитуды пика кислорода к амплитуде пика титана от времени бомбардировки зависит от стехиометрии оксида, а также от экспериментальных условий (от энергии электронов и плотности электронного тока).

При профилировании пленок оксидов титана при определенных условиях наблюдается образование трудно распыляемых карбидов, изменяющих отношение амплитуды пика кислорода к амплитуде пика титана.

Электронная бомбардировка оксидированной поверхности происходящая одновременно с ионной бомбардировкой, стимулирует образование карбидов.

Показано, что влияние электронной бомбардировки на стехиометрию поверхностных слоев зависит от того, производится ли распыление поверхности ионной бомбардировкой.

### **Библиография**

1. Калыгина В.М., Егорова И.М., Прудаев И.А., Толбанов О.П. Механизм проводимости пленок оксида титана и структур металл–TiO<sub>2</sub>–Si // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50, № 8. С. 1036.
2. Fujishima A., Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode // Nature. 1972. V. 238, N 5358. P. 37.
3. Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D.W. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials // Chem. Rev. 2014. V. 114, N 19. P. 9919.
4. Пармон В.Н. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии: Гетерогенные, гомогенные и молекулярные структурно-организованные системы: сборник научных трудов. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7.
5. Ochiai T., Fujishima A. Photoelectrochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalyst and its applications for environmental purification // J. Photochem. Photobiol. C. 2012. V. 13, N 4. P. 247.
6. Бриггса Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха. М.: Мир, 1987. 600 с.
7. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 564 с.
8. Фельдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. М.: Мир, 1989. 564 с.
9. Еловигов С.С. Электронная спектроскопия поверхности и тонких пленок: учеб. пособие. М.: МГУ, 1992. 94 с.
10. Никитенков Н.Н. Основы анализа поверхности твердых тел методами атомной физики. Томск: ТПУ, 2012. 202 с.

## ВЛИЯНИЕ ФОТОГРАФИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛАТИН НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛОСКИХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ AgBr

Карданова З.И., \*Азизов И.К., Пшуков А.М., Шебзухова М.А., Савинцев А.П.

*Кабардино-Балкарский Государственный Университет им. Х.М. Бербекова*

\*kocev.isuf@mail.ru

*В статье представлены результаты исследований плоских микрокристаллов бромистого серебра с гранями [111] на поверхности желатиновых пленок. Методом синтеза определялось наличие фотографически активных компонент в различных фотографических желатинах. Показано присутствие в японских инертных желатинах аналитически неопределяемых, фотографически активных примесей, влияющих на формирование плоских микрокристаллов бромида серебра и их чувствительность. Результаты исследований позволяют оценить фотографическую активность желатин.*

**Ключевые слова:** плоские микрокристаллы бромистого серебра, пластическая деформация, фотографические желатины различной активности.

## EFFECT OF PHOTOGRAPHICALLY ACTIVE IMPURITIES GELATIN ON THE FORMATION OF FLAT MICROCRYSTALS AgBr

Kardanova Z.I., Azizov I.K., Pshukov A.M., Shebzukhova M.A., Savintsev A.P.

*Kabardino-Balkarian State University*

*The article presents the results of studies of flat silver bromide microcrystals with [111] faces on the surface of gelatin films. The presence of photographically active components in various photographic gelatins was determined by the synthesis method. The presence of analytically undetectable photographically active impurities in Japanese inert gelatins, which affect the formation of flat silver bromide microcrystals and their sensitivity, is shown. The results of the studies allow us to estimate the photographic activity of gelatin.*

**Keyword:** flat microcrystals of silver bromide, plastic deformation, photographic gelatins of varying activity.

### Введение

Целью настоящей работы являлось выяснение наличия в желатинах различных производителей фотографически активных примесей, влияющих на формирование плоских микрокристаллов (МК) бромида серебра.

Также стимулировало наши дальнейшие исследования свойств плоских МК бромистого серебра, возможность использования обнаруженного нами [1–3] явления пластической деформации МК под действием электромагнитного излучения в диапазоне собственного поглощения бромида серебра (428–463 нм) с целью создания датчика для регистрации мало интенсивных излучений в сине-фиолетовой части спектра, а также для изготовления фотографических материалов с плоскими МК [4], регистрирующих слабые коротковолновые излучения видимой области спектра.

### Материалы и методика эксперимента

Методика получения МК: 50 мл 1 %-ного раствора  $\text{AgNO}_3$  в течение трёх мин вливали в 50 мл одно-нормального раствора  $\text{KBr}$  при температуре 35 °С. Осадок промывали декантацией и заливали 300 мл 15 %-ного раствора аммиака. Отверстие сосуда закрывалось плотной бумагой, и раствор простаивал 1–2



суток при комнатной температуре, после чего раствор тонким слоем наносили на предметное стекло. Через 1–2 мин на поверхность стекла оседали крупные, диаметром 20–100 мкм МК (рис. 1). Во избежание оседания более мелких кристаллов избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой. Готовые препараты промывали дистиллированной водой для удаления растворимых солей.

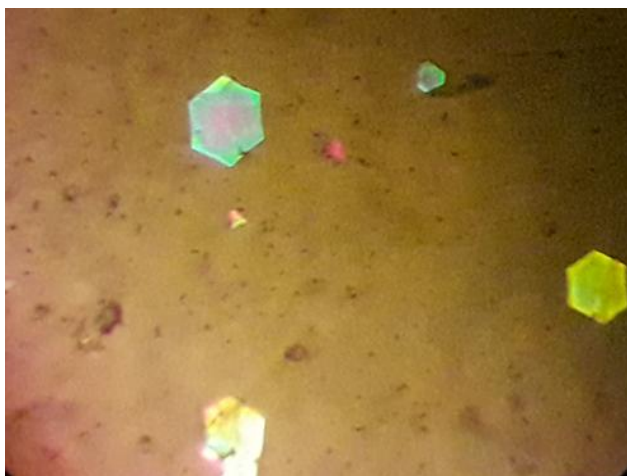


Рис. 1. Фотография микрокристаллов бромида серебра, полученная с помощью оптического микроскопа

Для обнаружения влияния различных типов желатин на формирование плоских МК AgBr, одинаковые объемы 6 %-х растворов фотографических желатин наносили на стеклянные пластины. Полученные желатиновые пленки сушили при комнатной температуре без доступа воздуха. На высушенные желатиновые пленки наносили равные объемы аммиачного раствора AgBr.

Для исследований брали японский и российский инертный желатин, и российский фотографически активный желатин. К инертным относятся те сорта, которые практически не содержат (аналитически определяемых примесей) сенсibilизаторов или тормозителей и оказывают минимальное влияние на светочувствительность эмульсий. Активные сорта, напротив, сильно влияют на светочувствительность эмульсий даже в процессе их расплавления [6]. Фотографические свойства инертных желатин можно изменить, добавляя синтетические вещества с нужными свойствами.

### Результаты и их обсуждение

Наблюдение за ростом МК на оптическом микроскопе VELOMET показало, что на поверхности инертной российской фотографической желатине образуются крупные плоские кристаллы и небольшое количество мелких кристаллов различной величины и толщины в основном с гранями [111] [7, 8, 11], но не обнаружены деформированные МК (рис. 2).

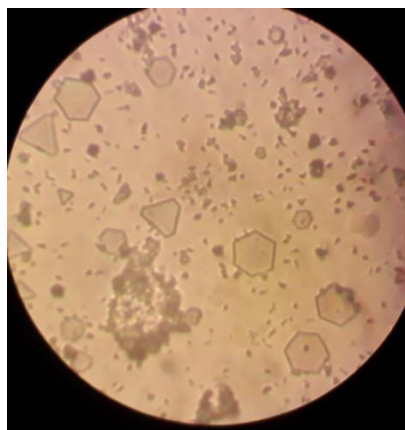
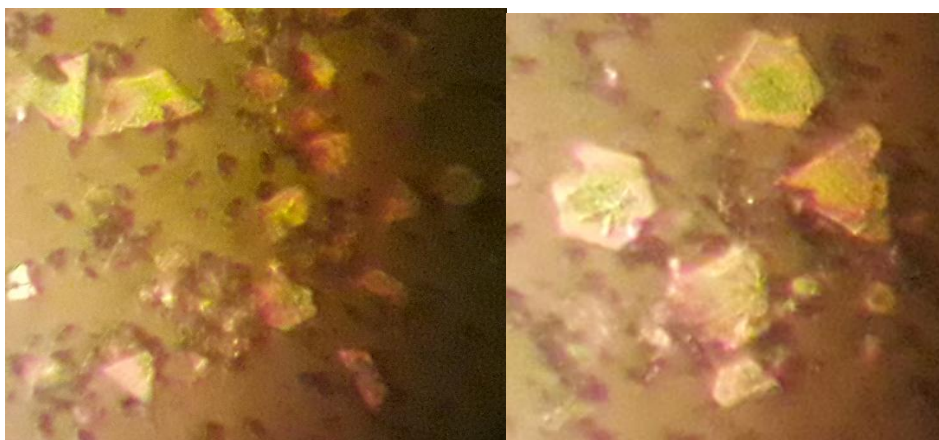


Рис. 2. Фотография микрокристаллов, синтезированных на поверхности инертной российской фотографической желатине в проходящем свете

Фотографически активные компоненты, содержащиеся в желатиновой пленке, создали центры скрытого изображения в растущих МК бромида серебра [8, 9]. Свидетельством этого является разложение МК бромида серебра под действием актиничного света, а также изменения окраски МК (*рис. 3*). При этом по интерференционному цвету (окраске) можно оценить толщину плоских кристаллов.



*Рис. 3.* Фотография микрокристаллов, синтезированных на поверхности высокоактивной фотографической желатине, в отраженном свете, полученная с помощью атомно-силового микроскопа

Одной из важных характеристик интерференции является зависимость окраски МК от показателя преломления. При поглощении света МК галогенида серебра возбужденные фотоэлектроны восстанавливают межузельные ионы серебра, такой процесс сопровождается изменением показателя преломления МК. Так как фотолитическое серебро агрегируется в наиболее дефектных местах поверхности (объема) МК, то это приводит к изменению интерференционной картины в местах выхода фотолитического серебра. Из-за изменения показателя преломления в этих местах происходит изменение окраски (цвета), что позволяет восстановить предысторию роста самого МК и проследить эволюцию образования серебряных агрегатов на поверхности МК.

Наблюдая за ростом МК бромистого серебра на поверхности японской инертной желатины, мы обнаружили много деформированных плоских МК. На *рис. 4* отчетливо видны деформированные МК AgBr треугольной формы, чего не наблюдается при синтезе МК на поверхности российской инертной желатины.



*Рис. 4.* Фотография деформированного микрокристалла на поверхности японской инертной фотографической желатине в отраженном свете

Исходя из результатов эксперимента можно предположить, что в японских фотографически инертных желатинах содержатся фотографически активные примеси, влияющие на формирование плоских МК

галогенидов серебра, а также оказывающих существенное влияние на их светочувствительность. Пластическая деформация при действии излучения происходит довольно быстро, в течение 1–2 с с начала засветки.

Для выяснения возможных корреляций между фотографической активностью и структурой высушенных фотографических желатиновых пленок, провели исследования их поверхностей с помощью атомно-силового микроскопа Solver P47. Результаты показали, что различной активности фотографические желатины имеют отличную друг от друга структуру поверхности, хотя образцы были приготовлены при абсолютно одинаковых условиях. Так, поверхность инертных желатин имеет чрезвычайно много неровностей- в виде кристаллитов (рис. 5), тогда как на поверхности малоактивных желатин имеются на порядок меньше кристаллитов, количество кристаллитов на поверхности японской инертной желатины гораздо больше, чем на инертной российской (рис. 6).

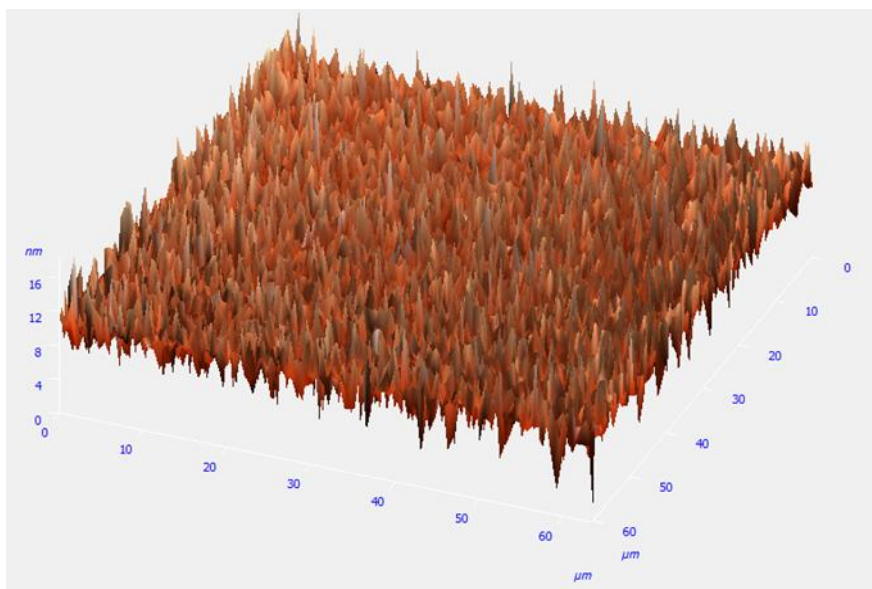


Рис. 5. Фотография поверхности, высушенной японской инертной желатины, сделанная с помощью атомно-силового микроскопа

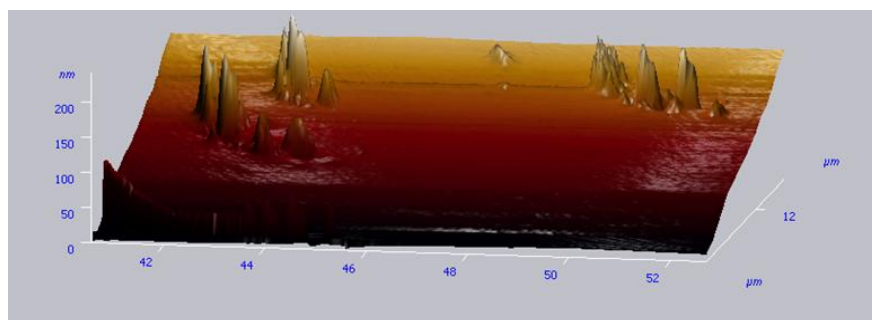


Рис. 6. Фотография поверхности высушенной российской инертной желатины, сделанная с помощью атомно-силового микроскопа

Показано [10], что кристаллиты являются активными ловушками фотоэлектронов, возможно, это и является причиной наличия многих деформированных МК на поверхности японской инертной желатины.

Наблюдая за ростом МК бромида серебра, мы впервые обнаружили деформацию МК бромистого серебра вдоль трех кристаллографических осей, т. е. всестороннее сжатие, под действием сине-фиолетовой части спектра 428–463 нм (рис. 7).

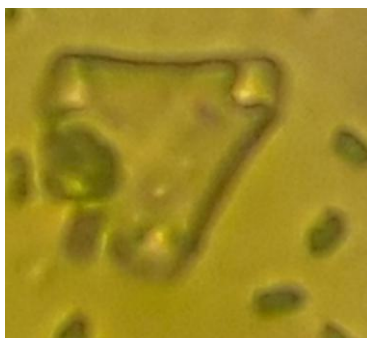


Рис. 7. Фотография деформированного микрокристалла, синтезированного на поверхности пленки японской инертной фотографической желатины в проходящем свете

В ранее опубликованных работах [1–3] деформация МК наблюдалась как загибание острых углов МК структура его верхней треугольной формы с гранями [111] под действием света, как показано на рис. 8. Механизм явления всестороннего сжатия нуждается в дальнейшем объяснении.

### Заключение

При проведении экспериментов методом синтеза, плоских микрокристаллов бромистого серебра на поверхности высушенных желатиновых пленок обнаружен новый вид деформации, всестороннее сжатие МК бромидов серебра под действием света. Этот метод можно применить и для определения наличия фотографических активных примесей в желатинах. Существует несколько альтернативных механизмов формирования и роста плоских МК, одним из которых является механизм образования плоских МК путем коалесценции изометричных октаэдрических [111] МК. Однако мы получили ряд экспериментальных фактов [1–3], свидетельствующих о существовании ионного механизма роста плоских МК. Возможно, в случае всестороннего сжатия могут сосуществовать конкурентный, ионный и коалесцентный механизмы роста плоских МК, а инертный японский желатин содержит некий компонент стимулирующий эффект пластической деформации.

Несенсибилизированное собственное поглощение бромидов серебра, максимум которого находится в пределах 428–463 нм, за счет которого происходит деформация, может быть использован в качестве датчика низкоинтенсивного излучения в сине-фиолетовой части спектра, возникающего при регистрации элементарных частиц.

### Библиография

1. Азизов И.К., Лиев А.Х., Хоконов Х.Б. Оптические явления в плоских МК галогенидов серебра // Кристаллография. 2002. № 6. С. 346–349.
2. Azizov I.K., Live A.Kh., Khokonov Kh.B. Optical Phenomena in Planar AgBr Microcrystals // Crystallography Reports. 2003. V. 48, N 32. P. 311–314.
3. Azizov I.K., Belingotov B.A., Kardanova Z.I., Khokonov Kh.B. Mechanical deformation of flat silver bromide microcrystals under illumination // Crystallography Reports. 2012. V. 57. P. 920–922.
4. Акимов. И.А. Элементарные процессы в молекулах. М., 1966. 397 с.
5. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. М.: Наука, 1972. 104 с.
6. Миз К., Джеймс Т.Д. Теория фотографического процесса, 1973. 75 с.
7. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., 1951. 484 с.
8. Карданова З.И., Ципинова А.Х., Азизов И.К. Исследование люминесцентных свойств желатины и ее влияние на люминесценцию микрокристаллов AgBr // Кристаллография. 2022. Т. 67, № 2. С. 299–303.
9. Карданова З.И. Об аномальной фосфоресценции органического полупроводника // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. Вып. май. С. 8–9.
10. Каргужанский А.Л., Азизов И.К. Спектральные и кинетические различия люминесценции фотографических желатин разных типов // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. Т. 19, № 5. С. 872–876.
11. Милан А., Деви Н., Ван-Руст С. Морфология и двухплоскостная структура стержневых кристаллов бромистого серебра // Физика. Химия. Физика. 2000. № 2. С. 171–175.

---

---

# ХИМИЯ

---

---

УДК 541.6+546.284

## СИНТЕЗ АЛЛИЛПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛАМИДА

Бляшев А.В., Бегиева М.Х., Жабоева Э.Э., Балкизова Д.Р.,  
Катаева-Тенова А.Ю., Сулиманова М.С., Камбаров М.М., \*Бегиева М.Б.

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

\*madibeg@mail.ru

*Синтезирован ряд мономеров аллилпроизводных акриламида алкилированием акриламида в водной и водно-органической среде. Приведен анализ ИК-спектров акриламида и аллилпроизводных акриламида. Показана возможность получения алкилированного акриламида – N-аллилакриламида и N,N-диаллилакриламида.*

**Ключевые слова:** синтез, алкилирование, N-аллилакриламид, N,N-диаллилакриламид, акриламид, ИК-спектр.

## SYNTHESIS OF ALLYL DERIVATIVES OF ACRYLAMIDE

Blyashev A.V., Begieva M.Kh., Zhaboeva E.E., Balkizova D.R.,  
Kataeva-Tenova A.Yu., Sulimanova M.S., Kambarov M.M., Begieva M.B.

*Kabardino-Balkarian State University*

*A series of monomers of allyl derivatives of acrylamide were synthesized by alkylation of acrylamide in aqueous and aqueous-organic media. An analysis of the IR spectra of acrylamide and allyl derivatives of acrylamide is presented. The possibility of obtaining alkylated acrylamide – N-allylacrylamide and N,N-diallylacrylamide has been shown.*

**Keywords:** synthesis, alkylation, N-allylacrylamide, N,N-diallylacrylamide, acrylamide, IR-spectrum.

### Введение

Интерес исследователей к синтезу полимеров на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, создающих условия для их химической модификации [1–4].

В связи с этим целью данной работы являлось исследование особенностей процессов синтеза мономера на основе акриламида и хлористого (бромистого) аллила, для получения высокомолекулярных водорастворимых полимеров с регулируемым кислотно-основным и гидрофильно-гидрофобным балансом, а также новых полимерных композитов.



### Эксперимент

Акриламид (АА) ( $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ) –  $\text{MM}=71,08$ ,  $T_{\text{пл}} = 84 \pm 5^\circ\text{C}$  [5].

Бромистый и хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над  $\text{CaCl}_2$ ,  $T_{\text{кип.}}$  бромистого аллила  $=69,5\text{--}70,0^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1,4651$ ,  $T_{\text{кип.}}$  хлористого аллила составляла  $45^\circ\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1,4100$ .

ИК-спектры регистрировались на приборе Perkin Elmer Spektrum Two в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ .

### Результаты и их обсуждение

В ходе работы был проведен синтез и исследована структура аллилпроизводных акриламида. Известно, что акриламид (АА) является токсичным веществом. Акриламид и его производные действуют преимущественно на нервную систему при любом пути поступления в организм (нарушается координация движений, возникают атаксия, судороги, параличи). Поражаются также печень и почки. Легко проникая через неповрежденную кожу, вызывают развитие неврологических симптомов. Однако полимер, получаемый на основе акриламида, полиакриламид, не является токсичным веществом. Полиакриламид относится к числу доступных и сравнительно недорогих водорастворимых полимеров неионогенного характера с уникальным комплексом прикладных свойств. Главным недостатком водных растворов полиакриламида является низкая солестойкость. В сильно минерализованных водных растворах такие полимеры теряют свою эффективность, а в некоторых случаях вообще выпадают из раствора. Улучшение свойств полиакриламида может быть достигнуто введением в основную полимерную цепь гидрофобных группировок, что должно способствовать образованию ассоциирующих амфифильных полимеров с уникальными реологическими свойствами. Поэтому введение в структуру акриламида аллильных групп, по нашему мнению, должно способствовать уменьшению токсичности мономера и улучшению реологических свойств водорастворимого полимера.

Синтез N-аллилакриламида и N,N-диаллилакриламида проводили алкилированием акриламида хлористым (бромистым) аллилом по схеме (1).

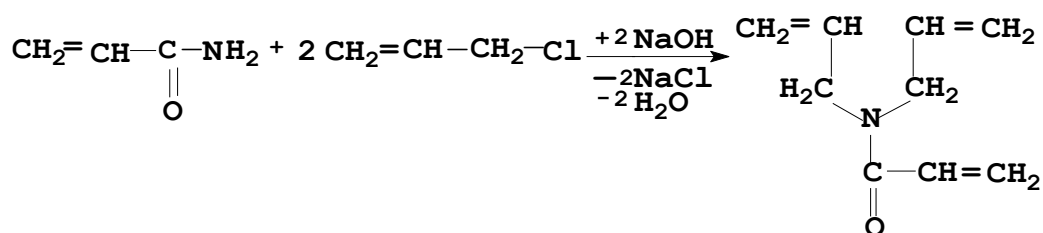


Схема 1

ИК-спектр акриламида имеет специфические спектры поглощения характерные для валентного колебания N-H первичного амида: антисимметричные  $3352\text{ см}^{-1}$ , симметричные  $3198\text{ см}^{-1}$ ; перекрывание валентного колебания  $\text{C}=\text{O}$  и полосы амид (I)  $1679\text{ см}^{-1}$ ; деформационное колебание N-H (полоса Амид (II))  $1617\text{ см}^{-1}$ ; присутствие валентного колебания в области  $1432\text{ см}^{-1}$  характерное для группы C-N (рис. 1), что совпадает с литературными данными [6].

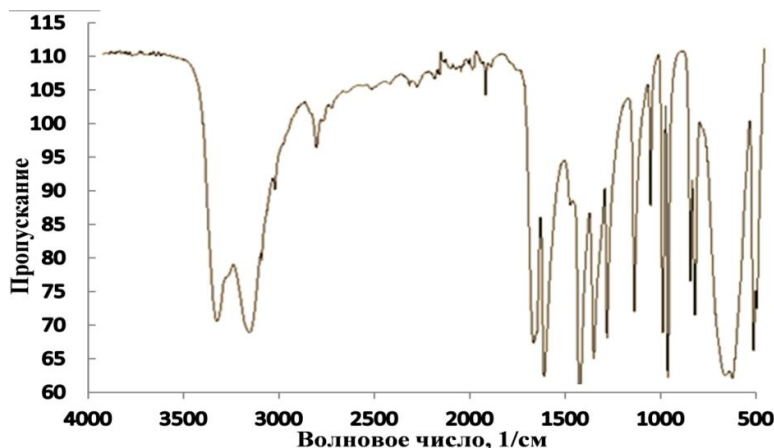


Рис. 1. ИК-спектр акриламида

В ИК-спектре N,N-диаллилакриламида (рис. 2) присутствуют спектры интенсивного поглощения в области  $1620\text{ см}^{-1}$  характерное для несопряженной  $\text{C}=\text{C}$ -группы, а также интенсивная полоса поглощения в области  $1485\text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний  $-\text{NR}_2$ , и практически отсутствуют специфические спектры поглощения характерные для валентного колебания N-H первичного амида: антисимметричные  $3352\text{ см}^{-1}$ , симметричные  $3198\text{ см}^{-1}$ .

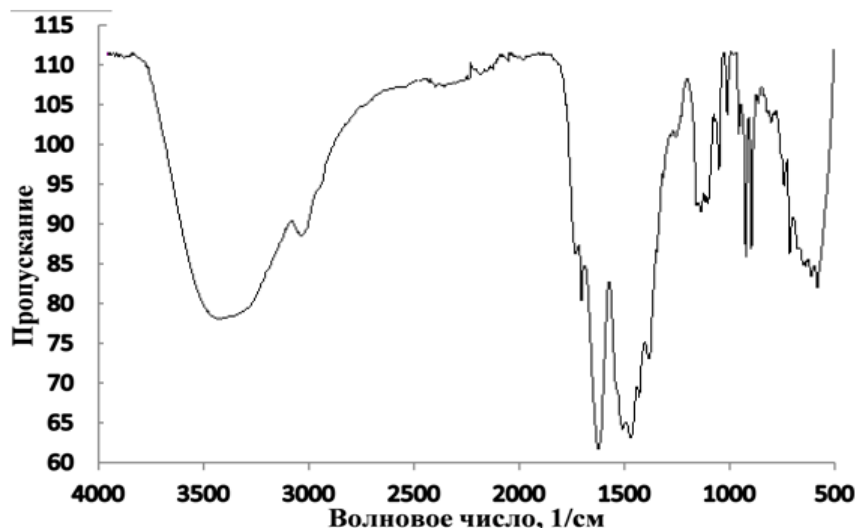


Рис. 2. ИК-спектр N,N-диаллилакриламида

### Выводы

Приведенные данные свидетельствует о протекании реакции алкилирования по аминогруппе акриламида. Наши предположения подтверждаются также данными элементного анализа.

*Авторы благодарят сотрудников ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» и НОЦ «Полимеры и композиты» при КБГУ им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследования.*

### Библиография

1. Патент РФ № 2458045. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и способ получения / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев. Оpubл. 10.08.2012 г. Бюл. № 22.
2. Патент РФ № 2473539. N,N-диаллилспарагиновая кислота и способ ее получения / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ю.А. Малкандуев, М.Х. Лигидов. Оpubл. 27.01.2013 г. Бюл. № 3.
3. Патент РФ № 2529028. N,N-диаллиллейцин / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев. Оpubл. 27.09.2014 г. Бюл. № 27.
4. Патент (РФ) № 2533835. N,N-диаллилваллин / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев. Оpubл. 24.09.2014 г. Бюл. № 32.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия, 1978. 392 с.
6. Коробейничева И.К. Метод инфракрасной спектроскопии в структурных исследованиях: учеб. пособие. Новосибирск: Институт органической химии АСССР, 1977. 50 с.

## СУЛЬФИДНЫЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ ВОДЫ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А.\*, Тлупов Т.Х., Иванова Л.С.,  
Мирзоева А.Х., Крымукова И.А., Кумышева К.А., Хадзегова А.О.

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

\*ykumysheva@mail.ru

*В статье представлено фармакологическое лечебное действие воды, обусловленное наличием сероводорода и гидросульфид-иона, содержание которых в сумме (общего сероводорода –  $\Sigma H_2S$ ) не должно быть менее 10 мг/л. Была изучена зависимость соотношения между  $H_2S$  и  $HS^-$  от величины pH: в кислой среде присутствует преимущественно  $H_2S$ , в щелочной –  $HS^-$ , и только в сильнощелочной становится возможным появление иона  $S^{2-}$ .*

*Наибольшее практическое значение имеет вода Исли-Су. Большую ценность этим источникам придают, кроме сероводорода, содержащиеся в ней соединения брома и йода.*

**Ключевые слова:** фармакология, минеральные воды, газовый режим, минерализация, сульфиды.

## SULFIDE MINERAL WATERS KABARDINO-BALKAR REPUBLIC

Kazancheva L.A., Mirzoeva A.A., Kumysheva Yu.A., Tlupov T.Kh., Ivanova L.S.,  
Mirzoeva A.Kh., Krymukova I.A., Kumysheva K.A., Khadzegova A.O.

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*The article presents the pharmacological therapeutic effect of water due to the presence of hydrogen sulfide and hydrosulfide ion, the content of which in total (total hydrogen sulfide –  $\Sigma H_2S$ ) should not be less than 10 mg/l. The dependence of the ratio between  $H_2S$  and  $HS^-$  on the pH value was studied: mainly  $H_2S$  is present in an acidic medium,  $HS^-$  is present in an alkaline medium, and only in a highly alkaline one the appearance of the  $S^{2-}$  ion becomes possible. Isli-Su water is of the greatest practical importance. Besides hydrogen sulfide, bromine and iodine compounds contained in it add great value to these sources.*

**Keywords:** pharmacology, mineral waters, gas regime, mineralization, sulfides.

### Введение

Сера относится к числу микробиогенных элементов, оказывающих биологическое действие на организм человека и животных, а также на процессы жизнедеятельности растений. Поэтому при изучении гидрохимического и физико-химического режима минеральных вод сере и ее соединениям, в которых она содержится, уделялось особое внимание. Обследованию подвергались минеральные воды, расположенные на территории КБР, относящиеся по химическому составу к карбонатным, хлоридным и сульфидным.

Для деления источников минеральных вод на группы анализируют такие показатели, как уровень минерализации, ионный и газовый состав, температура, кислотность или щелочность, радиоактивность. По уровню минерализации воды бывают от слабоминерализованных до крепких рассольных видов. По кислотности минеральная вода бывает от нейтральной до щелочной, а по температуре от очень холодной, ниже 40°, до термальной и высокотермальной, выше 42°.

Территория Кабардино-Балкарской Республики характеризуется широким разнообразием и богатством минеральных вод.



Сульфидные минеральные воды распространены в основном в артезианских структурах и характеризуются большим разнообразием химического состава, минерализации и концентрации общего сероводорода.

В этих бассейнах возникают благоприятные условия для биогенного и абиогенного восстановления сульфатов и накопления в водах сероводорода и гидросульфидов, а остальные типы сульфидных вод в артезианских бассейнах – с нефтеносными, битуминозными, часто довольно глубоко залегающими породами, ассоциирующимися с гипсово-ангидритовыми толщами.

### Методы и принципы исследования

Исследования проводили в водоемах, расположенных в разных климатических зонах республики. Базой для изучения химического состава минеральных вод и определения сульфидного состава послужили источники и скважины, изливающие минеральную воду на территории Кабардино-Балкарской республики [1].

В наших исследованиях сульфиды в водных растворах определяли с использованием проявительной колонки с катионообменником в К-форме (трехколоночная хроматография). Объем дозирующей петли 30 мкл. Получили градуировочный график определения сульфида в диапазоне концентраций 0,01–5 мг/л серы. Воспроизводимость при определении 0,04 мг/л (по сере). Предложенный вариант анализа позволяет без дополнительных стадий пробоподготовки проводить определение сероводородной кислоты с высокой чувствительностью в достаточно широком диапазоне концентраций.

### Результаты и обсуждение

Сероводород и его соли присутствуют в природных минеральных водах в малых количествах, являясь продуктами разложения органических веществ.

Присутствие в воде сероводорода является причиной деятельности сульфидных бактерий, вырабатывающих сероводород. Содержание их в водной среде обуславливает выраженное вредное влияние на санитарный режим водоема [2].

На территории Кабардино-Балкарской Республики расположено много источников и скважин, изливающих минеральную воду.

К сероводородным, или сульфидным, минеральным водам относят воды, в которых содержится общий, титруемый йодом сероводород (или сера) в количестве не менее 10 мг/л. Под общим сероводородом ( $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ ) понимается сумма содержащих серу неорганических веществ: свободного, молекулярного сероводорода ( $\text{H}_2\text{S}$ ), гидросульфидного иона ( $\text{HS}^-$ ), тиосульфата ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), сульфита ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), сульфида ( $\text{S}^{2-}$ ), т. е.

$$\Sigma [\text{H}_2\text{S}] = [\text{H}_2\text{S}] + \text{HS}^- + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{S}^{2-}.$$

Соотношение между отдельными формами сероводорода зависит от температуры воды, а также от ее щелочности или кислотности, которые характеризуются значением pH.

Сульфидные воды делятся на три группы:

- собственно сероводородные воды, содержащие недиссоциированный сероводород (pH = 5,0–6,5);
- сероводородно-гидросульфидные воды (pH = 6,5–7,5);
- гидросульфидные или гидросернистые воды, содержащие преимущественно  $\text{HS}^-$ , (pH = 7,5–9,0).

С повышением температуры воды диссоциация сероводорода усиливается, и pH их сдвигается в более кислую область.

По содержанию общего сероводорода сульфидные воды делят на четыре группы:

- слабосульфидные воды (10–50 мг/л);
- воды средней концентрации (50–100 мг/л);
- крепкие сульфидные воды (100–250 мг/л);
- особо крепкие (свыше 250 мг/л).

Факторами, определяющими химический состав минеральных вод, являются минералогический состав вмещающих пород и характер циркуляции [3].

В зависимости от общей минерализации воды делятся на следующие виды:

- слабоминерализованные (1–2 г/л);
- малой минерализации (2–5 г/л);

- среднеминерализованные (5–15 г/л);
- сильноминерализованные;
- рассольные минеральные воды (35–150 г/л);
- крепкорассольные воды (150 г/л и выше).

На минерализацию вод влияют природные факторы. Природная минерализация зависит от геологии района происхождения вод и определяется различным уровнем растворимости минералов (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав источников минеральных вод Кабардино-Балкарской республики

| Гидрохимическая характеристика минеральных вод | Название источников минеральных вод, мг/л |         |             |        |              |                |
|------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------|-------------|--------|--------------|----------------|
|                                                | Приэльбрус-ская                           | Исли-Су | Тхобзашхопс | Кураты | Бабугентский | Светловод-ское |
| Температура, °С                                | 23                                        | 41      | 21          | 28     | 21           | 48             |
| pH                                             | 8,6                                       | 7,3     | 7,8         | 8,6    | 8,7          | 7,5            |
| БПК <sub>бихроматная</sub>                     | 20,2                                      | 24,1    | 23,1        | 26,3   | 28,7         | 28,8           |
| БПК <sub>перманганатная</sub>                  | 4,3                                       | 4,2     | 4,7         | 4,5    | 4,1          | 4,7            |
| Растворенный O <sub>2</sub>                    | 10,3                                      | 10,4    | 10,6        | 11,0   | 11,2         | 11,6           |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                   | 1,2                                       | 1,3     | 1,6         | 1,7    | 2,0          | 2,03           |
| NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>                   | 0,031                                     | 0,033   | 0,003       | 0,039  | 0,04         | 0,04           |
| HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , г/л            | 0,141                                     | 0,478   | 0,809       | 0,154  | 0,274        | 0,256          |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , г/л            | 0,019                                     | –       | –           | 0,016  | 0,036        | –              |
| CO <sub>2</sub>                                | 3,5                                       | 3,7     | 4,0         | 4,1    | 4,4          | 4,7            |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , г/л            | 0,037                                     | 3,016   | 3,165       | 0,036  | 0,120        | 0,057          |
| SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                  | 0,029                                     | 0,027   | 0,029       | 0,003  | 0,029        | 0,027          |
| H <sub>2</sub> S + HS <sup>-</sup>             | 10,1                                      | 77,9    | 90,8        | 10,4   | 18,1         | 23,0           |
| Cl <sup>-</sup> , г/л                          | 0,036                                     | 0,874   | 0,749       | 0,038  | 0,092        | 0,012          |
| Br <sup>-</sup> , мг/л                         | 0,6                                       | 3,5     | 2,5         | –      | –            | –              |
| I <sup>-</sup> , мг/л                          | 0,3                                       | 1,8     | 1,2         | –      | –            | –              |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>                  | 0,25                                      | 0,29    | 0,41        | 0,53   | 0,6          | 0,62           |
| Ca <sup>2+</sup> , г/л                         | 0,004                                     | 0,199   | 0,157       | 0,004  | 0,005        | 0,052          |
| Mg <sup>2+</sup> , г/л                         | 0,001                                     | 0,103   | 0,161       | 0,001  | 0,001        | 0,011          |
| Na <sup>+</sup> + K <sup>+</sup> , г/л         | 0,104                                     | 1,766   | 1,853       | 0,106  | 0,240        | 0,050          |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , мг/л            | 0,1                                       | 13,4    | 8,8         | 0,1    | 0,1          | –              |
| Fe <sub>общ</sub> , г/л                        | –                                         | –       | 0,004       | –      | –            | –              |
| H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , г/л          | 0,021                                     | 0,050   | 0,034       | 0,020  | 0,021        | 0,018          |
| HBO <sub>2</sub> , мг/л                        | –                                         | 8,1     | 9,7         | –      | –            | –              |
| H <sub>2</sub> S <sub>общ</sub> , мг/л         | 17,3                                      | 92,3    | 125,3       | 12,7   | 22,6         | 30,6           |
| Минерализация, г/л                             | 4,366                                     | 6,565   | 6,979       | 5,377  | 3,790        | 2,456          |

Исследуемые минеральные источники расположены в области северной моноклинали Главного Кавказского хребта, сложенной верхнеюрскими, меловым, палеогеновыми и неогеновыми породами, полого падающими на северо-восток и погружающимися под мощные четвертичные отложения.

В гидрогеологическом отношении месторождение минеральных вод приурочено к юго-западной краевой части Восточно-Предкавказского артезианского бассейна, имеющего моноклиналиное строение и сложенного чередующимися водоносными и водоупорными породами.

Известняки района содержат сульфидный материал. Формирование сульфидных минеральных вод связано с химическими и микробиологическими процессами [4].

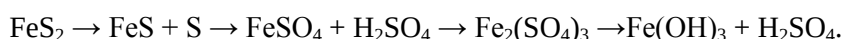
К первоочередным поставщикам сульфидов и сероводорода относятся процессы восстановления, протекающие на фоне биохимического окисления и бактериального разложения различных органических соединений [5].

Особенной интенсивностью отличаются процессы, протекающие в подземных источниках и придонных слоях открытых водоемов.

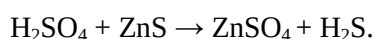
Естественными катализаторами служат: дефицит кислорода и слабое перемешивание водных масс.

Кислородное обогащение и микробиологическая активность быстро снижают сероводородную насыщенность. В результате жизнедеятельности тионовых, бесцветных и окрашенных серных бактерий, и окисления органических веществ в воду выделяются сульфаты и сера. Процесс проходит с высокой интенсивностью – за сутки в литре воды может быть образовано до 0,5 г сероводорода. Данное сернистое соединение отличается токсичностью и неприятным запахом, серьезно ухудшающим органолептические показатели воды. Такую воду нельзя использовать как для питья, так и хозяйственных целей [6, 7].

При окислении сульфидного материала образуется серная кислота:



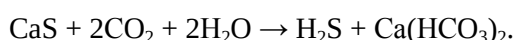
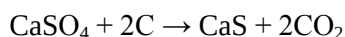
Серная кислота действует на сульфиды цинка и железа. При этом образуется сероводород, который, растворяясь в воде, придает ей специфические свойства.



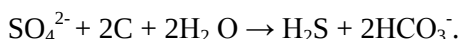
Доминирующую роль играет процесс взаимодействия серной кислоты с известняками



Дальнейшее преобразование связано с взаимодействием сульфатов щелочноземельных металлов с органическим веществом



В суммарном виде процесс восстановления сульфатов можно представить таким образом:



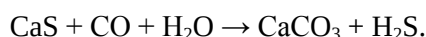
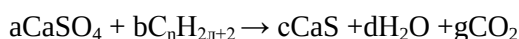
Этот процесс ведет к обогащению воды гидрокарбонатными ионами и сероводородом.

При наличии в водовмещающих породах углеводородных газов процесс десульфатации идет за счет взаимодействия этих газов с сульфатами при участии десульфатирующих бактерий



Известняки района исследования характеризуются битуминозностью. Восстановительная обстановка является возможным источником сероводорода [5].

Образование сероводорода идет главным образом за счет восстановления сульфата кальция углеводородами типа  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  до сульфида кальция, который, взаимодействуя с двуокисью углерода и водой, образует карбонат кальция и сероводород



В песчано-глинистых отложениях, которые всегда богаты солями и оксидами железа и других тяжелых металлов, сероводород связывается с образованием сульфидов металлов.

Результаты химического анализа минеральных вод (см. табл. 1) показывают, что на территории республики воды исследуемых источников содержат сероводород ниже бальнеологических норм.

Вода источника Исли-Су относится к водам средней концентрации, а вода Тхобзашхопс – к крепким сульфидным водам. По значению pH минеральные воды Исли-Су относятся к сероводородно-гидросульфидным, а вода Тхобзашхопс – к гидросульфидным.

Наибольшее практическое значение имеет вода Исли-Су. Большую ценность этим источникам придают, кроме сероводорода, содержащиеся в ней соединения брома и йода.

Вода источников Исли-Су и Тхобзашхопс являются аналогами лечебных сульфидных вод Серноводска, Ейска, Сергиевских вод (Куйбышевская область), следовательно, они терапевтически активны.

### **Выводы**

1. Формирование химического состава минеральных сульфидных вод определяется минералогическим составом вмещающих пород, характером циркуляции вод и протекающими в них химическими, микробиологическими процессами, среди которых играет важную роль взаимодействие серной кислоты с известняками.

2. К первоочередным поставщикам сульфидов и сероводорода относятся процессы восстановления, протекающие на фоне биохимического окисления и бактериального разложения различных органических соединений. Естественными катализаторами служат: дефицит кислорода и слабое перемешивание водных масс.

3. Кислородное обогащение и микробиологическая активность быстро снижают сероводородную насыщенность. В результате жизнедеятельности тионовых, бесцветных и окрашенных серных бактерий, и окисления органических веществ в воду выделяются сульфаты и сера.

4. Исследования показали, что наибольшее практическое значение имеет вода источника Исли-Су, которая относится к водам средней концентрации (сероводородно-гидросульфидные) и источник Тхобзашхопс – с крепкими сульфидными водами (гидросульфидными). Воды источников Приэльбрусская, Кураты, Бабугентский, Светловодское содержат сероводород ниже бальнеологических норм.

5. По значению рН минеральные воды Исли-Су относятся к сероводородно-гидросульфидным, а вода Тхобзашхопс – к гидросульфидным.

### **Библиография**

1. Казанчева Л.А. Особенности эколого-гидрохимического режима малых водоемов Кабардино-Балкарской республики: дисс..., к.б.н., 03.00.16, 03.00.32 / Дагестанский государственный университет. Махачкала, 2004. Экология. Биологические ресурсы. FB 9 04-3/2192-2 С. 55–56.

2. Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А. Роль природных факторов в формировании состава поверхностных вод КБР // Известия КБГАУ. 2023. № 1 (39). С. 7–14.

3. Кюль Е.В., Реутова Н.В., Корчагина Е.А., Реутова Т.В. Геоэкологические исследования на территории Кабардино-Балкарской республики с 2012 по 2018 годы. Т. 2. Пространственное распределение примесей в водах бассейнов главных рек Кабардино-Балкарской республики. Нальчик: Издательство КБНЦ РАН, 2019. 773 с.

4. Газаев М.А., Атабиева Ф.А., Кучменова И.И., Жинжакова Л.З. Особенности формирования химического состава воды ледниковой реки Черек Безенгийский // Вода: Химия и Экология. 2016. № 3. С. 73–76.

5. Волков И.И., Кокрятская Н.М., Розанов А.Г., Гриненко В.А., Демидова Т.П. Окислительно-восстановительные процессы раннего диагенеза осадков Белого моря // Материалы XV международной научной школы по морской геологии «Геология морей и океанов». М.: ГЕОС, 2003. Т. 2. С. 159–160.

6. СанПин 2.1.4.556-96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». М.: Минздрав России, 2000. 81 с.

7. Газаев М.А., Белоненко Э.А., Жинжакова Л.З., Атабиева Ф.А., Иттиев А.Б. Биогенные вещества в речных и питьевых водах высокогорья Кабадино-Балкарской республики // Материалы Международной конференции «Горные экосистемы и их компоненты». Нальчик, 2005. Т. 1. С. 95–97.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

<sup>1,2,3</sup>Пирязев А.А.\*, <sup>1,2,3</sup>Анохин Д.В., <sup>4</sup>Холзина В.О., <sup>1,2</sup>Гайкович М.В.,

<sup>1</sup>Аккуратов А.В., <sup>1</sup>Кузнецов И.Е., <sup>1,2,3</sup>Иванов Д.А.

<sup>1</sup>*Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова*

<sup>3</sup>*Научно-технологический университет «Сириус»*

<sup>4</sup>*Московский политехнический университет*

\*stunnn@gmail.com

*Приведены результаты исследования структуры новых проводящих полимеров, обладающих термоэлектрическими свойствами, и их корреляция с оптоэлектронными свойствами. Изучение фазового поведения проводили методами синхротронной рентгеновской дифракции в геометрии со скользящим пучком, используя специальную ячейку для проведения in situ измерений при различных температурах. Показана возможность управления текстурой тонких пленок путем подбора термической истории.*

**Ключевые слова:** термоэлектрические полимеры, циклическая вольтамперометрия, рассеяние рентгеновских лучей в геометрии со скользящим пучком, оптическая микроскопия, термогравиметрический анализ.

## SYNTHESIS AND STUDY OF THE STRUCTURE OF NEW POLYMER MATERIALS FOR THERMOELECTRIC DEVICES

<sup>1,2,3</sup>Piryaev A.A., <sup>1,2,3</sup>Anokhin D.V., <sup>4</sup>Kholzineva V.O., <sup>1,2</sup>Gaikovich M.V.,

<sup>1</sup>Akkuratov A.V., <sup>1</sup>Kuznetsov I.E., <sup>1,2,3</sup>Ivanov D.A.

<sup>1</sup>*Federal Research Center for Problems of Chemical Physics and Medical Chemistry RAS*

<sup>2</sup>*M.V. Lomonosov Moscow State University*

<sup>3</sup>*Sirius University of Science and Technology*

<sup>4</sup>*Moscow Polytechnic University*

*This article presents the results of a study of the structure of new conducting polymers with thermoelectric properties and their correlation with optoelectronic properties. The phase behavior was studied using synchrotron X-ray diffraction in a grazing beam geometry, using a special cell for in situ measurements at different temperatures. The possibility of controlling the texture of thin films of the obtained compounds by selecting the thermal history has been demonstrated.*

**Keywords:** thermoelectric polymers, cyclic voltammetry, X-ray scattering in grazing beam geometry, optical microscopy, thermogravimetric analysis.

### Введение

Термоэлектрические генераторы – перспективные источники энергии: они не содержат движущихся частей, не потребляют жидкости или газы, могут использовать тепло, рассеивающееся в атмосфере [1]. В последние годы активно ведется поиск новых термоэлектрических материалов. Полимерные проводящие материалы имеют низкий эффект Зеебека относительно металлов и сплавов, но дешевле в производстве, легче по весу, наносятся на большинство поверхностей и позволяют настраивать функциональность, варьируя состав и условия приготовления пленок [2].

Термоэлектрические полимерные элементы перспективны для производства недорогих источников возобновляемой энергии большой площади. Компактные приборы высокой производительности при минимальных затратах материала можно создавать непрерывным нанесением полимеров тонкими пленками из раствора на гибкие подложки при обычных температурах. Гибридные устройства с повышенным эффектом Зеебека можно получить послойным нанесением полимерных и неорганических слоев, а также электродов и термопар.

Структура и термоэлектрические свойства таких систем зависят от условий приготовления образца. Неоптимальная морфология и структура межфазных границ большинства известных органических систем снижает подвижность носителей заряда по направлению температурного градиента. Кристаллическую структуру тонких пленок проводящих новых полимеров и корреляцию между текстурой и термической предысторией образцов изучали в реальном времени (*in situ*) рентгеновской дифракцией в геометрии со скользящим пучком (GIXD) на синхротроне, высокая интенсивность излучения которого позволяет сократить время экспозиции.

## Материалы и методы

**Описание синтеза экспериментальных образцов.** Для получения сопряженных полимеров **P1** и **P2** синтезировали ключевые мономеры **M1** и **M2** на основе чередующихся звеньев бензотиадиазола и тиофена в форме дибромидов, а также производных бензодитиофена и тиазолотиазола **M3** и **M4** в форме дистаннанов (схема 1).

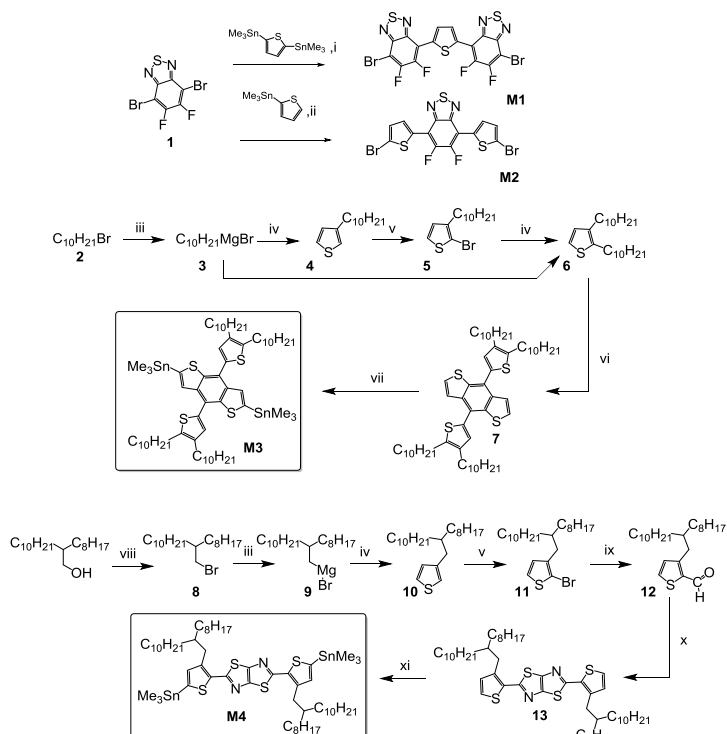


Схема 1. Синтез мономеров **M1-M4**. Условия i- 1)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ , толуол,  $110^\circ\text{C}$ ; ii –  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ , толуол,  $110^\circ\text{C}$ ; 2) *N*-бромсукцинимид, 1,2-дихлоробензол; iii –  $\text{Mg}$ , ТГФ; iv- 3-бромтиофен,  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ , ТГФ; v – *N*-бромсукцинимид,  $\text{AcOH}$ ; vi- 1)  $\text{BuLi}$ , ТГФ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , 2) бензодитиофен-4,8-дион,  $\text{SnCl}_2$ , 10 %  $\text{HCl}$ ; vii- *n*- $\text{BuLi}$ , тетраметилэтилендиамин (ТМЭДА), ТГФ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ ; viii –  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Br}_2$ ; ix –  $\text{BuLi}$ , ТГФ, ДМФА,  $-78^\circ\text{C}$ ; x – дитиоксамид, ДМФА, xi- *n*- $\text{BuLi}$ , ТГФ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $-78^\circ\text{C}$

Реакцией кросс-сочетания Стилле, взаимодействием избытка 5,6-дифтор-4,7-дибромбензотиадиазола с 2,5-бис(триметилстаннил)тиофеном, получали **M1**. Для синтеза **M2** вводили **1** в реакцию сочетания с триметил(2-тиенил)станнаном, затем бромировали образовавшийся 5,6-дифтор-4,7-ди(тиофен-2-ил)бензотиадиазол *N*-бромсукцинимидом. Побочные продукты удаляли вакуумной сублимацией. Литированием **7** *n*-буллитием в присутствии тетраметилэтилендиамина с последующим добавлением триметилхлорстаннана синтезировали **M3**. Сначала из 1-бромдекана и магния в безводном тетрагидрофу-

ране получали децилмагнийбромид. Далее по реакции Кумаду получали 3-децилтиофен **4**, который бромировали *N*-бромсукцинимидом в ледяной уксусной кислоте с образованием **5**. Из **5** и реактива Гриньяра получали 2,3-дидецилтиофен, литировали **6** *n*-бутиллитием, раствор полученного производного тиениллития добавляли к раствору в тетрагидрофуране бензодитиофен-4,8-диона. Предшественник **7** получали обработкой образовавшегося диола хлоридом олова (II) в 10 %-ном растворе соляной кислоты. Обработкой тиазолтиазола 2-октилодеканол трифенилфосфином и молекулярным бромом получали алкилбромид **8**, в безводном тетрагидрофуране переводили его в реактив Гриньяра с участием активированного магния. Аналогично получали **11**, переводили через метиллирование *n*-бутиллитием в 3-(2-октилодецил)-2-тиенилкарбальдегид **12**. Предшественник с тиазолтиазольным ядром получали конденсацией **12** и дитиоксамида, который для образования **M4** литировали литиевым интермедиатом триметилхлорстаннаном (схема 2).

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью ВЭЖХ и ЯМР на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  и  $^{13}\text{C}$ .

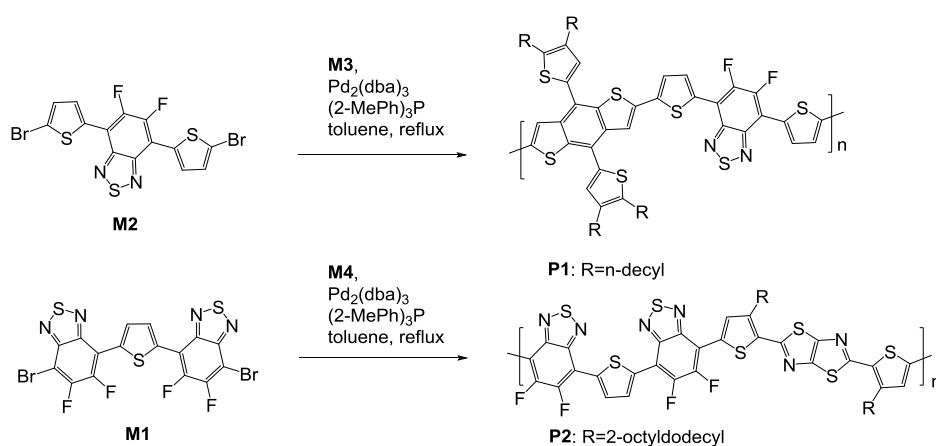


Схема 2. Схема синтеза сопряженных полимеров

Целевые полимеры **P1** и **P2** получали поликонденсацией Стилле. Молекулярно-весовые характеристики полимеров контролировали в ходе реакции с помощью ГПХ. При достижении средневесовых молекулярных масс ( $M_w$ ) полимеров около 40 кДа, реакцию терминировали избытком триметил-2-тиенилстаннана, а затем бромбензолом.

Низкомолекулярные продукты отделяли в аппарате Сокслета экстракцией с различными растворителями: гептан, ацетон, хлороформ, хлорбензол. Средне-весовая масса **P1** около 80 кДа, **P2** около 50 кДа, ввиду меньшей растворимости. Полимеры растворяются при комнатной температуре только в хлорбензоле и 1,2-дихлорбензоле.

**Рентгеновское рассеяние.** Рентгеновские измерения проводили на линии ID10 Европейского центра синхротронного излучения (ESRF) в Гренобле (Франция), в геометрии со скользящим пучком (GIXD) с энергией фотонов 12,4 кэВ. Монохроматический рентгеновский луч коллимировали на образце 50×100 микрон. Двумерные дифрактограммы получали при помощи детектора Pilatus 300k (Dectris Ltd., Швейцария), на расстоянии около 15 см от образца, время экспозиции 1с. Межплоскостные расстояния и азимутальные положения пиков рассчитывали с использованием платформы IgoPro.

**Приготовление тонких пленок.** Тонкие пленки готовили из растворов концентрацией 20 мг/мл в хлороформе. Растворы перемешивали 2 ч магнитной мешалкой при 40 °С, затем 50 мкл образца на каплю наносили на очищенные кремниевые пластины 1,5×1,5 см методом spin-coating со скоростью 1000 об/мин.

**Термогравиметрический анализ.** Термогравиметрию проводили на приборе TA Instruments TGA Q50 (США). Навеску массой 2,5 мг нагревали в платиновом тигле со скоростью 10 °С/мин от комнатной температуры до 90 °С в атмосфере азота.

**Оптическая спектроскопия.** Спектры поглощения пленок измеряли с помощью спектрофотометра СПЕКС ССП-705-1. Пленки готовили центрифугированием 20 мкл растворов **P1** и **P2** концентрацией 8 мг/мл на кварцевых подложках.

**Циклическая вольтамперометрия.** Циклические вольтамперограммы измеряли для пленок, нанесенных поливом из 1,2-дихлорбензола, на стеклоуглеродном электроде (рабочая площадь 5 мм, CH Instruments Inc.) в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре. Электролит – 0,1 М раствор

$\text{Bu}_4\text{NBF}_4$  в ацетонитриле, внутренний стандарт – ферроцен, противэлектрод – платиновая проволока, электрод сравнения – хлорсеребряный электрод  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (CH Instruments Inc.), потенциостат – ELINS P-20-X, скорость развертки 50 мВ/с.

**Дифференциальная сканирующая калориметрия.** Фазовое поведение образцов изучали при помощи ДСК Netzsch 214 Polyma. В алюминиевом тигле 2 мг образца нагревали от 20 °С до 300 °С, охлаждали до 20 °С, нагревали до 250 °С со скоростью 10 °С/мин в азоте.

**Поляризационная оптическая микроскопия.** Текстуру и структуру пленок образцов изучали при помощи микроскопа Carl Zeiss Axioscope A1 со скрещенными поляризаторами, объективами  $\times 50$  и  $\times 100$  в режиме «на отражение» и галогенной лампой.

## Результаты и обсуждение

Сигналы в областях спектров поглощения пленок 350–500 и 500–750 нм характерны для  $\pi$ - $\pi^*$  переходов и внутримолекулярного переноса заряда в макромолекулах соответственно [3]. Меньшая ширина запрещенной зоны для **P2** связана с более сильными электронодонорными свойствами звеньев тиофена, чем бензодитиофеновых, и дополнительными электроноакцепторными звеньями тиазолотиазола. Вибронное плечо длинноволновой полосы поглощения выражено ввиду интенсивных межмолекулярных взаимодействий между полимерными цепями [4]. Ширина запрещенной зоны определена по краю длинноволновых полос ( $\lambda_{\text{edge}}$ ) в спектрах как  $E_g^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{edge}}$  [5]. Оптическая ширина запрещенной зоны полимеров отличается на незначительные 0,05 эВ.

Циклической вольтамперометрией оценили потенциал окисления сопряженных полимеров. Рассчитали энергию высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО):  $E_{\text{ВЗМО}} = -e(E_{\text{onset}}^{\text{ox}} + 4,8)$ , где  $e$  – элементарный заряд, 4,8 эВ – редокс-потенциал пары  $\text{Fc}^+/\text{Fc}$  в шкале Ферми и  $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$  – потенциал начала окисления пленок полимеров (рис. 1b, табл. 1) [6].

Таблица 1

Молекулярно-весовые, оптоэлектронные и термические свойства полученных полимеров

|    | $M_w$ ,<br>г/моль | $M_w/M_n$ | $T_d$ ,<br>°С | nm  | $E_g$ ,<br>эВ | $E_{\text{onset}}^{\text{ox}}$ ,<br>В отн. $\text{Fc}^+/\text{Fc}$ | ВЗМО,<br>эВ | НСМО,<br>эВ |
|----|-------------------|-----------|---------------|-----|---------------|--------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| P1 | 80000             | 1,4       | н/д           | 586 | 1,70          | 0,57                                                               | –5,37       | –3,67       |
| P2 | 50000             | 1,6       | 392           | 595 | 1,75          | 0,81                                                               | –5,61       | –3,86       |

Энергии низших свободных молекулярных орбиталей (НСМО) полимеров рассчитаны как  $E_{\text{НСМО}} = E_g + E_{\text{ВЗМО}}$  (эВ). Значения энергии ВЗМО сопряженных полимеров **P1** и **P2** составляют –5,37 эВ и –5,61 эВ.

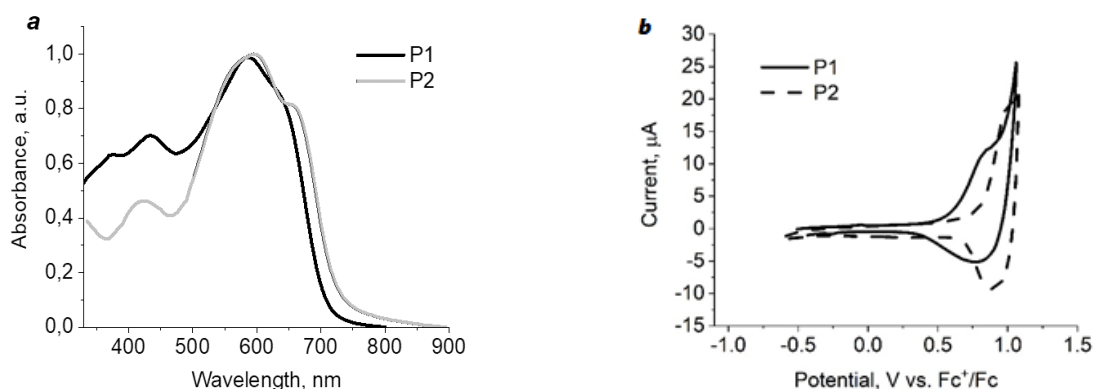


Рис. 1. Спектры поглощения пленок (a) и циклические вольтамперограммы (b) полимеров **P1** и **P2**

Более высокую энергию уровня ВЗМО **P1** можно связать с чередованием подряд трех донорных звеньев тиофен-бензодитиофен-тиофен. Регулярность чередования донорных (тиофен) и акцепторных (бензотиадиазол и тиазолотиазол) блоков **P2** повышает его сродство к электрону и потенциал ионизации. Следовательно, полученные полимеры – перспективные органические полупроводниковые материалы для устройств органической электроники и термоэлектрических устройств.



Термостабильность изучали методом ТГА (рис. 2), фазовые переходы определяли методом ДСК. Масса образцов резко снижается с 300 °С.

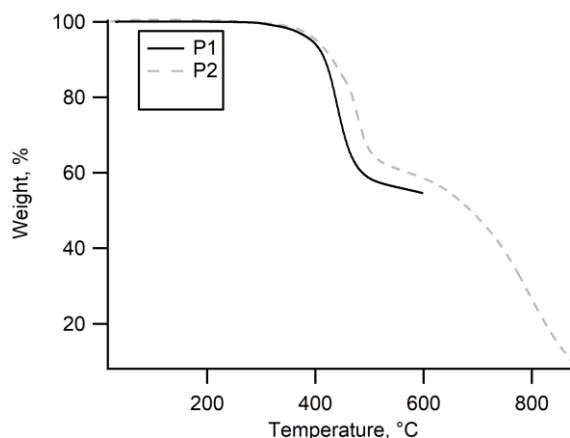


Рис. 2. Кривые ТГА образцов **P1** и **P2**

Оптическая текстура (рис. 3) **P2** не выражена, фазовые переходы не обнаружены. Текстура **P1** характерна для жидких кристаллов, переход из ЖК состояния в изотропное при температуре около 160 °С.

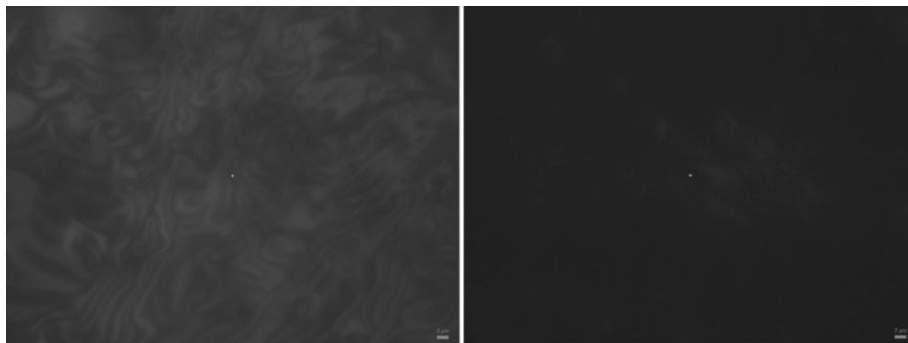


Рис. 3. Микрофотографии образцов **P1** (слева) и **P2** (справа)

Для сочетания метода GIXD и изменения температуры, влажности и влияния паров растворителя создали измерительную ячейку (рис. 4), совместимую с линией ID10 Европейского центра синхротронного излучения в Гренобле (Франция). Управление контроллером Linkam.

Интенсивный меридиональный пик на 20,1 Å образца **P1** соответствует слоевой ламеллярной жидкокристаллической упаковке параллельно поверхности пленки (рис. 5). Появление нескольких порядков этого пика при отжиге связано с улучшением ламеллярной морфологии. Отсутствие интенсивного пика  $\pi$ - $\pi$  стэкинга указывает на слабую упаковку молекул в слое. На дифрактограммах пленки **P2** один порядок меридионального ламеллярного пика, даже после отжига при 180 °С (рис. 6). Экваториальный пик на 3,6 Å указывает на регулярную упаковку сопряженных фрагментов и боковых цепей вдоль слоя, что должно обеспечивать эффективный транспорт носителей заряда вдоль пленки.

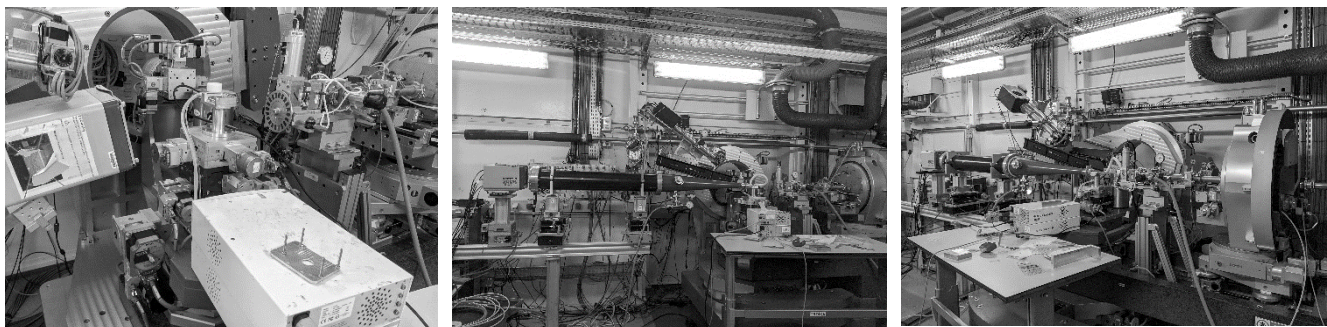


Рис. 4. Фотографии разработанной ячейки и общий вид экспериментальной установки для проведения изучения структуры in-situ

Отжиг улучшает текстуру пленки **P1**. Чувствительность **P1** к нагреву может быть связана с жидкокристаллической природой с большей подвижностью молекул, чем у регулярного трехмерного кристалла.

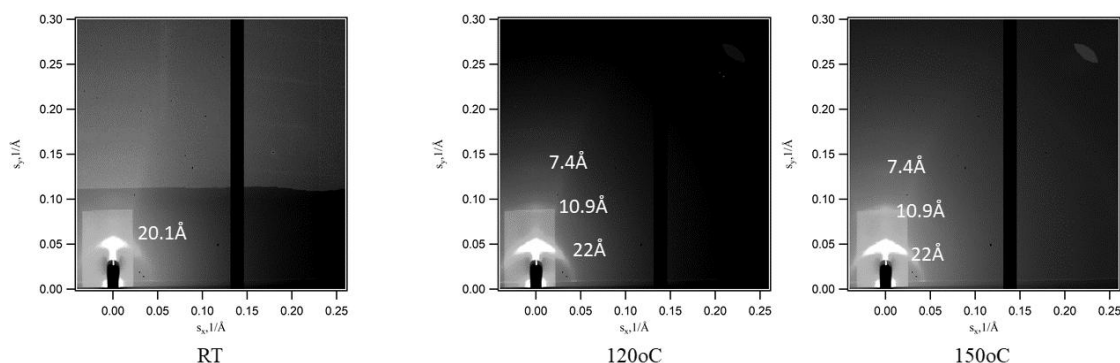


Рис. 5. Двумерные дифрактограммы **P1**, полученные при 24 °C (слева), 120 °C (в центре) и 150 °C (справа)

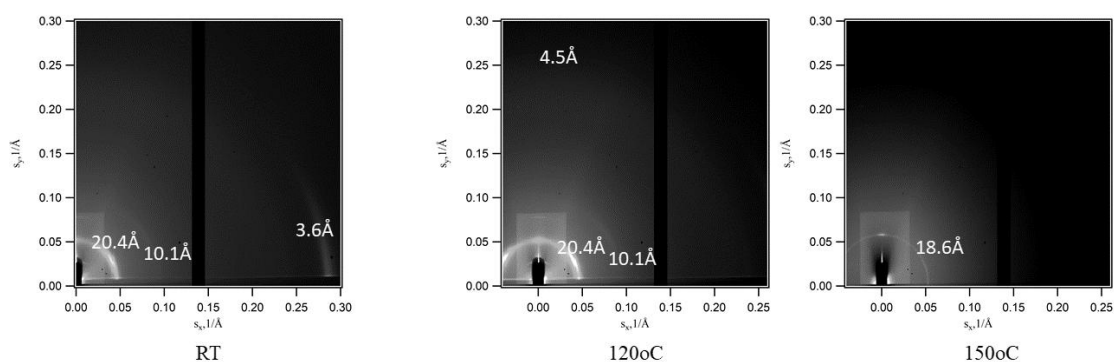


Рис. 6. Двумерные дифрактограммы **P2**, полученные при 24 °C (слева), 120 °C (в центре) и 150 °C (справа)

### Заключение

Исследованы термостабильность и фазовое поведение новых термоэлектрических полимеров на основе чередующихся звеньев бензодитиофена, 2,7-карбазола и бензотиadiaзола (**P1**) и тиазолтиазола, битиофена и бензотиadiaзола (**P2**) в объеме и тонких пленках. Показано, что исследуемые полимеры формируют упорядоченные жидкокристаллические текстуры. Подобраны оптимальные температуры отжига. Рентгеноструктурные данные показывают, что ориентация сопряженных фрагментов основной цепи нормальна по отношению к подложке (edge-on). Это обеспечивает эффективный транспорт носителей заряда вдоль пленки, и позволит в дальнейшем изготавливать термоэлектрические устройства с градиентом температуры на разных концах подложки. Жидкокристаллическая природа тонких пленок позволяет увеличить размеры упорядоченных доменов в плоскости пленки при высокотемпературном отжиге и улучшить эффект Зеебека в термоэлектрических устройствах за счет снижения числа межфазных границ в активном слое.

*Авторы благодарят руководителя линии ID10 Олега Коновалова за помощь в проведении синхротронных измерений. Работа выполнена при финансовой поддержке ФИЦ ПХФ и МХ РАН, проект номер FFSG-2024-0017 (синтез образцов), а также при поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект №075-15-2021-1353 (измерение свойств).*

### Библиография

1. Zhang Q., Sun Y., Xu W., Zhu D. Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently // *Advanced Materials*. 2014. V. 26, N 40. P. 6829–6851.
2. Bubnova O., Khan Z.U., Malti A., Braun S., Fahlman M., Berggren M., Crispin X. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene) // *Nature Materials*. 2011. V. 10, N 6. P. 429–433.

3. Kim J., Baek Park J., Lee W., Kim J.H., Hwang D., Kang I. High-performance fluorine-containing BDT-based copolymer for organic solar cells with a high open circuit voltage // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. 2017. V. 55, N 15. P. 2506–2512.
4. Wang K., Guo B., Su W., Guo X., Zhang M., Li Y. Synthesis and photovoltaic properties of a 2D-conjugated copolymer based on benzodithiophene with alkylthio-selenophene side chain // *RSC Advances*. 2016. V. 6, N 17. P. 14229–14235.
5. Liu H., Li Y., Dai K., Zheng G., Liu C., Shen C., Yan X., Guo J., Guo Z. Electrically conductive thermoplastic elastomer nanocomposites at ultralow graphene loading levels for strain sensor applications // *Journal of Materials Chemistry C*. 2016. V. 4, N 1. P. 157–166.
6. Cardona C.M., Li W., Kaifer A.E., Stockdale D., Bazan G.C. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications // *Advanced Materials*. 2011. V. 23, N 20. P. 2367–2371.

## ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НЕЛИНЕЙНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<sup>1</sup>Ракин Г.В.\*, <sup>2</sup>Беккер Д.С.

<sup>1</sup>*Каспийский институт морского и речного транспорта  
им. ген.-адм. Ф.М. Апраксина – филиал ФГБОУ ВО «ВГУВТ»*  
<sup>2</sup>*Волгоградский государственный медицинский университет*

\*grisha\_rakin@mail.ru

*В работе рассматривается возможность применения дилатантной неньютоновской жидкости на основе полимерных материалов в различных сферах. На данный момент разработан состав, полностью удовлетворяющий предъявляемым требованиям и успешно прошедший экспериментальные испытания.*

**Ключевые слова:** применение неньютоновских жидкостей, дилатантные жидкости.

## POSSIBILITIES OF APPLICATION OF NONLINEAR LIQUIDS BASED ON POLYMER MATERIALS

<sup>1</sup>Rakin G.V., <sup>2</sup>Bekker D.S.

<sup>1</sup>*F.M. Apraksin Caspian Institute of Sea and River Transport – branch of the FSBEI HE «VSUWT»*  
<sup>2</sup>*Volgograd State Medicinal University*

*The paper considers the possibilities of using a dilatant non-Newtonian fluid based on polymeric materials. At the moment, a composition has been developed that fully meets the requirements and has successfully passed experimental tests.*

**Keywords:** application of non-Newtonian fluids, dilatant fluids.

### Введение

Нелинейные жидкости, также более известные как неньютоновские, на данный момент широко применяются во многих сферах, таких как оборонная и гражданская промышленность, медицина и т. п. Рассмотрим возможность применения разработанного состава дилатантной неньютоновской жидкости на основе полимерных материалов.

Дилатантные жидкости – это разновидность неньютоновских жидкостей, вязкость которых увеличивается при увеличении скорости деформации сдвига. У дилатантных жидкостей зависимость касательного напряжения  $\tau$  от напряжения сдвига описывается степенным законом Оствальда

$$\tau = K \cdot \left( \frac{dv}{dx} \right)^{m-1} \cdot \left( \frac{dv}{dx} \right), \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент консистенции,  $m > 1$  индекс течения, определяющий возрастание эффективной вязкости при увеличении скорости сдвига [1].

Известно, что неоднократно применялись попытки разработки пуленепробиваемых бронежилетов с защитным элементом на основе дилатантных жидкостей. Примерами являются такие разработки как D30 (Великобритания), Shear-Thickening Fluid от института безопасности Moratex (Польша), а также

разработки Национального исследовательского технологического университета МИСИС. Однако на данный момент отсутствует информация о реализованных разработках в этой области.

### Эксперимент

При решении поставленной задачи, заключающейся в разработке состава дилантантной жидкости, пригодной для использования при изготовлении различных видов средств индивидуальной защиты (СИЗ), например, защитные каски, спецодежда и т. д., были установлены необходимые требования, которым должен отвечать разрабатываемый состав:

1. Высокие показатели коэффициентов динамической (не менее 1500 Па·с) и кинематической вязкостей.
2. Высокий показатель дилатации.
3. Широкий диапазон рабочих температур.
4. Неиспаряемость.

В результате проведенного исследования был разработан состав, проявляющий свойства дилантантной неньютоновской жидкости, практически полностью отвечающий заданным требованиям. Жидкой фазой разработанного состава является полиметилсилоксановая жидкость с коэффициентом динамической вязкости 1000000 (миллион) сантистоксов (ПМС-1000000). В качестве твердой фазы использовался мелко-дисперсный карбид бора F1200, размер основной фракции которого составляет 4,5–3,0 мкм. Использование данного абразивного материала позволило улучшить дилантантные свойств раствора.

### Результаты и их обсуждение

Разработанный состав был использован при создании комбинированного защитного элемента СИЗ. Защитный элемент, состоящий из двух частей: твердой, представляющей собой несколько слоёв высокомолекулярной ткани и жидкой – слоя дилантантной жидкости толщиной 3 см, был подвергнут экспериментальным испытаниям, в ходе которых состав несколько раз был подвергнут кратковременному механическому воздействию. Результаты эксперимента представлены на *рис. 1*.



*Рис. 1.* Результат 1-й серии проведённых экспериментальных испытаний

В результате проведённых испытаний было установлено, что разработанный состав не только не вытекает после нескольких механических воздействий, но и сохраняет свои свойства. Кроме того, на основе полученных результатов эксперимента была выдвинута гипотеза о том, что при правильном расположении компонентов защитного элемента (сначала твердая часть защитного элемента, а затем жидкая часть) разработанный состав отлично справляется со своей основной задачей: импульс от механического воздействия поглощается дилантантной жидкостью, что существенно позволяет снизить риск получения пользователем СИЗ тупой контузионной травмы, часто возникающей при кратковременном механическом воздействии.

Для проверки данной гипотезы были проведены повторные испытания, в ходе которых комбинированный защитный элемент, состоящий из твердой части, изготовленной на основе из сверхвысокомолекулярного полиэтилена высокой плотности (СВМПЭ) и жидкой части – слоя дилантантной неньютоновской жидкости, был подвергнут 2-й серии экспериментальных испытаний. Результаты проведенных испытаний представлены на *рис. 2*.



Рис. 2. Результат 2-й серии проведенных экспериментальных испытаний

Полученные результаты полностью подтвердили выдвинутую ранее гипотезу. В случае механического воздействия на комбинированный защитный элемент СИЗ происходит деформация его твердой части, а остаточную кинетическую энергию, возникающую при кратковременном механическом воздействии, успешно рассеивает слой неньютоновской жидкости, что в свою очередь сводит к минимуму риск получения человеком, использующим СИЗ тупой контузионной травмы.

Кроме того, опираясь на полученные результаты было сделано предположение о том, что полученный состав может быть использован в качестве жидкого наполнителя, при разработке швартовых судовых кранцев – специализированных прокладок между судном и другим объектом, предотвращающих повреждение борта (рис. 3).



Рис. 3. Судовой швартовый кранец

Проведенные исследования показали, что судовой швартовый кранец, содержащий жидкий наполнитель на основе дилантантной неньютоновской жидкости имеет ряд преимуществ перед аналогами, а именно: хорошие амортизирующие и демпферные свойства, быстрота и лёгкость ремонта при повреждении, удобство при монтаже и демонтаже, а также экологичность. Однако, несмотря на все свои достоинства, данному виду кранцев очень трудно конкурировать с наиболее на данный момент используемым видом – старыми автомобильными покрышками, которые используются в данном качестве и по сей день, несмотря на многочисленные запреты и недостатки в процессе использования [2].

Последним направлением использования разработанного состава является его применение в качестве средства временного ремонта дорожного полотна. На данный момент имеется информация об удачных результатах проведенного экспериментального исследования, целью которого было использование дилантантной неньютоновской жидкости в качестве средства ремонта дорожного полотна. В представленном исследовании была использована смесь картофельного крахмала и воды в пропорции 1:1. Согласно полученным результатам данный раствор проявляет свои дилантантные свойства даже при движении легкового автомобиля со скоростью 5 км/ч [3].



*Рис. 4. Результат использования дилантантной жидкости на основе смеси картофельного крахмала и воды в качестве средства для ремонта дорог*

Подобный опыт был также проведен с разработанным раствором дилантантной неньютоновской жидкости на основе полимерного материала. Отличие состояло в том, что вместо реального автомобиля использовалась модель грузового автомобиля. Тем не менее результаты проведенного исследования оказались успешными, что, в свою очередь, доказывает справедливость гипотезы о возможности применения разработанного состава в качестве средства временного ремонта дорожного полотна. Однако нерешенными на данный момент являются вопросы о том, из каких материалов должна быть изготовлена оболочка, содержащая жидкий наполнитель, а также как осуществить и обеспечить сохранность применяемого изделия, возможность его быстрого и лёгкого демонтажа для последующего использования после установки.

### **Выводы**

Таким образом, была рассмотрена и экспериментально доказана возможность использования дилантантной неньютоновской жидкости на основе полимерного материала в различных сферах. Очевидно, что имеются определенные моменты, затрудняющие полноценное её применение в названных примерах, однако, данные вопросы активно обсуждаются и ищутся пути решения названных проблем.

### **Библиография**

1. Астарита Дж., Марруччи Дж. Основы гидромеханики неньютоновских жидкостей. М.: Мир, 1978. 300 с.
2. Ракин Г.В., Левицкая В.И., Лядов Н.Д. Разработка модели кранца, содержащего жидкий наполнитель на основе дилантантной жидкости // Транспорт. Горизонты развития: Труды 2-го Международного научно-промышленного форума, Нижний Новгород, 07–09 июня 2022 года. Нижний Новгород: Волжский государственный университет водного транспорта, 2022. С. 17.
3. Макаркин И., Тарасов Е.А. Проект по теме «Неньютоновская жидкость и возможность её использования при ремонте автодорог» // Портал поддержки дистанционных мультимедийных интернет-проектов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [https://дмип.пф/files/works/661\\_9295.pdf](https://дмип.пф/files/works/661_9295.pdf) (дата обращения 28.05.2023 г.).

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

Сахапова Т.С., Игнатов А.В.\*

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
(национальный исследовательский университет)*

\*avi@bmstu.ru

*В работе приведено сравнение технологий изготовления изделий из стеклопластика. Сформирована классификация технологических процессов изготовления стеклопластиковых изделий в зависимости от типа конструкции. Предложено инновационное технологическое решение изготовления сложнопрофильных полимерных конструкций.*

**Ключевые слова:** технология, технологический процесс, стеклопластик, полимерные емкости, инновационный технологический процесс.

## TECHNOLOGICAL SOLUTION FOR MANUFACTURING FIBERGLASS PRODUCTS OF COMPLEX SHAPE

Sakhapova T.S., Ignatov A.V.

*N.E. Bauman Moscow State Technical University*

*The paper presents a comparison of technologies for manufacturing fiberglass products. The classification of technological processes for the manufacture of fiberglass products has been formed, depending on the type of construction. An innovative technological solution for the manufacture of complex polymer structures is proposed.*

**Keywords:** technology, technological process, fiberglass, polymer containers, innovative assembly process.

### Введение

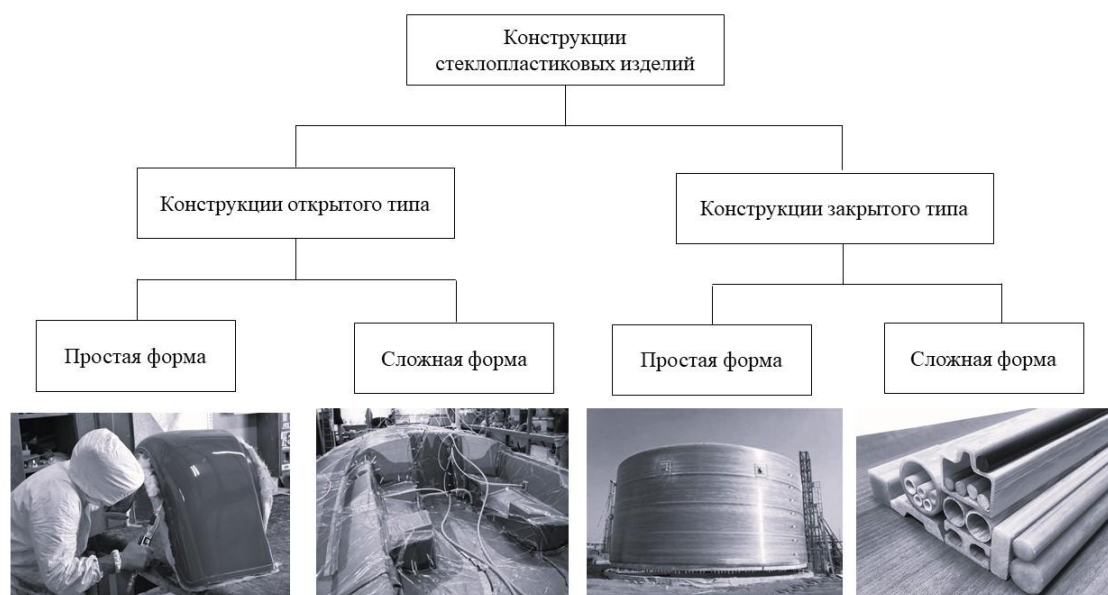
Одним из распространенных полимерных материалов является стеклопластик, который состоит из композиции синтетического термореактивного или термопластичного полимерного связующего и стеклянного наполнителя (стекловолокна, стеклоткани, стекловолокна, жгута, мата и т. д.). Применение стеклопластика в качестве корпусного материала началось ещё в 40-х годах XX века, с того времени было разработано большое количество стеклопластиковых изделий и методов изготовления, которые совершенствуются до сих пор. Практически 87 % рынка полимерных изделий занимает стеклопластик, в то время как применение арамидного волокна и углеволокна составляет около 10–12 % [1]. Стеклопластик используется для изготовления труб, плавательных бассейнов, баллонов высокого давления, цистерн, корпусных деталей. Кроме того, стеклопластик применяется в качестве электроизоляционного материала в радиоэлектронике, приборостроении, электротехнике. Данный материал отлично зарекомендовал себя как высокопрочный, сверхлегкий, стойкий к воздействию агрессивных сред, экономически выгодный и доступный к применению, за счет чего стеклопластик широко используется при замене металла на более легкий и прочный материал. Замена металла на стеклопластик обусловлена также потребностью в снижении трудоемкости изготовления изделий, уменьшения зон внутренних напряжений за счет уменьшения количества сварных соединений, в снижении себестоимости изготовления и ремонта, а также в увеличении срока службы изделия.



Исходя из большого количества отраслей применения стеклопластика, существует более десятка способов изготовления стеклопластиковых изделий. Все они имеют свои преимущества и недостатки. Выбор технологии для изготовления того или иного изделия формируется на основании технико-экономического обоснования, которое, в свою очередь, включает специфику и тип производства, номенклатуру изготавливаемых изделий, производственные мощности, существующий технологический процесс производства. Цель данной статьи подобрать технологию изготовления монолитных конструкций из стеклопластика с учетом особенности производства стеклопластиковых резервуаров сложной формы для транспортировки агрессивных сред в составе смесительно-зарядной машины [2].

### **Конструктивные решения стеклопластиковых изделий**

Основными особенностями конструкции стеклопластиковых изделий являются форма, габаритные размеры, толщина слоя, наличие отверстий и дополнительных соединений. Кроме того, особое влияние на конструкцию изделия оказывают эксплуатационные требования, которые включают в себя совместимость с применяемой рабочей средой, воздействия окружающей среды, ограничения со стороны смежного комплектующего оборудования и требований безопасности. Существует ряд рекомендаций по конструированию [3], которые позволяют унифицировать и стандартизировать основные части стеклопластиковых изделий. Проанализировав все типы конструкций стеклопластиковых изделий, можно разделить их на две основные группы: конструкции открытого и закрытого типа. Открытый тип конструкции представляется собой оболочку или корпус, не имеющий замкнутого профиля. В то время как закрытый тип является монолитной структурой, имеющей максимум 2 или 3 открытых поверхности. На *рис. 1* представлена структурная схема группировки конструкций.



*Рис. 1.* Классификация конструкций стеклопластиковых изделий

Емкость, предназначенная для транспортировки агрессивных сред, входящая в состав смесительно-зарядной машины, относится к группе конструкций закрытого типа со сложной формой. На *рис. 2* представлены типовые формы стеклопластикового бака. Корпус бака будет включать металлическое днище, металлическую крышку и металлические формообразующие кронштейны (направляющие), соединяющие крышку и днище, а также часть стеклопластика, формирующего рельефную стенку емкости, что соответствует требованиям российских и европейских стандартов.

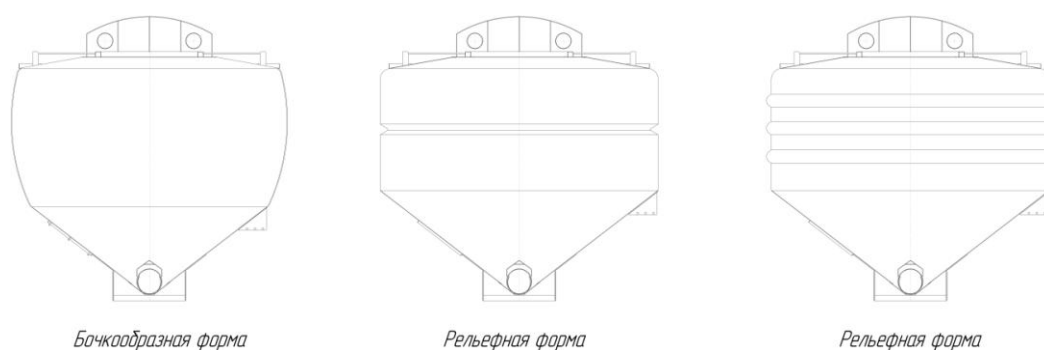


Рис. 2. Возможные конфигурации полимерных баков смесительно-зарядной машины

Согласно ДОПОГ и ТР ТС 018/2011 к бакам смесительно-зарядных машин предъявляются следующие требования:

- корпус должен иметь толщину стенки не меньше 3 мм;
- материал емкостей должен быть коррозионно-устойчив;
- конструкция должна быть устойчива к внешним механическим воздействиям и ударам в процессе эксплуатации;
- отверстия корпусов, опорожняемых снизу, должны иметь винтовые пробки, глухие фланцы или другие герметичные соединения;
- вещества, которые могут вступить в реакцию, не должны перевозиться в смежных секциях, либо смежные секции должны иметь перегородку, равной толщине стенки самой емкости или превышать ее.

### Технологические решения изготовления стеклопластиковых изделий

Для решения поставленных технологических задач необходимо проанализировать существующие технологические процессы и оборудование для изготовления изделий из стеклопластика, чтобы выделить наиболее подходящее технологическое решение для изготовления стеклопластикового резервуара сложной формы. К основным методам изготовления стеклопластиковых изделий [4, 5] относятся: ручное формование, автоматическая укладка ленты (ATL, AFP), напыление, намотка, пултрузия, пропитка под давлением (RTM), вакуумная инфузия (RFI), аддитивные технологии. Описание технологических методов, их преимущества и недостатки указаны в *табл. 1*. На *рис. 3* представлена схема группировки технологических методов изготовления стеклопластиковых конструкций в зависимости от типа конструкции получаемого изделия.

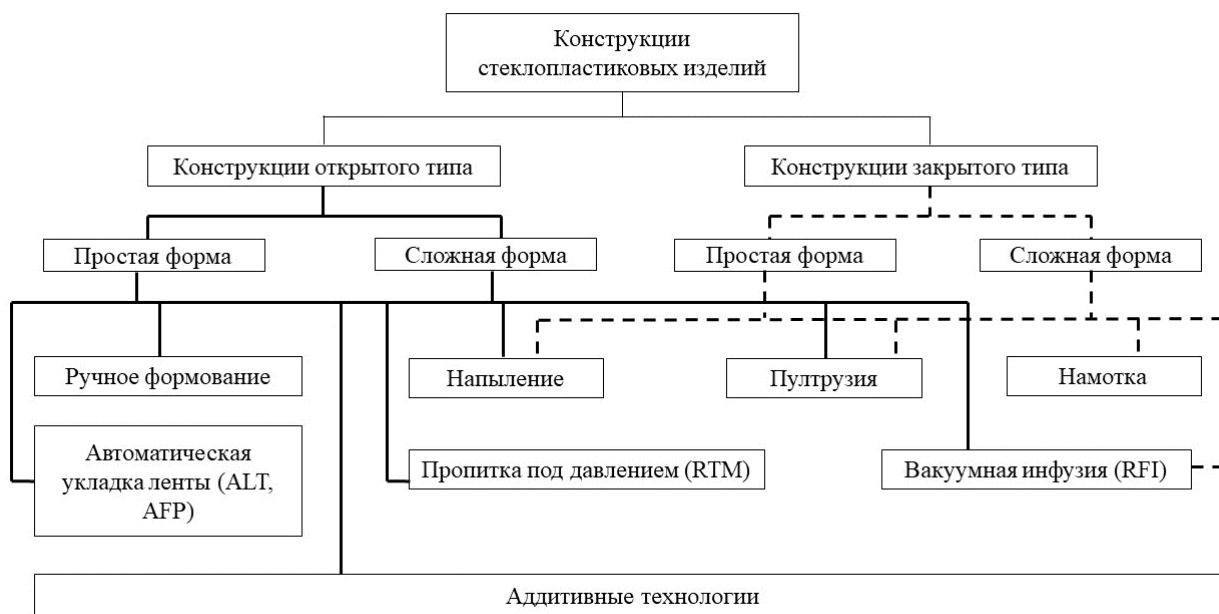
Таблица 1

Сравнение технологических методов изготовления стеклопластиковых конструкций

| Метод                        | Преимущества                                                                                                                                   | Недостатки                                                                                                           |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ручное формование            | Простота процесса<br>Минимальное капиталовложение<br>Возможно получение изделий сложной формы<br>Отсутствие привязки к конкретному типоразмеру | Низкая производительность<br>Потребность в высокой квалификации персонала<br>Наличие отходов производства            |
| Автоматическая укладка ленты | Высокая производительность процесса<br>Возможность изготовления крупных деталей<br>Упрощенная схема автоматизации                              | Высокое капиталовложение<br>Ограниченные возможности геометрической сложности<br>Минимальный радиус поворота волокна |
| Напыление                    | Не требуется раскрой материала и подготовка смеси<br>Экономия времени и полезных площадей                                                      | Потребность в высокой квалификации персонала<br>Отсутствие контроля характеристик изделия                            |
| Намотка                      | Экономически выгодный метод производств<br>Возможность регулировки соотношения связующее-наполнитель                                           | Формирование ограниченного количества типоразмеров в зависимости от оснастки                                         |

| Метод                  | Преимущества                                                                                                                                       | Недостатки                                                                                                                                                      |
|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                        | Создание монолитной конструкции<br>Высокая прочность получаемых изделий                                                                            | Высокие требования к ориентациям волокон и подбор режимов оборудования                                                                                          |
| Пултрузия              | Автоматизированное управление<br>Высокое качество получаемых изделий<br>Получение разных профилей конструкции                                      | Высокие капиталовложения<br>Сложности в обеспечении строго постоянного сечения изделий по всей длине, кроме изделий с простой формой сечения                    |
| Пропитка под давлением | Получение изделий высокого качества без воздушных включений<br>Соблюдение заданных геометрических характеристик<br>Минимальные отходы производства | Высокая трудоемкость и капиталовложения;<br>Сложность регулирования содержания наполнителя в материале изделия<br>Необходимость применения специальной оснастки |
| Вакуумная инфузия      | Минимальное количество отходов производства<br>Высокие показатели качества стеклопластиковых изделий<br>Изготовление крупногабаритных изделий      | Высокая себестоимость изделий<br>Высокие требования к квалификации рабочих<br>Сложность использования вакуумного оборудования                                   |
| Аддитивные технологии  | Высокая точность изготовления<br>Возможность регулирования режимов процесса<br>Высокая гибкость производства                                       | Сложность прототипирования<br>Высокие капиталовложения<br>Недостаточно изученные технологии<br>Ограниченные габариты изделия                                    |

При исследовании технологий изготовления стеклопластиковых изделий выявлен ряд ограничений, не позволяющих применить конкретный метод для изготовления сложнопрофильного монолитного бака смесительно-зарядной машины. Эти ограничения включают в себя: формирование ограниченных типоразмеров, в зависимости от оснастки, высокая трудоемкость и высокая стоимость применяемого оборудования, отсутствие возможности точного контроля за характеристиками изделия, не создается крупногабаритная сложнопрофильная монолитная конструкция, большое время сушки полимерных изделий от 12 часов до 3х дней.



*Рис. 3. Схема группировки технологических методов изготовления стеклопластиковых конструкций в зависимости от типа конструкции получаемого изделия*

Таким образом, необходимо создать новый метод изготовления стеклопластиковых изделий закрытого типа сложной формы, который в дальнейшем будет применен для изготовления стеклопластикового резервуара сложной формы.

### Новый метод изготовления сложнопрофильных емкостей из стеклопластика

Исходя из выявленных потребностей создания нового способа изготовления стеклопластиковых изделий для реализации резервуара из стеклопластика сложной формы, предлагается инновационное технологическое оборудование для формирования сложнопрофильного бака [6]. Проанализировав существующие технологии изготовления сложных конструкций закрытого типа, наиболее востребованным и экономически обоснованным является метод намотки. Данный процесс был взят за основу создания инновационного технологического процесса формирования сложнопрофильного стеклопластикового бака. В ходе дальнейшего исследования планируется разработать и подобрать комплектующее оборудование, разработать технологический процесс изготовления сложнопрофильных емкостей, подобрать режимы и оптимизировать работу. Преимуществами нового инновационного процесса изготовления стеклопластиковых монолитных конструкций сложной формы будут: низкая трудоемкость, ускоренное отверждение, быстрая переналадка на новый типоразмер, получение высокопрочных стеклопластиковых изделий.

### Заключение

Развитие и усовершенствование методов изготовления стеклопластиковых изделий позволяют расширять номенклатуру конструкций и внедрять технологии в отрасли, которые никогда не использовали полимерные материалы. Чтобы проанализировать все технологические методы изготовления композитных изделий, в статье было предложено сгруппировать эти методы по типам изготавливаемых изделий. С помощью предложенной группировки и классификации изделий по типу конфигурации конструкции получилось выявить основные недостатки и преимущества каждой технологии, а также оценить применимость того или иного способа изготовления к изготовлению определенного типа изделия. Для сложнопрофильных монолитных конструкций закрытого типа можно применять такие методы как напыление, пултрузию, намотку, вакуумную инфузию и аддитивные технологии, но с учетом ряда ограничений ни один из предложенных способов не подходит для изготовления сложнопрофильного бака из стеклопластика смесительно-зарядной машины. Поэтому в данной статье предложен инновационный метод формирования сложной монолитной конструкции. Данный способ изготовления емкостей позволит снизить трудоемкость и себестоимость изготовления резервуаров, позволит повысить эксплуатационные характеристики емкостей за счет применения полимерного материала с высокими прочностными показателями, а также обеспечит быструю переналадку оборудования под другой типоразмер емкостей путем быстрой механической настройки оснастки без изменения технологии производства.

### Библиография

1. Доримедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов // Полимерные материалы. Труды ВИАМ. 2020. № 6-7 (89). С. 29–37.
2. Дудник Г.А., Радьков В.В., Тихонов В.А. Смесительно-зарядная машина с универсальным бункером эмульсионной матрицы // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. S. 2. С. 228–234.
3. Любин Дж. Справочник по композиционным материалам: в 2-х кн. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 2. 448 с.
4. Власов Д.Д., Жавыркин В.В., Клементьев К.В. Технологии производства деталей из композитных материалов и их применение в железнодорожной отрасли (обзор) // Вестник научно-технического развития. 2021. № 162. С. 3–21.
5. Al-Furjan M.S.H., Shan L., Shen X., Zarei M.S., Hajmohammad M.H., Kolahchi R. A review on fabrication techniques and tensile properties of glass, carbon, and Kevlar fiber reinforced polymer composites // Journal of materials research and technology. 2022. № 19. P. 2930–2959.
6. Сахапова Т.С., Игнатов А.В. Создание средств производства для изготовления сложнопрофильных полимерных емкостей // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. № 3. С. 89–95.

## ТЕХНОЛОГИЯ БЕСКОНТАКТНОГО НАНЕСЕНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ПРОПИТАННОГО ВОЛОКНА

Субханкулов Р.М.\*, Игнатов А.В.

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
(национальный исследовательский университет)*

\*subtem@rambler.ru

*В статье предложен инновационный технологический метод, позволяющий автоматизировать процесс адгезивной сборки многослойных изделий из полимерных композиционных материалов с наиболее сложной геометрической конфигурацией. Метод реализуется с использованием технологической оснастки оригинальной конструкции. Целью исследования является разработка методики проектирования средств технологического оснащения, обеспечивающей заданные эксплуатационные показатели изделий. Методика позволяет последовательно рассчитывать режимы работы составных частей оснастки и выявлять граничные условия их применения. Представлен общий вид прототипа, созданного с применением методики, реализующий прорывной технологический метод.*

**Ключевые слова:** машиностроение, полимер, обогрев, технология, автоматизация, сборка.

## NON-CONTACT APPLICATION OF PRE-IMPREGNATED FIBER TECHNOLOGY

Subkhankulov R.M., Ignatov A.V.

*N.E. Bauman Moscow State Technical University (National Research University)*

*The article proposes an innovative technological method that allows automating the adhesive assembly process of multilayer products made of polymer composite materials with the most complex geometric configuration. The method is implemented using technological equipment of the original design. The purpose of the study is to develop a methodology for designing technological equipment that provides the specified performance indicators of products. The methodology makes it possible to sequentially calculate the modes of operation of the component parts of the tooling and to identify the boundary conditions for their use. A general view of a prototype created using a technique that implements a breakthrough technological method is presented.*

**Keywords:** mechanical engineering, polymer, heating, technology, automation, assembly.

В современном производстве наметился запрос на замещение классических природных материалов на полимерные композиционные. Преимущество заключается в снижении веса конструкции, повышении прочности, надежности, ресурса, других потребительских качеств. Особое место среди полимерных композиционных материалов занимают материалы, армированные так называемыми волокнами «бесконечной» длины. Они состоят из полимерной матрицы – как правило термореактивной эпоксидной смолы и армирующего материала – однонаправленное волокно или ткань. Применение таких материалов при изготовлении ответственных изделий позволяет создавать умные конструкции с направленными свойствами (прочностными, деформационными), наиболее полно отвечающими условиям эксплуатации. Классические изотропные материалы не дают такой возможности [1].

Наиболее эффективно возможности композиционных материалов, армированных непрерывными волокнами, могут быть использованы при изготовлении изделий, у которых рабочий наружный профиль является одновременно несущим (изделия без силового каркаса): лопасти вертолетов, ветряков,

градилен, лопатки турбин, винты судов и т. д. Применение композитов позволяет создавать изделия, у которых рабочий профиль при приложении эксплуатационных нагрузок деформируется таким образом, чтобы оптимально отвечать условиям работы, без снижения эффективности.

В общем случае технология изготовления композитных изделий, армированных непрерывными волокнами, состоит в следующем:

1) на подготовительном этапе – изготовление формообразующей оправки, определяющей форму изделия, а также нанесение на формообразующие поверхности оправки антиадгезионного состава, для того чтобы после отверждения изделие не приклеилось к оправке;

2) приготовление полимерного связующего (совмещение основы, отвердителя и других модифицирующих компонентов) и пропитка им волокнистого наполнителя;

3) послойная укладка армирующего наполнителя на оправку в соответствии со схемой так, чтобы направление действия главных напряжений совпадали с направлением волокна (или основы для тканых наполнителей). Укладка должна сопровождаться тщательной прикаткой слоев пропитанного волокнистого наполнителя контактными роликами. Это необходимо для того, чтобы из структуры устранить пузыри воздуха, обеспечить плотную укладку слоев и получить монолитную конструкцию [2];

4) отверждение многослойной конструкции. Для повышения качества изделия отверждение ведут в специальных условиях с использованием технологического оборудования, например, в автоклаве при повышенной температуре и избыточном давлении, или в вакуумном мешке [3];

5) снятие изделия с оправки после отверждения, обрезка припуска, контроль и т. д.

Ежегодно растет потребление композитов в машиностроительном производстве. Быстрый рост требует значительного снижения трудоемкости процесса изготовления и уменьшения производственного цикла. С этой целью разрабатываются различные решения, которые позволяют автоматизировать этапы технологического процесса.

Так, например, для сокращения основного времени изготовления изделий очень часто используют предварительно пропитанные армирующие материалы (препреги). Применение препрегов позволяет отказаться от этапа 2 и использовать материалы, как полуфабрикаты в виде лент или рулонов. С точки зрения форм-фактора препреги представляют собой ленту или рулон упрочняющего материала, защищенного с одной стороны технологической подложкой. При изготовлении изделий с использованием препрегов производят послойную сборку заготовок, или намотку ленты на оправку до требуемой толщины и отверждают конструкцию при повышенной температуре и давлении [4]. Препреги хранят при низких температурах в промышленных холодильниках и размораживают перед использованием, поэтому в этих условиях полимеризация не происходит.

Еще одно важное направление – это автоматизация этапа 3. Существует множество видов автоматизированной намотки. Наматывают как ленты из препрегов, так и материалы, пропитанные непосредственно перед применением, например, через ванну со связующим; разработаны различные модификации – намотка с прикаткой и т. д.

В последнее время получили особенное развитие различные роботизированные комплексы по выкладке. Основная идея состоит в том, чтобы выполнять этап 3, используя контактную роликовую головку, которая перемещается с помощью роботизированной «руки» по сложной поверхности формообразующей оправки. Выкладочная головка оснащается различными системами для более качественной выкладки без остановок: инфракрасным нагревателем, автоматическим резаком и т. д.

Недостатками таких комплексов являются:

1) жесткий ролик не позволяет осуществлять выкладку профилей, имеющих малые радиусы изгибов, выступы и поднутрения;

2) для предотвращения прилипания к ролику материала его необходимо прикатывать через технологическую подложку. Открепление подложки от материала после прикатки может приводить к отклеиванию материала от оправки;

3) для того, чтобы при выкладке материал хорошо прилипал к оправке (на которую нанесен антиадгезионный состав) его приходится подогревать. При этом усиливается неблагоприятный эффект, описанный в предыдущем пункте;

4) необходима сложная кинематика.

Инновационное решение авторов статьи состоит в применении горячей направленной струи из форсунки при выкладке в качестве бесконтактного средства, замещающего ролик и позволяющего обойти перечисленные недостатки.

Цель работы – разработка оригинального технологического метода и технологической оснастки, позволяющих повысить стабильность качественных характеристик и снизить трудоемкость изготовления многослойных изделий переменного сечения из полимерных композиционных материалов.

Научная новизна исследования состоит в выявлении закономерностей выполнения и управления технологическим процессом изготовления композиционных изделий переменного сечения.

Практическая значимость исследования заключается в предложении оригинального технологического метода изготовления композиционных изделий переменного сечения, разработке методик управления характеристиками метода и технологической отработки конструкции регулируемых изделий переменного сечения.

Внедрение результатов исследования позволит расширить возможности по применению современных композиционных материалов при изготовлении элементов пространственно сложной геометрической формы. Реализация технологического метода при изготовлении изделий переменного сечения из полимерных композиционных материалов позволит:

1. Снизить в 1,5–5,0 раз трудоемкость изготовления композиционных изделий переменного сечения за счет автоматизации процесса послойной выкладки, по сравнению с ручной сборкой.
2. Увеличить качество, стабильность качественных характеристик композиционных изделий переменного сечения.
3. Сократить длительность технологического процесса изготовления композиционных изделий переменного сечения в 2–5 раз за счет эффективного управления технологическими режимами.
4. Уменьшить на 15–20 % производственные расходы за счет сокращения номенклатуры применяемой технологической оснастки, по сравнению с аналогами.
5. Снизить вредное воздействие на исполнителей токсичных компонентов полимерных композиционных материалов.

Расчет основных конструктивных элементов производится по оригинальной методике, позволяющей последовательно выявлять основные параметры проектируемой оснастки, обеспечивающей заданные технологические режимы.

В соответствии с методикой на первом этапе производится расчет площади поперечного сечения сопла форсунки с учетом ее конструктивных особенностей. Конфигурация форсунки определяется шириной используемой при нанесении ленты упрочняющего материала. Конструкция разработанного прототипа позволяет устанавливать форсунки различного типоразмера, обеспечивающие нанесение ленты с шириной от 10 до 50 мм, в зависимости от сложности профиля будущего изделия. Расчетным является случай с форсункой под максимальную ширину ленты. В рассматриваемом случае выбрана форсунка из нержавеющей стали, имеющая 22 отверстия диаметром 0,9 мм, с рабочей температурой до 400 °С, образующая плоскую струю.

Площадь поперечного сечения сопла форсунки с учетом ее конструктивных особенностей определяют из следующего соотношения в м<sup>2</sup>:

$$A = n\pi r^2, \quad (1)$$

где  $n$  – количество отверстий в форсунке;  $r$  – радиус отверстия в форсунке.

На втором этапе рассчитывается расход сжатого воздуха через сопло форсунки, используя соотношение [5]

$$m = CAp \sqrt{\left(\frac{kM}{ZRT}\right) \left(\frac{2}{k+1}\right)^{(k+1)/(k-1)}}, \quad (2)$$

где  $m$  – массовый расход газа;  $C$  – поправочный коэффициент по пропускной способности сопла;  $A$  – площадь сечения сопла;  $p$  – абсолютное давление газа перед соплом;  $k$  – коэффициент;  $M$  – молекулярная масса;  $Z$  – коэффициент сжимаемости;  $R$  – константа идеального газа;  $T$  – температура газа перед соплом.

Исходя из соотношения (2), расход сжатого воздуха при направленном воздействии струей на пропитанный полимерным связующим упрочняющий материал зависит от требуемого давления направленной струи, температуры прогрева, а также площади поперечного сечения сопла.



Объемный расход сжатого воздуха рассчитывают в м<sup>3</sup>/ч по соотношению

$$V = \frac{m}{\rho} * 3600, \quad (3)$$

где  $\rho$  – плотность воздуха.

На третьем этапе определяется требуемая производительность внешнего источника сжатого воздуха в л/мин

$$P = \frac{m}{\rho} * 1000 * 60. \quad (4)$$

На четвертом этапе определяется максимальная мощность нагревателя. Для этого используется соотношение

$$N = \frac{V\rho c\Delta T}{3600}, \quad (5)$$

где  $N$  – максимальная мощность электронагревателя;  $c$  – удельная массовая теплоемкость воздуха;  $\Delta T$  – изменение температуры.

На пятом этапе производится выбор электронагревателя. Исходя из условий энергоэффективности и безопасной работы, в качестве нагревателя сжатого воздуха может быть выбран электронагреватель меньшей мощности, чем полученной в результате расчета. При этом достижение заданной температуры нагрева сжатого воздуха должно обеспечиваться соответствующей регулировкой его расхода. Поэтому прототип оснащен терморегулятором с обратной связью и бесступенчатым регулятором давления.

Прототип, реализующий оригинальную технологию бесконтактной выкладки изделий из полимерных композиционных материалов, состоит из следующих основных конструктивных элементов: форсунки 1, привода 6 вращения оправки и привода 2 продольного перемещения каретки, и предназначен для осуществления регулируемого послойного нанесения предварительно пропитанного полимерным связующим упрочняющего волокна на поверхность формообразующей оснастки с применением горячей направленной струи воздуха из форсунки [6].

Прототип содержит закрепленные на основании 4 стойки 5. На одной из стоек смонтирован привод с валом, на который с помощью трехкулачкового самоцентрирующего патрона и заднего центра устанавливается формообразующая оправка.

Прототип оснащен кареткой 3, продольное перемещение которой вдоль направляющих осуществляется специальным приводом. На каретке с возможностью горизонтального настроечного перемещения установлена воздушная форсунка, которая соединена воздухопроводом и шлангом 10 с выходом внешнего источника сжатого воздуха.

На рис. 1 представлен общий вид прототипа.

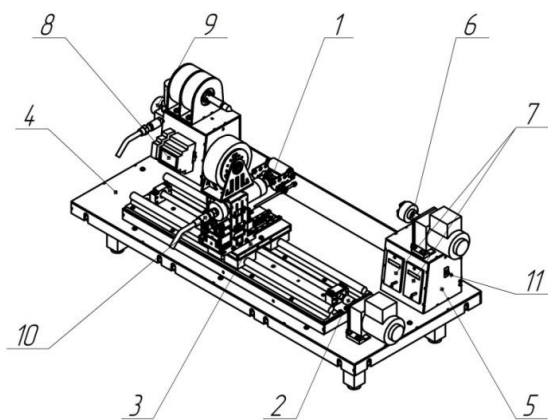


Рис. 1. Общий вид прототипа: 1 – форсунка в сборе с нагревателем, 2 – привод продольного перемещения каретки, 3 – каретка, 4 – основание, 5 – стойки, 6 – привод вращения формообразующей оправки, 7 – контроллеры приводов, 8 – терморегулятор с обратной связью, 9 – регулятор давления с манометром, 10 – шланг, 11 – тумблер



Эффективная работа прототипа обеспечивается своевременным регулированием технологических режимов по давлению, температуре направленной струи воздуха из сопла форсунки, которое осуществляется с панели терморегулятора 8 и регулятором давления 9. Настройка взаимосвязанных параметров работы приводов вращения и продольного перемещения каретки осуществляется с использованием контроллеров 7.

Представленная выше методика расчета основных конструктивных элементов прототипа оборудования, состоящая из 5 этапов, позволяет последовательно рассчитывать основные параметры оснастки, обеспечивающие заданные технологические режимы. Методика универсальная и может быть использована при расчете линейки оборудования для бесконтактной выкладки изделий с требуемыми для заказчика показателями.

*НИОКР по теме: «Разработка, изготовление, испытания и доработка прототипа оборудования для бесконтактной выкладки изделий из полимерных композиционных материалов, разработка и исследование образцов композиционных изделий» выполняется при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям.*

### **Библиография**

1. Ignatov A.V., Subkhankulov R.M. Developing a technology for the automated manufacturing of composite products with a variable cross-section // AIP Conference Proceedings. 2021. V. 2318, N 1. P. 150034.
2. Слюсарь Б.Н., Флек М.Б., Гольдберг Е.С., Рождественская Н.В., Шевцов С.Н. Технология вертолетостроения: Технология производства лопастей вертолетов и авиационных конструкций из полимерных композиционных материалов // Scientific magazine «Kontsept». 2013.
3. Ren F., Yu Y., Cao M., Li Y., Xin C., He Y. Effect of pneumatic spreading on impregnation and fiber fracture of continuous fiber-reinforced thermoplastic composites // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2017. V. 36, N 21, P. 1554–1563.
4. Ignatov A., Subkhankulov R. Eco-friendly technology of manufacturing complex products made of composites // E3S Web of Conferences. 2019. V. 140. P. 02004.
5. Kang C., Shi Y., Yu T., Zhao P., Deng B., Chen Z., Zhang H. Experimental investigation of friction between prepreg tape and compaction roller for prepreg tape hoop winding // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2018. V. 37, N 12. P. 853–862.
6. Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. Разработка классификации полимерных изделий переменного сечения // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2018. № 12. С. 531–536.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-ДИЕНОВОГО КАУЧУКА И ЭТИЛЕНВИНИЛАЦЕТАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ЦЕНОСФЕР

<sup>1,2</sup>Сухарева К.В.\*, <sup>1,2</sup>Михайлов И.А., <sup>1</sup>Булучевская А.Д., <sup>2</sup>Сухарев Н.Р., <sup>1</sup>Романов Р.Р., <sup>1,2</sup>Попов А.А.

<sup>1</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

\*sukhareva.kv@rea.ru

*В работе исследовано влияние соотношения полимеров основы в тройных полимерных композиционных материалах, содержащих в качестве третьего компонента алюмосиликатные ценосферы зол-уноса. Была показана эффективность введения 20 % ЭВА в полимерную матрицу с целью улучшения диспергирования алюмосиликатного наполнителя в эластомерной матрице, а также изучено влияние соотношения полимеров в смеси на их способность к набуханию в агрессивных средах различной полярности.*

**Ключевые слова:** алюмосиликатные ценосферы, полимерный композит, этилен-пропилен-диеновый каучук, этиленвинилацетат, ЭВА, оптическая микроскопия, устойчивость к набуханию.

## COMPOSITE MATERIALS BASED ON ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER AND ETHYLENE VINYL ACETATE WITH THE ADDITION OF ALUMINOSILICATE CENOSPHERES

<sup>1,2</sup>Sukhareva K.V.\*, <sup>1,2</sup>Mikhailov I.A., <sup>1</sup>Buluchevskaya A.D., <sup>2</sup>Sukharev N.R., <sup>1</sup>Romanov R.R., <sup>1,2</sup>Popov A.A.

<sup>1</sup>G.V. Plekhanov Russian University of Economics

<sup>2</sup>N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences

*The study examined the influence of the base polymer ratio in ternary polymer composite materials, which include aluminosilicate cenospheres from fly ash as the third component. It demonstrated the effectiveness of introducing 20 % EVA into the polymer matrix to improve the dispersion of the aluminosilicate filler in the elastomeric matrix. Additionally, it studied the influence of the polymer ratio in the mixture on their ability to swell in aggressive environments of varying polarity.*

**Keywords:** aluminosilicate fly ash cenospheres, polymer composite, ethylene-propylene-diene rubber, ethylene vinyl acetate, EVA, optical microscopy, swelling resistance.

### Введение

Алюмосиликатные ценосферы образуются в составе золы уноса при сжигании угля на тепловых электростанциях (ТЭС). Ценосферы имеют форму, близкую к сферической, и гладкую внешнюю поверхность. Диаметр варьируется от 5 до 500 мкм. Благодаря своим характеристикам они могут эффективно использоваться в производстве теплоизоляционных и огнеупорных материалов. Поскольку материалы на основе синтетических каучуков являются достаточно дорогими, то введение ценосфер в состав композитов на их основе уменьшает процентное содержание дорогого компонента и уменьшает конечную стоимость материала. В России сейчас накоплено около 1,3 млрд тонн золошлаковых отходов. Наполнение эластомеров минеральными наполнителями является широко используемым методом улучшения таких свойств эластомерных материалов как механическая прочность, термостойкость и износостойкость. Выбор наиболее подходящих наполнителей для эластомерных композиционных материалов приводит не только к удешевлению материалов, но и в то же время улучшает их термические, механические и электрические свойства. Для упрочнения эластомеров наиболее широко используются

такие наполнители как технический углерод, диоксид кремния, карбонат кальция, каолин, гидроксид алюминия, монтмориллонитовые глины, тальк, слюда, волластонит [1]. В настоящее время алюмосиликатные ценосферы зол-уноса (ЦС) также могут быть успешно использованы для наполнения полимерных композиционных материалов благодаря своим уникальным свойствам, таким как легкий вес, сферическая форма, инертность, гладкая поверхность, низкая теплопроводность [2]. В данной работе были получены композиционные материалы на основе этилен-пропилен-диенового эластомера (далее – СКЭПТ) и этиленвинилацетата (далее – ЭВА) с различными массовыми долями алюмосиликатных ценосфер. В литературе описан опыт получения полимерных композитов на основе смесей ЭВА и СКЭПТ и изучены закономерности изменения физических свойств и морфологии в зависимости от соотношения компонентов и введения компатибилизирующих добавок [3–5]. В рамках данной работы было определено влияние введения алюмосиликатных ценосфер в полимерный композит СКЭПТ/ЭВА с различным соотношением полимеров на морфологию и стойкость эластомерных композитов к агрессивным средам.

### Материалы и методы

Характеристики и изображение объектов исследования приведены в табл. 1.

Компаундирование тройных полимерных композитов проводили на лабораторных смесительных вальцах (UBL-6175-BL, КНР). Смешение проводилось при температуре валков 70 °С в течение 10 мин при скорости вращения валков 12 об/мин. Прессование плёнок толщиной 1,5–1,7 мм проводили с помощью гидравлического ручного пресса РПА-12 (Биолент, Россия) при температуре 150 °С и давлении 5 МПа. Время прессования составляло 5 минут. Исследование структуры распределения ценосфер в матрице эластомера проводилось с помощью оптического микроскопа Olympus BX3M-PSLED (Япония) при увеличении 50× и 200× в отраженном и проходящем свете.

Таблица 1

Характеристика объектов исследования (эластомерные композиты на основе СКЭПТ/ЭВА/ценосферы)

| Объект исследования                                          | Описание                                                                                                                                                                                            | Изображение                                                                           |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Ценосферы (ЦС)                                               | INNOTEK (Россия)<br>Месторождение: Экибастузская ГРЭС-2 (Казахстан);<br>Размер частиц 50 мкм.                                                                                                       |  |
| Этилен-пропилен-диеновый каучук (СКЭПТ)                      | СКЭПТ-40 (ПАО «Уфаоргсинтез»);<br>Содержание этилен-мономера: 50–58 %;<br>Тип диенового мономера – дициклопентадиен;<br>Содержание диенового мономера: 5,8–7,2 %.                                   |  |
| Этилен винилацетат (ЭВА)                                     | Марка ES28005, производитель LG;<br>Содержание винилацетата: 28 %;<br>Плотность: 0,951 г/см <sup>3</sup> .                                                                                          |  |
| Тройные полимерные композиты с ценосферами (СКЭПТ/ЭВА/ЦС-30) | Композиция на основе смеси этиленпропиленового и этиленвинилацетатного сополимеров в пропорциях 80/20 % мас., содержащая 30 % мас. алюмосиликатных ценосфер от общего количества тройного композита |  |

Стойкость исследуемых образцов к агрессивным средам была оценена по степени их набухания в различных средах: NaOH (30 % водный раствор), индустриальное масло (И-40А). Были использованы образцы пленок размером 20×20×1,5 мм. Образцы погружали в агрессивные среды в чашках Петри. После этого через 2 ч, 4 ч, 6 ч, 10 ч, 24 ч и 48 ч образцы вынимали из агрессивной среды, обмакивали фильтровальной бумагой с обеих сторон, и измеряли вес набухших пленок. Были проанализированы по три образца для каждого отдельного состава смеси.

Степень набухания рассчитывали по формуле

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100, \quad (1)$$

где  $m_0$  и  $m$  – массы исходного образца и масса образца после выдержки в агрессивной среде.

### Результаты и обсуждение

С помощью метода оптической микроскопии было исследовано диспергирование золы-уноса в полимерной матрице полученных смесей (рис. 1).

Как видно из рис. 1, соотношение полимеров в композите оказывает сильное влияние на межфазную адгезию и совместимость между наполнителем и полимерной матрицей. Для того чтобы эластомер обладал оптимальными свойствами, компоненты смеси должны быть совместимы как между собой, так и с введенным наполнителем. На рис. 1 показано, что наполнитель внедряется в каучуковую матрицу (рис. 1б), как правило, в виде крупных скоплений агрегатов и агломератов, внутри которых зачастую находится эластомер, захваченный ими при смешении на вальцах, что свидетельствует о неравномерном распределении наполнителя по всей каучуковой матрице и приводит к плохой совместимости наполнителя с полимером на границе раздела фаз.

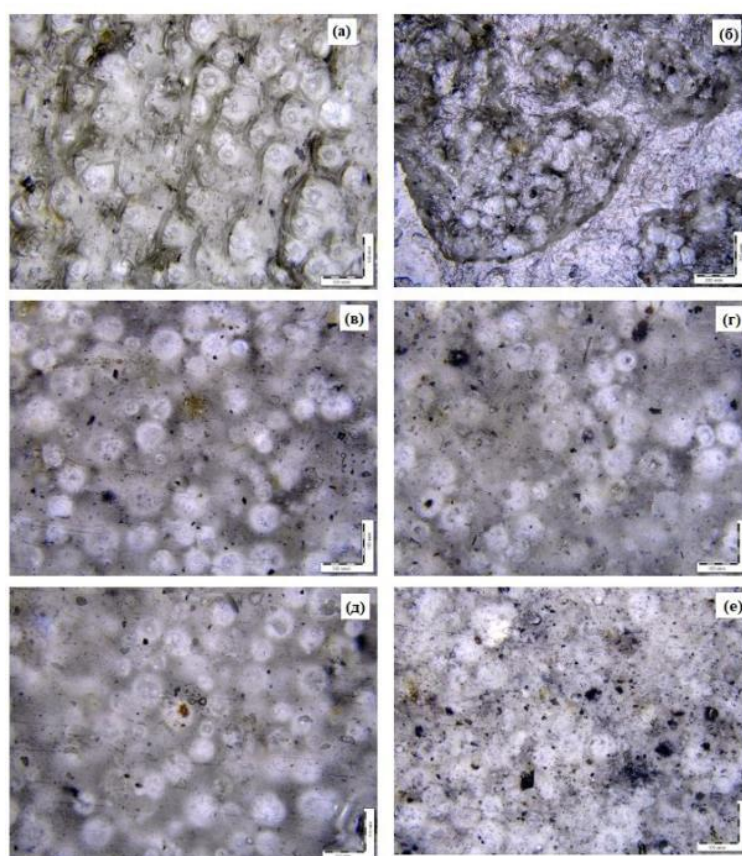


Рис. 1. Микрофотографии образцов: (а) – ЭВА/ЦС-30, (б) – СКЭПТ/ЦС-30, (в) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 60/40/30, (г) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 80/20/30, (д) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 20/80/30, (е) – СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30 (оптический микроскоп, отраженный свет, 20×)

При этом уже в композите СКЭПТ/ЭВА/ЦС с соотношением полимеров 80:20 (рис. 1г) заметно равномерное распределение ценосфер по всему объему композита и с увеличением доли ЭВА в смеси изменение характера распределения наполнителя в композите не наблюдается. Введенный ЭВА в данном случае выполняет роль диспергатора для ценосферного наполнителя. В силу своего строения ЭВА обладает способностью своими этиленовыми звеньями взаимодействовать с макромолекулами неполярного этилен-пропилен-диенового каучука, при этом имея в структуре полярные группы винилацетата одновременно имеет сродство к алюмосиликатному наполнителю, на поверхности частиц которого присутствуют кислородсодержащие группы.

Анализ зависимости степени набухания полимерных композитов от соотношения полимеров в смеси (рис. 2) показал, что с увеличением содержания СКЭПТ повышается степень набухания композита в индустриальном масле. Согласно литературным данным в составе нефтяного масла И-40А доминирует алкановая фракция, поэтому данную среду можно отнести к парафиновым нефтяным масла, имеющим самую низкую полярность среди нефтяных масел [6]. Ввиду того, что СКЭПТ является неполярным каучуком, а ЭВА с 28 %-ным содержанием винилацетатных звеньев можно отнести к средне полярному каучуку, то увеличение содержания СКЭПТ в смеси приводит к повышению степени набухания в индустриальном масле. Анализ зависимости времени набухания в 30 %-ном водном растворе гидроксида натрия показал, что в смесях с высоким содержанием СКЭПТ наблюдается незначительное набухания на начальном этапе и постепенное снижение степени набухания, вероятно, за счет вымывания части алюмосиликатных сфер с поверхности образца. При этом смеси с высоким содержанием ЭВА за счет способности винилацетатных звеньев к взаимодействиям с водными растворами характеризуются увеличением степени набухания со временем, в том числе за счет протекания процессов набухания при взаимодействии гидроксида натрия с наполнителем в объеме образца.

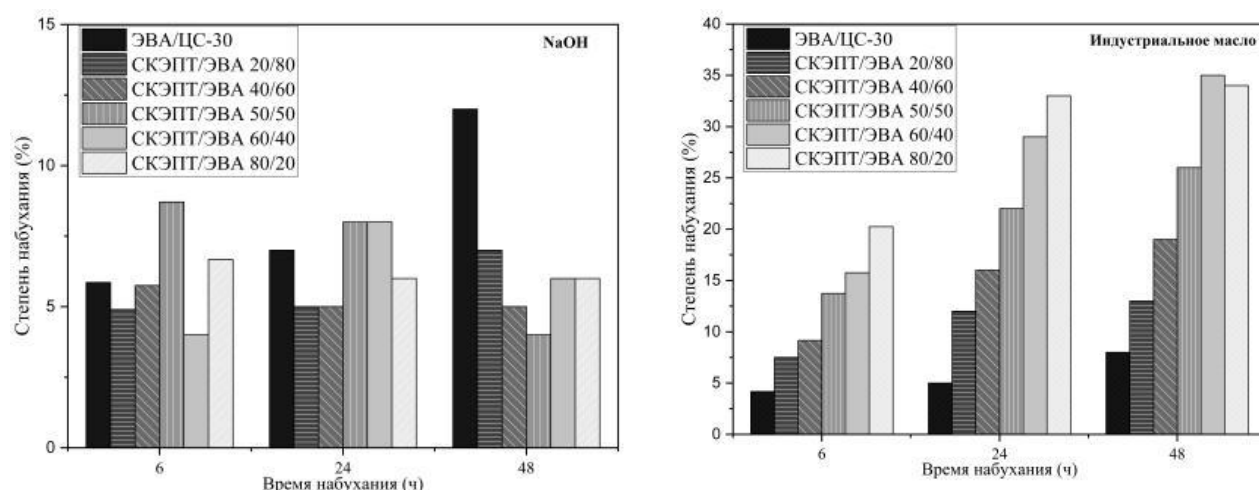


Рис. 2. Зависимость степени набухания от времени экспонирования в гидроксиде натрия (слева) и индустриальном масле (справа) образцов: ЭВА/ЦС-30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 80/20/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 20/80/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 40/60/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 60/40/30, СКЭПТ/ЭВА/ЦС 50/50/30

### Заключение

По результатам работы изучена возможность использования алюмосиликатных ценосфер в качестве наполнителя для композиционных материалов на основе СКЭПТ/ЭВА. Введенный в состав полимерного композита ЭВА уже в количестве 20 % выполняет роль диспергатора для алюмосиликатных ценосфер и улучшает их распределение в каучуковой матрице, предотвращая агломерацию и агрегацию наполнителя. Увеличение содержания СКЭПТ в смеси приводит к повышению степени набухания в индустриальном масле, при этом смеси с высоким содержанием ЭВА за счет способности винилацетатных звеньев к взаимодействиям с водными растворами приводит со временем к увеличению степени набухания в водных растворах щелочей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова». Исследования проводились с применением оборудования Центров коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и ИБХФ РАН.*

### **Библиография**

1. Aydin E., Arel H.Ş. Characterization of high-volume fly-ash cement pastes for sustainable construction applications // *Construction and Building Materials*. 2017. V. 157. P. 96–107.
2. Rafieizonooz M., Mirza J., Salim M.R., Hussin M.W., Khankhaje E. Investigation of coal bottom ash and fly ash in concrete as replacement for sand and cement // *Construction and Building Materials*. 2016. V. 116. P. 15–24.
3. Khalaf A.I., Ward A.A., Rozik N.N. Investigation of physical properties and morphology of compatibilized EPDM/EVA blends // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2018. V. 31, N 3. P. 376–391.
4. Sharma B.K., Krishnanand K., Mahanwar P.A., Sarma K.S.S., Chowdhury S.R. Gamma radiation aging of EVA/EPDM blends: effect of vinyl acetate (VA) content and radiation dose on the alteration in mechanical, thermal, and morphological behavior // *Journal of Applied Polymer Sciences*. 2018. V. 135, N 18. P. 46216–46218.
5. Acharya H., Kuila T., Srivastava S.K., Bhowmick A.K. Effect of layered silicate on EPDM/EVA blend nanocomposite: Dynamic mechanical, thermal, and swelling properties // *Polymer Composites*. 2008. V. 29, N 4. P. 443–450.
6. Волоцкой А.Н., Юркин Ю.В., Черкасов В.Д., Авдокин В.В., Мансурова И.А. Оценка влияния полярности пластификатора на динамические свойства полимерных материалов на основе этиленвинилацетата // *Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2018. № 9. С. 15–23.

## АНИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ТЕХНОЛОГИИ ПОРИСТЫХ ГЕОПОЛИМЕРОВ

Трофимов С.В.\*, Чумаков А.А., Головки Д.А., Новиков Ю.В.

*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова*

\*23zarj23@mail.ru

*Цель данного исследования заключается в утилизации отходов угольной генерации – золошлаковых отходов, образующихся в результате сжигания твердого топлива. Одним из перспективных направлений утилизации является синтез пористых геополимеров. Для них наиболее важными технико-эксплуатационными свойствами являются предельная прочность на сжатие и плотность, которые в свою очередь зависят от морфологии пор. Поэтому крайне важно изучить подходящий метод порообразования для получения пористого геополимера с контролируемой структурой пор путем использования поверхностно-активных веществ.*

**Ключевые слова:** золошлаковые отходы, пористый геополимер, поверхностно-активное вещество, рециклинг, стеарат кальция, лаурилсульфат натрия.

## ANIONIC SURFACTANTS IN THE TECHNOLOGY OF POROUS GEOPOLYMERS

Trofimov S.V., Chumakov A.A., Golovko D.A., Novikov Y.V.

*M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI)*

*The purpose of this study is the disposal of coal production waste – ash and slag waste generated during the combustion of solid fuels. One of the promising areas of recycling is the synthesis of porous geopolymer materials. The most important technical and operational properties for them are compressive strength, density and thermal conductivity, which in turn depend on the pore morphology. Therefore, it is of utmost importance to study a suitable pore formation method for obtaining a porous geopolymer with a controlled pore structure using surfactants.*

**Keywords:** ash and slag waste, porous geopolymer, surfactant, recycling, calcium stearate, sodium lauryl sulfate.

### Введение

Угольная генерация на протяжении многих лет является основой мировой электроэнергетики. По данным Международного энергетического агентства (IEA) доля угольной генерации в 2022 году составила более 35 %, соответственно, уголь обеспечивает более трети мирового производства электрической энергии. При этом к 2022 году мировая угольная генерация достигла рекордных значений, увеличивая количество выбросов не только CO<sub>2</sub>, но и количество твердых минеральных отходов, таких как зола-уноса, котельные шлаки и золошлаковые смеси [1].

В Российской Федерации проблема накопления отходов угольной генерации стоит наиболее остро. При ежегодном образовании свыше 22 млн т золошлаковых отходов, объем их переработки невелик и составляет не более 15 %. По разным оценкам, объем накопленных отходов на золошлакоотвалах составляет до 2 млрд т на территориях более 20000 кв. км [2]. Золошлакоотвалы представляют собой гидротехнические сооружения, окруженные ограждающими дамбами, куда системами пульпопроводов поступает золошлаковая смесь. При этом отвалы проектируются непосредственно вблизи территории электростанции и, соответственно, вблизи жилой зоны, что делает отходы объектами повышенной опасности, в связи с чем поиск новых путей их утилизации является весьма актуальным [3].

По химическому составу золошлаковые отходы представляют собой сложную смесь, в которой содержатся 45–60 %  $\text{SiO}_2$ , 10–30 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а также соединения кальция, магния, железа, серы [4]. Ввиду высокого содержания алюмосиликатных аморфных фаз в составе золошлаковых отходов и их высокой дисперсности, перспективным является метод переработки в геополимеры – новый класс материалов, представляющих собой гидравлические вяжущие щелочной активации [5]. Они представляют собой стеклокристаллические алюмосиликаты, состоящие из последовательно соединенных мостиковым кислородом тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$ . Геополимерные материалы нашли применение в строительстве, но весьма ограниченное, что главным образом связано с невозможностью предсказания технологических параметров производства и эксплуатационных свойств геополимеров ввиду использования сырьевых материалов переменного состава [6, 7].

Эмпирическую формулу геополимера представляют в следующем виде:  $\text{Mn}\{(\text{SiO}_2)_z\text{AlO}_2\}_n\text{wH}_2\text{O}$ , в которой М – атом щелочного металла, n – степень полимеризации или поликонденсации, z равно 1, 2 или 3, которое описывает соотношение Si/Al, на основании которого выделяют три типа геополимера: полисилат, с соотношением Si/Al 1:1, полисилат-силоксен с соотношением Si/Al 1:2 и полисилат-дисилоксен, с соотношением Si/Al 1:3 [8].

Ранее авторами была определена возможность применения в качестве алюмосиликатного сырья для синтеза пористых геополимеров золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1, посредством выполнения комплекса физико-химических исследований: химического, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа. Определено, что благодаря наличию в составе золошлаковых отходов аморфной алюмосиликатной структуры, они могут быть использованы при синтезе геополимерных материалов. Также проведены их радиологические исследования, в ходе которых установлено, что отходы соответствуют нормативным требованиям и могут быть использованы во всех видах строительства. Проведен синтез пилотных составов пористых геополимеров и определен оптимальный компонентный состав [9–12].

### Материалы и методы

Как упоминалось ранее, авторами был исследован химический и фазовый состав золошлаковых отходов, которые представлены в табл. 1 и на рис. 1 соответственно [12]. Как видно, основными компонентами являются  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , суммарное содержание которых составляет более 75 %.

Таблица 1

Химический состав золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ, масс. %

| $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | MgO  | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ | CaO  | $\text{TiO}_2$ | MnO  | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{SO}_3$ | ППП  | $\Sigma$ |
|----------------|-------------------------|-------------------------|------|-----------------------|----------------------|------|----------------|------|------------------------|---------------|------|----------|
| 61,57          | 17,91                   | 6,01                    | 2,75 | 3,59                  | 2,32                 | 2,10 | 0,83           | 0,07 | 0,21                   | 0,32          | 2,32 | 100      |

Соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  у Северодвинской ТЭЦ-1 – 3,44 и 17,15 соответственно. Содержание CaO в золошлаковых отходах составляет менее 10 %, что определяет их как низкокальциевые.

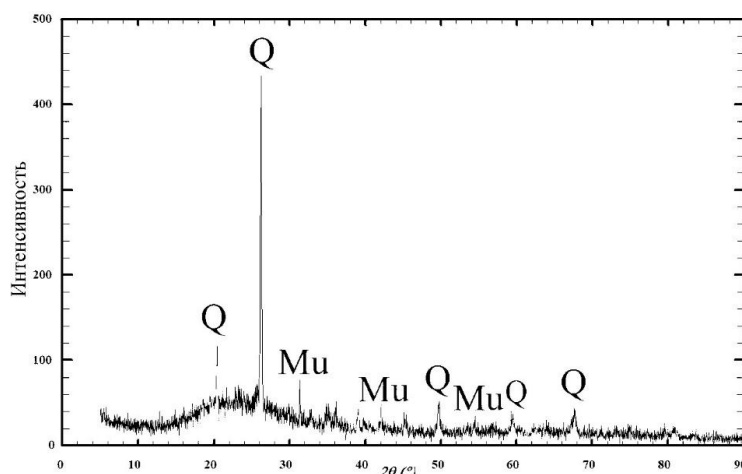


Рис. 1. Рентгенограмма золошлаковых отходов Северодвинской ТЭЦ-1;  
Q – высокотемпературный α-кварц, Mu – муллит



Кристаллические фазы, присутствующие в исследуемых золошлаковых отходах – высокотемпературный  $\alpha$ -кварц ( $\text{SiO}_2$ ) и муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Также присутствует значительное количество рентгеноаморфной стеклофазы, подтверждающейся аморфным «галом» в диапазоне 20–30° [12].

Синтез вспененных геополимерных материалов осуществляли по следующей технологии: золошлаковые отходы сушили до постоянной массы при температуре  $100 \pm 5$  °С, в дальнейшем измельчая их до размера частиц менее 250 мкм. Для щелочной активации алюмосиликатных компонентов в качестве активирующего вещества использовали смесь жидкого стекла (гидросиликат натрия, силикатный модуль = 2, содержание воды – 55 мас. %, Sil-Ex, Россия) и раствора NaOH (ЛенРеактив, Россия), который готовили в отдельной емкости. К заданному количеству порошка NaOH марки ХЧ добавляли воду для получения 12 М раствора. Полученный раствор смешивали с навеской жидкого стекла, после чего полученную суспензию вливали в навеску золошлакового отхода. Перемешивание геополимерной суспензии вели в течение 2 мин механическим способом. После приготовления смеси в составы, сверх 100 %, добавляли порообразователь в виде алюминия сферического дисперсного (порошок) марки АСД-1 с чистотой 99 % и удельной поверхностью 148 м<sup>2</sup>/г (МеталлЭнергоХолдинг, Екатеринбург, Россия), а также анионные поверхностно-активные вещества – стеараты натрия (состав С.Н.) и кальция (состав С.К.), а также лаурилсульфат натрия (состав ЛС.Н.). Далее смесь перемешивали еще 30 секунд при тех же условиях. Компонентный состав для синтеза пористых геополимерных материалов приведен в табл. 2.

Таблица 2

Компонентный состав пористых геополимерных материалов, масс. %

| ЗШО  | Щелочь (NaOH) | Вода (H <sub>2</sub> O) | Жидкое стекло | Al пудра, сверх 100 | ПАВ, сверх 100 | $\Sigma$ |
|------|---------------|-------------------------|---------------|---------------------|----------------|----------|
| 70,0 | 2,5           | 5,0                     | 22,5          | 2,0                 | 2,0            | 104,0    |

Полученную геополимерную смесь помещали в силиконовые кубические формы с длиной ребра 30 мм и подвергали отверждению в сушильном шкафу СС-80-01 СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, Смоленск, Смоленская область, Россия) при температуре 80 °С в течение 12 ч. Как упоминалось ранее, в качестве физико-химических характеристик, описывающих влияние поверхностно-активных веществ на структуру и свойства пористых геополимеров, были выбраны: объемная плотность, кг/м<sup>3</sup>, предельная прочность на сжатие, МПа, и теплопроводность, Вт/м·К.

Среднюю плотность образцов  $\rho$ , кг/м<sup>3</sup>, определяли по уравнению (1)

$$\rho = \frac{m}{V} \cdot 1000, \text{кг/м}^3, \quad (1)$$

где –  $m$  масса образца, г;  $V$  объем образца, см<sup>3</sup>.

Прочностные характеристики определяли с помощью испытательного пресса марки ТП-1-350 (ТестПресс, д. Мисайлово, Россия). Предельную прочность на сжатие образцов  $R$ , Мпа, определяли по уравнению (2)

$$R = \frac{P \cdot 10^3}{S}, \text{МПа}, \quad (2)$$

где –  $P$  разрушающая нагрузка, кН;  $S$  площадь основания образца, см<sup>2</sup>.

Теплопроводность синтезированных образцов определяли с помощью измерителя теплопроводности (ИТП-МГ4"100/Зонд", СКБ СтройПрибор, Челябинск, Россия) методом стационарного теплового потока. Прибор измеряет толщину образца, плотность теплового потока и температуру противоположных граней, после чего вычисляет эффективную теплопроводность  $\lambda$ , Вт/м·К.

Каждое записанное тестовое значение представляет собой среднее из 3 измерений.

### Результаты и обсуждение

На основе представленных компонентных смесей и разработанной технологии, описанной ранее, были получены образцы со структурой, представленной на рис. 2. Также для сравнения синтезированы пористые геополимеры, полученные без использования поверхностно-активных веществ (состав Б.П.).

Для упрощения сравнения синтезированных образцов авторами введена дополнительная характеристика, показывающая соотношение плотности к предельной прочности на сжатие, выражающееся в  $\text{с}^2/\text{м}^2$ . Соответственно, чем ниже показатель данной характеристики, тем оптимальнее компонентный состав.

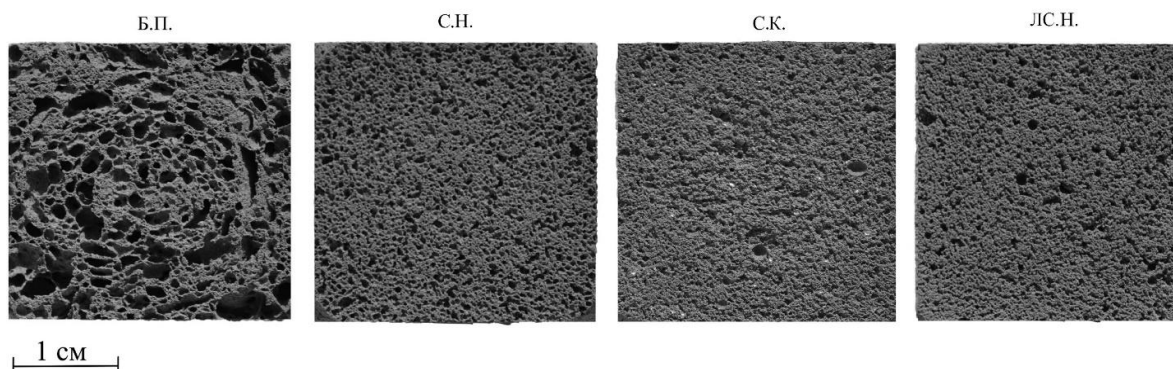


Рис. 2. Структура синтезированных образцов

По уравнениям (1) и (2) были рассчитаны основные характеристики синтезированных пористых геополимеров, представленные в табл. 3.

Таблица 3

Усреднённые характеристики синтезированных образцов

| Состав | Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$ | Прочность на сжатие, МПа | Теплопроводность, $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ | Соотношение плотности к прочности, $\text{с}^2/\text{м}^2$ |
|--------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Б.П.   | $377 \pm 8$                       | $0,89 \pm 0,08$          | $0,0854 \pm 0,0007$                                 | 424                                                        |
| С.Н.   | $403 \pm 9$                       | $1,14 \pm 0,07$          | $0,0910 \pm 0,0008$                                 | 352                                                        |
| С.К.   | $542 \pm 11$                      | $1,32 \pm 0,05$          | $0,1227 \pm 0,0004$                                 | 410                                                        |
| ЛС.Н.  | $521 \pm 8$                       | $1,16 \pm 0,06$          | $0,1178 \pm 0,0007$                                 | 451                                                        |

Как видно из полученных данных, свойства синтезированных образцов с добавлением стеариновых кислот существенно разнятся. Так стеарат натрия (С.Н.) характеризуется равномерным распределением пор по всему объёму образца и, как следствие, обладает наилучшим соотношением ( $352 \text{ с}^2/\text{м}^2$ ) плотности к предельной прочности на сжатие среди всех синтезированных составов. При увеличении плотности на 8 % значение прочности возросло на 28 %, относительно состава без ПАВ, что является хорошим результатом. Вероятно, это связано с тем, что стеарат натрия относится к стабилизаторам пенообразования (пено-) второго рода. Такие вещества при увеличении их концентрации в системе непрерывно повышают стабильность пен, тем самым улучшая морфологию распределения пор, за счёт уменьшения свободной поверхностной энергии пузырька газа, повышения его ударной вязкости и, как следствие, снижении адгезии пузырьков и стабилизации пенного каркаса системы.

У образцов с добавлением стеарата кальция (С.К.) наблюдается ещё большее увеличение предельной прочности на сжатие на 48 % и объёмной плотности на 35 % относительно состава Б.П. Помимо того, что стеарат кальция также является стабилизатором пенообразования второго рода и обладает теми же свойствами, что и стеарат натрия, он не растворим в воде, за счёт чего его можно наблюдать на поверхности образца. Вероятно, увеличение прочности и плотности достигается за счёт пеногашения, вследствие чего образцы обладают большей плотностью и, соответственно прочностью.

Составы с использованием лаурил сульфата натрия обладают наихудшими технико-эксплуатационными свойствами – при повышении объёмной плотности образцов на 38 % происходит увеличение предельной прочности на 30 %, относительно состава Б.П., что является наихудшим результатом по соотношению плотности к предельной прочности на сжатие равным  $451 \text{ с}^2/\text{м}^2$ .

### **Заключение**

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что наилучшей стабилизирующей добавкой в виде анионного поверхностно-активного вещества является стеарат натрия, который увеличил предельную прочность на сжатие на 28 % с 0,89 до 1,14 МПа и плотность на 8 % с 377 до 403 кг/м<sup>3</sup> относительно базового состава (Б.П.). Соотношение плотности к предельной прочности на сжатие уменьшилось на 20 % с 424 до 352 с<sup>2</sup>/м<sup>2</sup>.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-19-00203 «Эффективные температуроотверждаемые экогеополимеры для дорожного строительства в условиях Арктической зоны Российской Федерации на основе отходов сжигания твердых топлив на местных ТЭЦ», руководитель Яценко Е.А., в рамках конкурса 2021 года «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».*

### **Библиография**

1. Электронный ресурс: <https://www.iea.org/reports/co2-emissions-in-2022>.
2. Пичугин Е.А. Аналитический обзор накопленного в Российской Федерации опыта вовлечения в хозяйственный оборот золошлаковых отходов теплоэлектростанций // Проблемы региональной экологии. 2019. № 4. С. 77–87.
3. Данилович И.Ю., Сканава Н.А. Использование топливных шлаков и зол для производства строительных материалов: учеб. пособие для СПТУ. М.: Высш. шк., 1988. 72 с.
4. ГОСТ Р 57789-2017. Золо, шлаки и золошлаковые смеси ТЭС для производства искусственных пористых заполнителей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2017. 11 с.
5. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О., Тымчук Е.И. Структурообразование геополимеров // Молодой ученый. 2015. Т. 87, № 7. С. 123–126.
6. Abdalrhman M., Ahmed A., Babalghaith A., Zubair M., Nuha M., Salaheddin A., Yusoff Md., Izzi N. Utilisation of Waste-Based Geopolymer in Asphalt Pavement Modification and Construction-A Review // Sustainability. 2021. V. 13, N 6. P. 3330.
7. Feng J., Zhang R., Gong L., Li Y.S., Cao W., Cheng X. Development of porous fly ash-based geopolymer with low thermal conductivity // Materials and Design. 2015. N 65. P. 529–533.
8. Zawrah M.F., Farag R.S., Kohail M.H. Improvement of physical and mechanical properties of geopolymer through addition of zircon // Materials Chemistry and Physics. 2018. N 217. P. 90–97.
9. Yatsenko E.A., Ryabova A.V., Vilbitskaya N.A., Kurdashov V.M., Trofimov S.V. Eco-Geopolymers Based on CHP Plant Ash-Slag Waste: Promising Materials for Road Construction in the Arctic Zone // Glass and Ceramics. 2022. V. 78, N 12. P. 490-493.
10. Yatsenko E.A., Smolii V.A., Klimova L.V. et al. Solid Fuel Combustion Wastes at CHPP in the Arctic Zone of the Russian Federation: Utility in Eco-Geopolymer Technology // Glass and Ceramics. 2022. V. 78, N 9-10. P. 374–377.
11. Yatsenko E.A., Goltsman B., Trofimov S., Lazorenko G. Processing of Ash and Slag Waste from Coal Fuel Combustion at CHPPs in the Arctic Zone of Russia with Obtaining Porous Geopolymer Materials // Thermal Engineering. 2022. N 69. P. 615–623.
12. Yatsenko E.A., Goltsman B.M., Trofimov S.V., Kurdashov V.M., Novikov Y.V., Smolii V.A., Ryabova A.V., Klimova L.V. Improving the Properties of Porous Geopolymers Based on TPP Ash and Slag Waste by Adjusting Their Chemical Composition // Materials. 2022. N 15. P. 2587.

## НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ЭКОМЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА И МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ГЕМИНА

<sup>1,2</sup>Тюбаева П.М., <sup>1,2</sup>Варьян И.А.\*, <sup>1,2</sup>Попов А.А.

<sup>1</sup>Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

<sup>2</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

\*ivetta.varyan@yandex.ru

*В статье предлагается простой и универсальный подход к модификации и функционализации поверхности экологически чистых волокнистых нетканых мембран на основе биоразлагаемого поли-3-гидроксибутирата (ПГБ) и природной биосовместимой функциональной добавки, железосодержащего порфирина, гемина путем электроформования. Модификацию и функционализацию поверхности мембран ПГБ осуществляли путем добавления низких концентраций гемина (от 1 до 5 мас. %) к исходным растворам. Структура и эксплуатационные характеристики модифицированных мембран были изучены различными физико-химическими методами, включая дифференциальную сканирующую калориметрию, рентгеноструктурный анализ, сканирующую электронную микроскопию и др.*

**Ключевые слова:** поли-3-гидроксибутират, гемин, биосовместимость.

## A NEW APPROACH TO THE CREATION OF MEMBRANES BASED ON POLY-3-HYDROXYBUTYRATE AND HEMIN MODIFYING ADDITIVE

<sup>1,2</sup>Tyubaeva P.M., <sup>1,2</sup>Varyan I.A., <sup>1,2</sup>Popov A.A.

<sup>1</sup>G.V. Plekhanov Russian University of Economics

<sup>2</sup>N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences

*This article proposes a simple and universal approach to the modification and functionalization of the surface of environmentally friendly fibrous nonwoven membranes based on biodegradable poly-3-hydroxybutyrate (PHB) and a natural biocompatible functional additive, iron-containing porphyrin, hemin by electroforming. Modification and functionalization of the surface of the PHB membranes was carried out by adding low concentrations of hemin (from 1 to 5 wt. %) to the initial solutions. The structure and performance characteristics of the modified membranes were studied by various physicochemical methods, including differential scanning calorimetry, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy.*

**Keywords:** poly-3-hydroxybutyrate, hemin, biocompatibility.

### Введение

Электроформование является передовой стратегией получения высокоэффективных мембранных материалов с превосходными свойствами. Эта технология предлагает существенные преимущества для структурного проектирования нетканых волокнистых мембранных материалов с ориентированными на конкретные задачи свойствами для различных практических применений, включая рекуперацию воды, опреснение, биомедицинские цели, комфортные текстильные изделия, разделение масла и воды, защитную одежду, тканевую инженерию и т. д. [1]. Это основное направление мембранной науки и техники сталкивается с многочисленными проблемами, включая контроль однородности, общей пористости и размера пор волокнистых мембранных материалов, хорошие механические свойства, желаемый гидрофильно-липофильный баланс, биосовместимость, улучшенные эксплуатационные характеристики в

конкретных областях применения и, наконец, разработку оптимальных протоколов обработки. подготовка мембран и переход на уровень крупномасштабного производства [2].

Преимущества волокнистых мембран с электропрядением в первую очередь связаны с их высокой пористостью, взаимосвязанной пористой структурой, хорошей связностью поровых каналов, контролируемым размером пор, высокой площадью поверхности, высоким отношением площади поверхности к объему пор и равномерным распределением пор [2]. Эксплуатационные характеристики мембран с электропрядением можно оптимизировать, понимая всю цепочку их изготовления, начиная с правильного выбора полимеров и модифицирующих добавок, состава исходных растворов, контроля процесса ЭФ посредством изменения рабочих параметров и т. д. [2]. Такой комплексный подход может обеспечить контролируемое проектирование ориентированных на конкретные задачи нетканых мембранных материалов с желаемой морфологией и эксплуатационными характеристиками. Морфологические и топографические особенности нетканых мембранных материалов также могут быть улучшены с помощью различных методик, таких как молекулярное связывание. Модификация поверхности нетканых мембран ЭФ может быть выполнена путем нанесения покрытия из наночастиц, обработки химическими веществами или нагревом, прививки и межфазной полимеризации [3].

Одна из важных задач при изготовлении нетканых мембранных материалов связана с разработкой экологически чистых биоразлагаемых и биосовместимых материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, которые могут быть использованы для специальных целей, включая тканевую инженерию, заживление ран, имплантацию, ортодонтию и т. д. [4]. Однако существуют строгие ограничения и требования к выбору полимеров и добавок для получения биомедицинских мембранных материалов. Лучшими кандидатами для этой цели являются биосовместимые полимеры природного происхождения и натуральные добавки, которые доказали свою эффективность в биомедицине [5], заживлении ран, создании имплантатов, матриц и клеточных каркасов [6]. Среди биосовместимых и биоразлагаемых полимеров коллаген, фиброин, желатин, хитин, поликапролактон, полигидроксibuтират, по-видимому, являются предпочтительным выбором благодаря оптимальному сочетанию их структуры и свойств (механическая прочность, физико-химические свойства, биосовместимость, экономическая эффективность, и т. д.). Особый интерес представляет натуральный биоразлагаемый полиэфир, поли-3-гидроксibuтират (ПГБ), который синтезируется из возобновляемых природных источников. Этот полимер обладает хорошими эксплуатационными свойствами, включая высокую термостойкость в широком интервале температур (до 150 °C), поддается биологическому разложению, биосовместим с организмом человека и может быть стерилизован различными физическими и химическими методами [7]. ПГБ может служить идеальной полимерной матрицей для модификации [6, 7] и разработки эффективных биомедицинских мембран. Кроме того, благодаря его хорошей биоразлагаемости, проблемы дальнейшей утилизации материалов на основе ПГБ могут быть легко решены. Особое значение имеет выбор эффективных модифицирующих добавок для ПГБ, которые, с одной стороны, могут повысить эффективность процесса ЭФ и, с другой стороны, могут придать нетканым мембранам новые функциональные возможности: антимикробную активность, гидрофильность, прочность и т. д. Является биосовместимым агентом и может быть использован для биомедицинских применений [5–7], поскольку гемин характеризуется высокой термостабильностью и высокой антимикробной активностью.

В данной работе рассматривается модификация и функционализация нетканых волокнистых мембран на основе ПГБ с помощью натуральной функциональной добавки гемина, и подчеркиваются преимущества этого простого и универсального подхода для оптимизации процесса ЭФ и получения мембранных материалов с высокими эксплуатационными и хорошими механическими характеристиками для различных практических применений в качестве мембран и фильтров.

### Эксперимент

В данной работе был использован биоразлагаемый полимер поли-3-гидроксibuтират (ПГБ) серии 16F (BIOMER, Германия). Молекулярная масса РНВ составляла 206 кДа; плотность порошка составляла 1,248 г/см<sup>3</sup>, степень кристалличности порошка ПГБ составляла 59 %. В этой работе мы использовали гемин из бычьей крови (Aldrich Sigma, Сент-Луис, Миссури, США). В качестве растворителей использовали фосфатный буферный физиологический раствор (Biolog, Санкт-Петербург, Россия), хлороформ (Biolog, Санкт-Петербург, Россия), N,N-диметилформамид (Biolog, Санкт-Петербург, Россия).

Методом электроформования были подготовлены различные композиции ПГБ/гемин с различными концентрациями гемина (1, 3, 5 мас. %). Стандартный объем раствора составлял 25 мл. Порошок ПГБ растворяли в

хлороформе при температуре 60 °С при интенсивном перемешивании с использованием автоматического диспергатора (JFS-550S/750S/1100S, Юньлинь Ли, Китай). Порошок геминп растворяли в N,N-диметилформамиде при температуре 25 °С. Растворы гомогенизировали и использовали в течение 12 часов после приготовления.

Морфологию поверхности мембранных материалов ПГБ изучали на микроскопе Tescan VEGA3 (Вюртемберг, Чешская Республика).

Средний диаметр электроспряденных волокон оценивался на основе анализа изображений соответствующих микрофотографий с использованием программного обеспечения Olympus Stream Basic BX43 (Olympus, Япония, Токио).

Структурную морфологию кристаллической фазы, степень кристалличности тестируемых образцов РНВ и средний размер кристаллитов оценивали с помощью рентгеноструктурного анализа на дифрактометре HZG4 (Freiberger Präzisionsmechanik, Германия). Степень кристалличности рассчитывали по стандартной методике. Средний размер кристаллитов был рассчитан по соответствующим дифрактограммам в соответствии с подходом Брэгга-Брентано с использованием формулы Селякова-Шеррера.

Энтальпию плавления и температуру плавления оценивали с помощью тестов DSC на термоанализаторе DSC 214 Polyma (Netzsch, Selb, Германия). Процедура тестирования включала в себя два прогрева (от 20 °С до 220 °С) и два цикла охлаждения (от 220 °С до 20 °С). Образцы испытывались в атмосфере аргона; скорость нагрева составляла 10 °С/мин, а скорость охлаждения – 10 °С/мин; масса образцов составляла 6–7 мг.

Энтальпия плавления и температура плавления автоматически регистрировались программным обеспечением NETZSCH Proteus в соответствии со стандартной методикой.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что структура, морфология, свойства и эксплуатационные характеристики всех мембранных материалов в значительной степени зависят от способа их получения. Электроспиннинг считается мощным и эффективным методом получения высокопористой волокнистой структуры с высоким содержанием открытых пор, равномерным распределением пор по размерам и высокой связностью поровых каналов, что позволяет разрабатывать высокоэффективные волокнистые мембранные материалы и фильтры. Этот подход предполагает формирование длинных тонких полимерных волокон, которые организуются в случайно расположенную сетчатую структуру под действием физических сил: кулоновских сил, электрического поля, вязкоупругости и поверхностного натяжения.

Качество получаемых волокнистых мембран в значительной степени зависит от состава исходного раствора. Например, диаметр тонких волокон в нетканых мембранах, дефекты и склеивания между волокнами, однородность и плотность конечного материала критически зависят от вязкости, электропроводности и концентрации полимера в исходных растворах, а также от скорости отверждения (затвердевания) и скорости растворения последующее испарение растворителя. Приготовление высокоэффективных мембранных материалов требует поиска оптимального баланса между составом полимера/растворителя/добавки в исходном растворе. В данной работе рассматривается модификация мембранных материалов на основе электропрядения ПГБ с помощью гемина и выбор надлежащего состава исходных растворов с достаточной вязкостью и электропроводностью для получения композитов с требуемыми характеристиками в качестве мембранных материалов и фильтров.

Показано, что введение гемина в исходный раствор полимера увеличивает его электропроводность на 10–40 %, а вязкость увеличивается на 40–90 %. В результате средний диаметр волокон в нетканом материале уменьшается, а его общая плотность снижается. Электропроводность исходного раствора повышается благодаря присутствию атома металла в гемине. Этот ключевой параметр оказывает решающее влияние на движение раствора полимера через струю, обеспечивая, таким образом, лучшую организацию волокон в виде паутиной сетки и равномерное распределение их диаметров благодаря наличию электропроводящих частиц. Изменение вязкости исходного раствора обеспечивается изменением состава двух растворителей, и эта стратегия позволяет контролировать эффективность процесса электроформования. Наконец, контролируемый процесс электроформования позволяет создавать индивидуальные нетканые мембранные материалы путем изменения состава исходного раствора и концентрации модифицирующей добавки.

На *рис. 1* даны соответствующие СЭМ-изображения подготовленных мембран, которые показывают, что добавление гемина оказывает заметное влияние на морфологию полученных мембранных материалов. По

мере увеличения концентрации геитна с 0 % до 5 мас. % содержание структурных дефектов в нетканых материалах заметно снижается. В первозданном ПГБ размер структурных дефектов варьируется от 4 до 20 мкм; образцы содержат множество так называемых клеев с размерами, варьирующимися от 80 до 170 мкм. Введение гемина даже в низких концентрациях (1 мас. %) обеспечивает заметное улучшение морфологии получаемых мембранных материалов: размер структурных дефектов уменьшается до 3–15 мкм, а количество клеев становится заметно меньше (50–100 мкм). По мере увеличения содержания геитна до 5 мас.% размер дефектов уменьшается до 2–7 мкм. Особое значение имеет тот факт, что нетканые мембраны, содержащие 5 мас.% гемина, полностью не содержат клеев. Следовательно, добавление модифицирующего агента гемина к ПГБ предлагает мощный инструмент для контроля морфологии мембранных материалов и обеспечивает лучшие условия эксплуатации процесса электроформования.

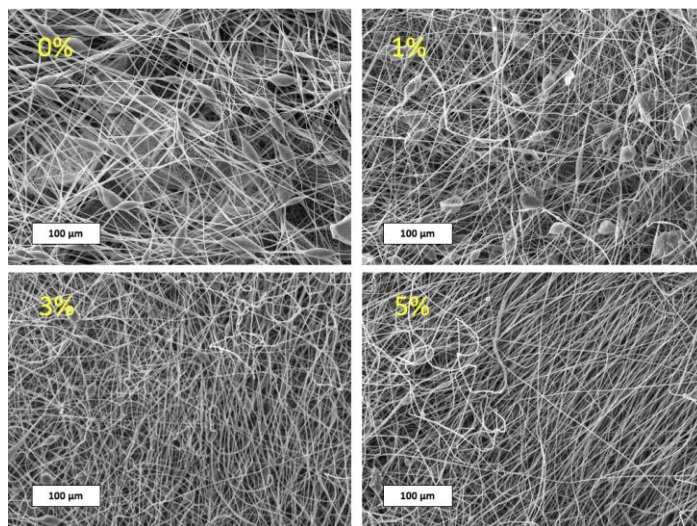


Рис. 1. СЭМ-изображения электроволокнистых мембранных материалов РНВ/Нм с различным содержанием гемина (от 0 до 5 мас. %)

По мере увеличения содержания гемина в мембранных материалах степень кристалличности уменьшается с 48 % до 41 %; размеры кристаллитов, по-видимому, немного увеличиваются. Примечательно, что при добавлении 1 мас. % гемина размер кристаллитов увеличивается примерно на 23 %, тогда как добавление 3 % и 5 % обеспечивает менее выраженное увеличение (на 16 и 14 %, соответственно). Эта тенденция может быть объяснена агрегацией гемина в исходных растворах по мере увеличения концентрации гемина. Это предположение также согласуется с рентгеновскими дифрактограммами образцов (рис. 2).

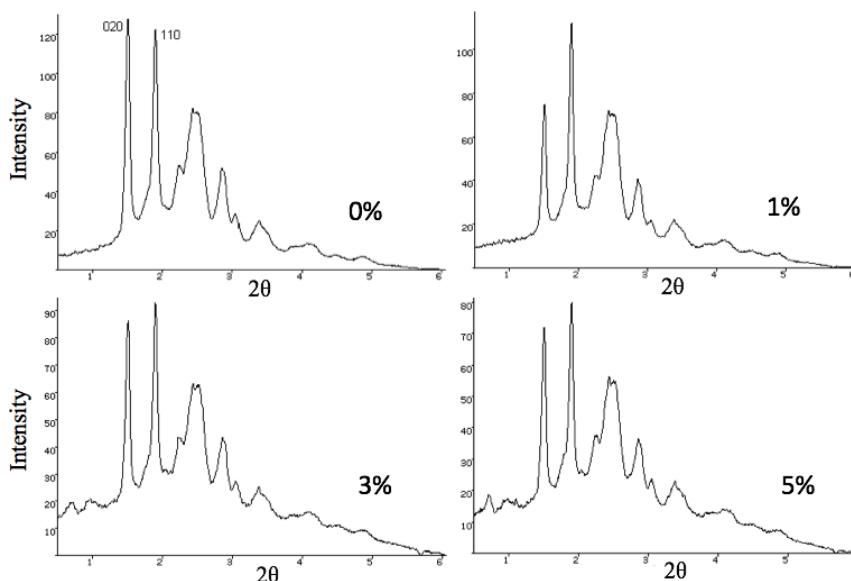


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы материалов ПГБ/гемин



Эти данные свидетельствуют о хорошо выраженной преимущественной ориентации кристаллитов ПГБ при содержании гемина 1 мас. %. Дифрактограммы образцов ПГБ/гемин, содержащих 3 и 5 мас. % гемина показывают слабые дифракционные максимумы при  $S \approx 0,71 \text{ нм} - 1$  ( $2\theta = 6,28^\circ$ ) и  $S \approx 0,96 \text{ нм} - 1$  ( $2\theta = 8,83^\circ$ ), которые не типичны для кристаллической структуры ПГБ или гемина. Этот факт может указывать на формирование "гибридных" смешанных упорядоченных структур ПГБ и гемина.

### Выводы

Модификация и функционализация волокнистых нетканых мембранных материалов на основе электроформования ПГБ путем добавления натуральной функциональной железосодержащей добавки гемина обеспечивает простой и универсальный подход к получению "полностью экологичных" инновационных мембранных материалов с высокими эксплуатационными и хорошими механическими характеристиками. Добавление гемина даже в низких концентрациях (1, 3, 5 мас. %) к исходному раствору полимера заметно способствует улучшению процесса электроформования за счет повышенной электропроводности, что приводит к получению мембранных материалов с однородной структурой, пониженной плотностью, контролируемым распределением пор по размерам. Такой подход позволил контролировать конструкцию нетканых волокнистых мембранных материалов с желаемыми свойствами путем изменения состава подаваемого полимерного раствора. Примечательно, что предлагаемые мембранные материалы содержат только натуральные компоненты: биоразлагаемый ПГБ и натуральный гемин. Следовательно, эти материалы являются «зелеными» и безвредными для окружающей среды, поскольку проблемы, связанные с их утилизацией, могут быть легко решены.

### Библиография

1. Kumar P., du Toit L.C., Pradeep P., Choonara Y.E., Pillay V. Nanoengineered biomaterials for vascular tissue engineering // Nanoengineered Biomaterials for Regenerative Medicine. 2011. P. 125–144.
2. Ahmed F.E., Lalia B.S., Hashaikeh R. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications // Desalination. 2015. V. 356, P. 15–30.
3. Cerkez I., Worley S.D., Broughton R.M., Huang T.S. Antimicrobial surface coatings for polypropylene nonwoven fabrics // React. Funct. Polym. 2013. V. 73, N 11. P. 1412–1419.
4. Pavasupree S., Dubas S.T., Rangkupan R. Surface modification of polypropylene non-woven fibers with TiO<sub>2</sub> nanoparticles via layer-by-layer selfassembly method: Preparation and photocatalytic activity // J Environ Sci. 2015. V. 37. P. 59–66.
5. Valencia-Osorio L.M., Álvarez-Láinez M.L. Global View and Trends in Electrospun Nanofiber Membranes for Particulate Matter Filtration: A Review // Macromol. Mater. Eng. 2021. V. 306, N 10. P. 2100278.
6. Yan B., Zhang Y., Li Z., Zhou P., Mao, Y. Electrospun nanofibrous membrane for biomedical application // SN Applied Sciences. 2022. V. 4, N 6. P. 172.
7. Velnar T., Bailey T., Smrkolj V. The Wound Healing Process: An Overview of the Cellular and Molecular Mechanisms // J. Int. Med. Res. 2009. V. 37, N 5. P. 1528–1542.



## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ БИОЦИДНЫХ ДОБАВОК ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК

<sup>1</sup>Хту Мьят К.К., <sup>2</sup>Герасин В.А.\*

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

\*gerasin@ips.ac.ru

*Исследована возможность использования ряда катионных полиэлектролитов в качестве полимерных биоцидных добавок для водно-дисперсионного материала на основе стирол-акриловой дисперсии. Изучено влияние исследованных добавок на стойкость покрытия к воздействию грибов *Aspergillus niger*, а также на реологические свойства краски, эксплуатационные свойства покрытий. Установлены эффективные концентрации добавок, при которых обеспечивается подавление роста *Aspergillus niger*.*

**Ключевые слова:** полимер, краска, покрытие, биоцид, *Aspergillus niger*.

## COMPARATIVE ASSESSMENT OF THE EFFICACY OF GUANIDINE-CONTAINING BIOCIDAL ADDITIVES FOR WATERBORNE PAINTS

<sup>1</sup>Htoo Myat K.K., <sup>2</sup>Gerasin V.A.

<sup>1</sup>D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University

<sup>2</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS

*Different cationic polyelectrolytes have been considered as possible biocidal additives for waterborne paints based on styrene-acrylic dispersion. The influence of the additives on the antifouling properties of the coating have been studied as well as the rheological properties of the paint and the performance characteristics of the coatings. The effective concentrations of the additives for inhibiting the growth of *Aspergillus niger* have been determined.*

**Keywords:** polymer, paint, coating, biocide, *Aspergillus niger*.

### Введение

Устойчивая тенденция к развитию производства водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (ЛКМ) обусловлена их экологической безопасностью и невысокой стоимостью. Водно-дисперсионные материалы (и покрытия на их основе) в процессе хранения и эксплуатации могут подвергаться биоразрушению под действием грибов и бактерий, поэтому важным компонентом водных ЛКМ являются биоцидные добавки [1, 2]. Различают тарные биоциды (для защиты ЛКМ при хранении в таре) и пленочные биоциды (для защиты лакокрасочных покрытий).

Большую роль в процессах биокоррозии лакокрасочных покрытий (ЛКП) играют микроскопические грибы, в частности родов *Aspergillus*, *Fusarium*, *Trichoderma* и др. [3]. Разрушение покрытия происходит в результате механического воздействия мицелия гриба и вследствие контакта полимера с метаболитами, выделяемыми при жизнедеятельности микромицетов.

Развитие каждого вида микроорганизмов возможно только при определенных значениях pH среды [4]. Поддержание pH среды на определенном уровне (с использованием буферных составов) позволяет обеспечивать защитное действие по отношению к тем или иным микроорганизмам [5]. Однако многие микроорганизмы выделяют вещества, влияющие на изменение pH среды. Поэтому одним из ха-

рактерных признаков биоповреждения краски является снижение pH.

Эффективность биоцидов зависит от их химического строения и от структуры и свойств (в том числе поверхностного заряда) клеточной стенки микроорганизмов [6]. В естественных условиях микробные клетки обладают общим отрицательным зарядом, поэтому среди биоцидов наиболее широко применяются катионные соединения.

Рациональный выбор биоцидных добавок для полимерных материалов различного назначения является сложной и актуальной задачей. Среди биоцидных добавок следует отметить относительно малотоксичные для теплокровных продукты на основе имидазола, изотиазолина, тиазола и триазинов, метилхлорацетамида, гетероциклических соединений, амидов галогенсодержащих кислот. С учетом сочетания эффективности и безопасности перспективны препараты на основе полигуанидинов [7], однако, к настоящему времени такие добавки [8, 9] не получили широкого распространения на практике в качестве средств защиты водно-дисперсионных красок, в том числе вследствие их возможного влияния на стабильность дисперсий.

Целью данной работы является сравнительная оценка эффективности ряда катионных полиэлектролитов, в том числе содержащих гуанидиновые функциональные группы, в качестве биоцидных добавок для водно-дисперсионных красок.

### Экспериментальная часть

В исследованиях использовались вододисперсионная краска марки ВД-АК 201 белая (ГОСТ 52020–2003)-действ., плёнкообразующее – водная дисперсия сополимера бутилового эфира акриловой кислоты и стирола, не содержащая пластификаторов, марки «Акрилан 101» (производитель ООО «АК-РИЛАН»).

Исследуемые в качестве биоцидов поликатионы:

- полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) [10];
- сополимер метакрилоилгуанидина и диметилдиаллиламмоний хлорида (МГГХ/ДАДМАХ) [10];
- полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ) [11].

Полимер ПДАДМАХ и сополимер МГГХ/ДАДМАХ синтезированы в ИНХС РАН по методикам работы [10].

Полимер ПГМГ-ГХ, произведенный по ТУ 20.20.14–001–24851300–2018, приобретен в компании ООО «Альтерхим–ПРО» (Россия). Данное соединение применяется в качестве компонента дезинфицирующих растворов [11].

Для сравнения использовали краску, содержащую стандартный тарный биоцид Preventol D6 на основе изотиазолинонов и (этилендиокси)диметанола.

Образцы краски ВД-АК 201 без биоцидов приготовлены по заданной рецептуре на диспергаторе ЛДУ-3 МПР в соответствии с ГОСТ 52020–2003 – действ.

Образцы краски ВД-АК 201 с поликатионными биоцидами получены совмещением в колбе (на верхнеприводной мешалке) навески краски без биоцидов и навески 10 %-ного раствора биоцида. Концентрации биоцидов в полученных образцах красок составили 0,5; 0,7; 0,9; 1,2; 1,5 масс. %. Продолжительность смешения 20 мин, скорость вращения вала 450–470 мин<sup>–1</sup>.

Образец краски ВД-АК 201 с биоцидом Preventol D6 получен от производителя.

Для исследования реологических свойств красок использовали реометр RM200 Touch (LAMY Rheology, Франция). Для кондиционирования образцов применена климатическая камера КХТВ-МО «Патриот» (Россия). Измерения водородного показателя образцов красок (до и после контаминации плесневыми грибами) проведены с использованием прибора «Эксперт-pH» (Россия). ЛКП наносили на подложки аппликатором KA1, ISO 16862. Для измерений блеска покрытий применен блескомер REFO 3 (Германия), ISO 2813–78. Измерения твердости покрытий проведены на маятнике Кенига согласно ГОСТ Р 52166–2003, измерения влагопоглощения пленок – согласно ГОСТ 21513–76 – действ., измерения адгезии покрытий – согласно ГОСТ 15140–78 – действ.

В экспериментах по оценке грибостойкости материалов и покрытий использовали культуру микроорганизма *Aspergillus niger* («черная плесень») [5], предоставленную ФГБУН «Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН».

Для оценки эффективности биоцидных добавок при хранении жидких водно-дисперсионных красок делали посев культуры в соотношении: навеска краски – 94 масс. %, питательная среда (40 %-ный раствор сахара) – 5 масс. %, культура микроорганизмов – 1 масс. %. Посуду предварительно стерилизовали при 110 °С. Емкости с образцами, закрытые крышкой (анаэробные условия), помещены в климатическую камеру при температуре 30–33 °С. Через 7 и 14 сут хранения в указанных условиях определяли pH образцов.

Для оценки грибостойкости ЛКП с биоцидными добавками в соответствии с ГОСТ 9.050–75 – действ. «Покртия лакокрасочные и методы лабораторных испытаний на устойчивость к воздействию плесневых грибов» на стеклянные пластины наносили покрытие толщиной 120 мкм. Питательную среду, содержащую споры *A. niger*, распылителем наносили на пластины. Образцы подсушивали 3–4 мин и помещали в контейнер под углом 60° с расстоянием между пластинами не менее 20 мм. В центре контейнера поставлена лодочка с водой для поддержания влажности. Контейнеры термостатировали при 30–33 °С в течение 28 сут, через каждые 7 дней контейнеры приоткрывали на 3 мин для притока воздуха. Затем пластины извлекали из контейнеров и осматривали для выявления колоний *A. niger*.

### Результаты исследований и их обсуждение

Введение полиэлектролитов может влиять на реологические свойства и на агрегативную стабильность красок на водной основе, так как в подобных системах полиэлектролиты могут быть флокулянтами. В связи с этим проведены измерения динамической вязкости образцов красок (перед измерением образец тщательно перемешивали). Полученные кривые течения характерны для псевдопластических жидкостей, пример – на рис. 1.

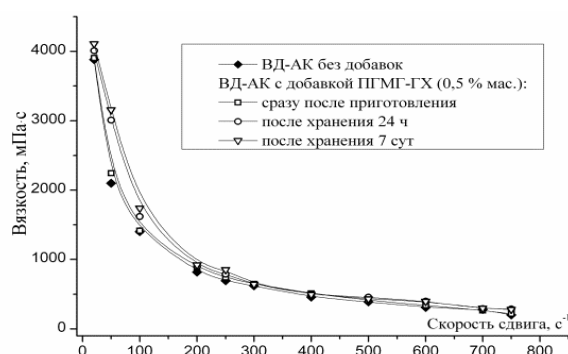


Рис. 1. Зависимости вязкости от скорости сдвига для образцов краски ВД-АК 201 без добавок и с 0,5 масс. % ПГМГ-ГХ: сразу после введения добавки, через 24 часа, через 7 сут

Зависимости вязкости ЛКМ (при скорости сдвига 100 с<sup>-1</sup>) от концентрации биоцидных добавок представлены на рис. 2.

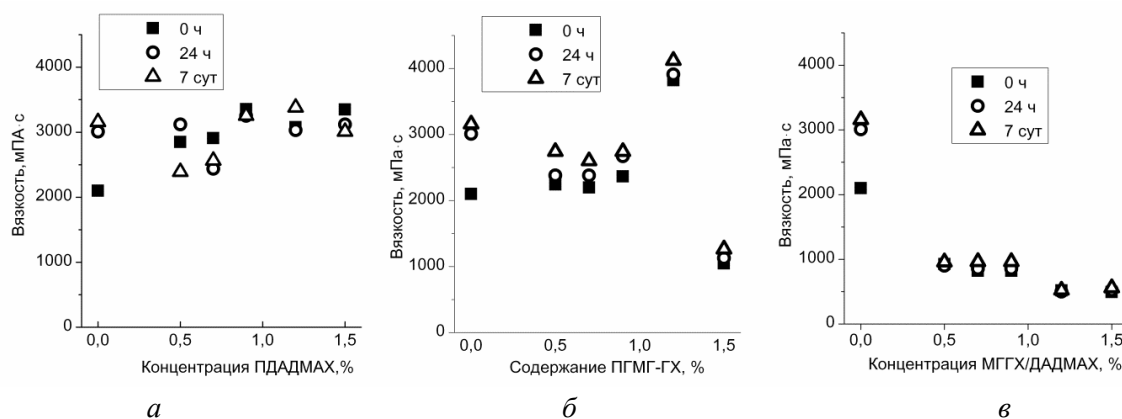


Рис. 2. Вязкость красок при скорости сдвига 100 с<sup>-1</sup> без добавок и с добавками ПДАДМАХ (а), ПГМГ-ГХ (б), МГГХ-ДАДМАХ (в) сразу после приготовления образца (0 ч), через 24 ч и через 7 сут

При хранении образца краски без добавок в течение 7 сут после приготовления вязкость материала повышается от 2100 до 3100 мПа·с, что может быть связано со структурообразованием дисперсии, более полным набуханием высокомолекулярных добавок-загустителей и другими факторами.

При увеличении концентрации ПДАДМАХ с 0,5 до 1,5 масс. % измеренная сразу после приготовления образца вязкость краски возрастает от 2100 до 3300 мПа·с. Однако вязкость образцов ЛКМ с содержанием ПДАДМАХ от 0,9 до 1,5 масс. % практически не изменяется при хранении.

При введении в краску ПГМГ-ГХ вплоть до концентрации 0,9 масс. % вязкость образцов изменяется незначительно. При содержании ПГМГ-ГХ 1,2 масс. % вязкость резко увеличивается. Увеличение содержания ПГМГ-ГХ до 1,5 масс. % приводит к значительному снижению вязкости материала.

Введение в краску сополимера МГГХ/ДАДМАХ при всех исследуемых концентрациях вызывает резкое снижение вязкости материала.

Произведена оценка эффективности исследуемых добавок в качестве тарных биоцидов. Для грибов характерно внешнее пищеварение: грибы выделяют в среду с питательными веществами кислотные гидролитические ферменты, и затем продукты гидролиза всасываются через клеточные стенки в цитоплазму. Поэтому в процессе роста и питания микроорганизмов повышается содержание ферментов в среде и понижается pH среды.

Повышение кислотности водно-дисперсионных красок может приводить к коагуляции краски, увеличению вязкости, снижению качества покрытий. В соответствии с ГОСТ Р 52020–2003 – действ. для водно-дисперсионных ЛКМ pH среды должен быть в пределах 6,5–9,5. В данной работе в качестве критерия для качественной оценки эффективности биоцида приняты рекомендации компании Flint Group [12], согласно которым значения pH водных красок для обеспечения хорошей текучести краски и адгезии покрытия должны составлять 8,0–9,5.

Результаты измерений pH образцов краски с различными добавками сразу после приготовления, а также через 7 и 14 сут после засеивания образцов культурой *A. niger*, представлены в табл. 1 (значения pH образцов, не укладывающиеся в диапазон 8,0–9,5, выделены полужирным курсивом).

Таблица 1

Изменение pH краски ВД-АК 201 с течением времени после введения биоцида и засеивания культурой *A. niger*

| Биоцид       | Концентрация, масс. % | Время после засеивания <i>A. niger</i> |            |            |
|--------------|-----------------------|----------------------------------------|------------|------------|
|              |                       | 0 сут                                  | 7 сут      | 14 сут     |
|              |                       | pH образца краски                      |            |            |
| Нет          | –                     | 8,9                                    | 8,0        | <b>6,0</b> |
| Preventol D6 | 0,5                   | 8,8                                    | 8,6        | <b>7,7</b> |
| ПГМГ-ГХ      | 0,5                   | 8,9                                    | <b>6,6</b> | <b>5,3</b> |
|              | 0,7                   | 8,9                                    | <b>7,9</b> | <b>6,4</b> |
|              | 0,9                   | 9,0                                    | 9,0        | <b>7,7</b> |
|              | 1,2                   | 8,9                                    | 8,0        | 8,9        |
|              | 1,5                   | 8,5                                    | 8,9        | 8,4        |
| ПДАДМАХ      | 0,5                   | 8,9                                    | 9,2        | <b>4,9</b> |
|              | 0,7                   | 8,9                                    | 8,7        | <b>6,0</b> |
|              | 0,9                   | 8,9                                    | 8,4        | 8,0        |
|              | 1,2                   | 8,9                                    | 8,5        | 8,0        |
|              | 1,5                   | 8,7                                    | 8,9        | 8,6        |
| МГГХ/ДАДМАХ  | 0,5                   | 9,1                                    | 9,1        | 8,1        |
|              | 0,7                   | 9,2                                    | 9,2        | 9,1        |
|              | 0,9                   | 9,2                                    | 9,2        | 9,1        |
|              | 1,2                   | 9,2                                    | 9,0        | 9,0        |
|              | 1,5                   | 9,1                                    | 9,0        | 9,0        |

Значения pH краски после введения биоцидов близки к значениям pH для краски без биоцида и соответствуют нормативному интервалу ( $8,0 < \text{pH} < 9,5$ ).

В «холостом» образце (без биоцидных добавок) после засева грибом *A. niger* и выдержки 7 или 14 сут наблюдалось значительное снижение pH, что свидетельствует об интенсивном росте микроорганизмов.

Для образца краски с содержанием 0,5 % стандартного биоцида (Preventol D6) снижение pH после засева грибом значительно меньше, чем для «холостого» образца. Однако через 14 дней эксперимента наблюдалось снижение pH до значений ниже 8,0.

Для образцов краски с биоцидом ПГМГ-ГХ через 14 сут после засева грибом наблюдалось снижение pH до значений ниже 8,0 при содержании ПГМГ-ГХ в краске 0,5; 0,7; 0,9 масс. %. При содержании ПГМГ-ГХ в краске 1,2 и 1,5 масс. % значительных изменений pH среды не наблюдалось, что свидетельствует об эффективном подавлении роста *A. niger*.

В образцах краски с ПДАДМАХ значительное снижение pH наблюдалось при концентрациях биоцида 0,5–0,7 масс. %. При содержании ПДАДМАХ 0,9–1,5 масс. % изменение pH краски при хранении – в пределах нормы.

Сополимер МГГХ/ДАДМАХ наиболее эффективен для подавления развития *A. niger* среди исследованных добавок: рост грибов *A. niger* подавляется уже начиная с концентрации добавки 0,5 масс. %.

Определение грибостойкости ЛКП проводили по стандартной методике. На покрытия нанесли споры *A. niger* с питательной средой и выдерживали 28 сут в климатической камере, затем образцы окрашивали водным раствором красителя кристаллического фиолетового и визуально оценивали согласно ГОСТ 9.050–2021 – действ. по шестибальной шкале (наименьший балл 0 – под микроскопом спор и колоний не обнаружено, наибольший балл 5 – невооруженным глазом видно развитие грибов на более 25 % поверхности).

Наличие колоний грибов на образцах оценивали невооруженным глазом и под микроскопом (увеличение  $\times 40$ ). Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Данные грибостойкости, влагопоглощения и твердости ЛКП

| Биоцид       | Концентрация, масс. % | Оценка грибостойкости, балл | Влагопоглощение, % | Твердость, усл. ед. |
|--------------|-----------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------|
| Нет          | –                     | 3                           | 15,2               | 0,33                |
| Preventol D6 | 0,5                   | 2                           | 13,1               | 0,34                |
| ПГМГ-ГХ      | 0,5                   | 3                           | 33,9               | 0,32                |
|              | 0,7                   | 3                           | 31,4               | 0,34                |
|              | 0,9                   | 2                           | 32,3               | 0,39                |
|              | 1,2                   | 0                           | 33,5               | 0,44                |
|              | 1,5                   | 0                           | 31,5               | 0,49                |
| ПДАДМАХ      | 0,5                   | 3                           | 33,7               | 0,36                |
|              | 0,7                   | 3                           | 38,3               | 0,34                |
|              | 0,9                   | 2                           | 38,8               | 0,38                |
|              | 1,2                   | 0                           | 47,2               | 0,38                |
|              | 1,5                   | 0                           | 34,9               | 0,43                |
| МГГХ/ДАДМАХ  | 0,5                   | 0                           | 16,7               | 0,43                |
|              | 0,7                   | 0                           | 17,0               | 0,44                |
|              | 0,9                   | 0                           | 13,7               | 0,44                |
|              | 1,2                   | 0                           | 15,7               | 0,44                |
|              | 1,5                   | 0                           | 16,3               | 0,50                |

На покрытии без биоцидов после эксперимента невооруженным глазом видны мицелий и спороношение, грибостойкость покрытия соответствует баллу 3. На поверхности покрытия с фунгицидом Preventol D6 под микроскопом виден развитый мицелий, грибостойкость соответствует баллу 2 (однако данная добавка относится к тарным биоцидам, а не пленочным).

На покрытиях с ПГМГ-ГХ и ПДАДМАХ концентрацией 0,5 и 0,7 масс. % под микроскопом виден развитый мицелий. При содержании этих биоцидов 0,9 масс. % мицелий и/или спороношение видны под микроскопом. При 1,2–1,5 масс. % – прорастания спор и конидий не выявлено даже под микроскопом.

В покрытиях с сополимером МГГХ/ДАДМАХ фунгицидный эффект наблюдается уже при содержании сополимера в краске 0,5 масс. % (под микроскопом прорастания спор и колоний не обнаружено).

В некоторых случаях введение полиэлектролитов в ЛКМ может приводить к снижению качества покрытий, поэтому было исследовано влияние данных биоцидных добавок на эксплуатационные характеристики ЛКП.

Добавление в краску ПДАДМАХ и ПГМГ-ГХ приводит к значительному повышению влагопоглощения ЛКП (см. табл. 2), что связано с высокой гидрофильностью этих добавок. Введение в материал МГГХ/ДАДМАХ и стандартного биоцида Preventol D6 мало влияет на влагопоглощение ЛКП.

Твердость ЛКП повышается при увеличении концентрации всех исследуемых добавок-поликатионов (см. табл. 2).

Значения блеска покрытия мало зависят от вида и количества вводимых биоцидов. Все измеренные значения блеска (при 20° – 0,8-1,3, при 60° – 1,4-1,9, при 85° – 0,7-1,7) находятся в диапазоне от 0,5 до 1,8, что соответствует глубоко матовым покрытиям.

Адгезию ЛКП определяли методом решетчатых надрезов с визуальной оценкой состояния покрытия по четырехбалльной системе. Независимо от концентрации биоцидов адгезия всех покрытий составила 1–2 балла.

### Выводы

Подтверждена принципиальная возможность применения высокомолекулярных биоцидных соединений ПДАДМАХ, МГГХ/ДАДМАХ, ПГМГ-ГХ в качестве биоцидных добавок для водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе стирол-акриловой дисперсии.

Исследования эффективности добавок в качестве тарных и пленочных биоцидов показали: рост колоний *Aspergillus niger* эффективно подавляется при введении в материал ПДАДМАХ и ПГМГ-ГХ в концентрациях от 1,2 % и выше, при введении МГГХ/ДАДМАХ – в концентрациях от 0,5 % и выше.

Эксплуатационные характеристики покрытий при введении в рецептуру ЛКМ исследуемых добавок остаются удовлетворительными: увеличивается твердость покрытия без существенных изменений блеска и адгезии. Однако необходимо учитывать повышение влагопоглощения ЛКП при введении добавок ПДАДМАХ и ПГМГ-ГХ, что может быть существенным для эксплуатации покрытий во влажном климате.

Таким образом, для применения в качестве биоцидной добавки гуанидинсодержащий сополимер МГГХ/ДАДМАХ представляется достаточно перспективным, так как существенно превосходит по биоцидной эффективности другие рассмотренные полиэлектролиты, а также стандартный биоцид на основе изотиазолинонов и (этилендиокси)диметанола. Однако непосредственное применение данного сополимера в составе водно-дисперсионных красок связано с проблемами обеспечения стабильности реологических свойств и агрегативной устойчивости материалов. Для разрешения этих проблем перспективным подходом может быть иммобилизация поликатионных сополимеров на неорганических носителях.

**Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.**

### Библиография

1. Paz-Villarraga C.A., Castro Í.B., Fillmann G. Biocides in antifouling paint formulations currently registered for use // Environmental Science and Pollution Research. 2022. V. 29. P. 30090–30101.
2. Holtz R.D., Lima B.A., Souza Filho A.G., Brocchi M., Alves O.L. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2012. V. 8, N 6. P. 935–940.

3. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Русанова С.Н. Биоповреждения и защита лакокрасочных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. С. 149–152.
4. Рыкова Л.И., Черняева М.И. Основы микробиологического контроля консервного производства: учеб. пособие. М.: Пищевая промышленность, 1967. 404 с.
5. Копылова Т.И., Гузий С.Г., Божелко И.К., Коновалова А.А., Сабадаха Е.Н. Оценка стойкости водно-дисперсионных красок по отношению к плесневым грибам рода *Aspergillus* // Труды БГТУ. Серия 1: Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. 2022. Т. 252, № 1. С. 208–216.
6. Ayala-Torres C., Hernández N., Galeano A., Novoa-Aponte L., Soto C.-Y. Zeta potential as a measure of the surface charge of mycobacterial cells // *Annals of Microbiology*. 2014. V. 64. P. 1189–1195.
7. Zhurina M.V., Bogdanov K.I., Mendelev D.I., Tikhomirov V.A., Pleshko E.M., Gannesen A.V., Kurenkov V.V., Gerasin V.A., Plakunov V.K. Phylogenetic constitution and survival of microbial biofilms formed on the surface of polyethylene composites protected with Polyguanidine biocides // *Coatings*. 2023. V. 13, N. 6. P. 1–21.
8. Патент РФ № 2195473 С1. Лакокрасочный материал с биоцидными свойствами / Кудрявцев Б.Б., Гурова Н.Б., Ревина А.А., Егорова Е.М., Седишев И.П. 2002.
9. Патент РФ № 2131897 С1. Биоцидная краска «Биокрапаг» / Ефимов К.М. 1999.
10. Sivov N.A., Kleshcheva N.A., Valuev I.L., Valuev L.I. Biocidal Copolymers of Methacryloylguanidine Hydrochloride with Methacrylamide and Diallyldimethylammonium Chloride // *Polymer Science. Series B*. 2021. V. 63. P. 531–535.
11. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс, 2009. 303 с.
12. Flint Group Narrow Web. pH красок на водной основе // Информационный бюллетень. Август 2008. 2 с.

## ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ТОЛУИДИНОВОГО СИНЕГО В ПРИСУТСТВИИ БАКТЕРИАЛЬНОГО ЛИПОПОЛИСАХАРИДА

Черенков И.А.\*, Игнатьева М.М., Сергеев В.Г.

*Удмуртский государственный университет*

\*ivch75@udsu.ru

*В работе представлено экспериментальное обоснование возможности получения электроактивного полимера толуидинового синего в присутствии бактериального липополисахарида. Показано, что адсорбция липополисахарида на рабочем электроде не приводит к качественным изменениям кривых ЦВА. При этом отмечено снижение значений силы тока, отражающих электрохимические процессы полимеризации. Полученный полимер продемонстрировал удовлетворительную электроактивность. Полимер способен стать эффективным активатором иммунных клеток и может быть использован для исследования окислительно-восстановительных процессов, сопровождающих клеточную активацию, вызванную липополисахаридом.*

**Ключевые слова:** электроактивные полимеры, фенотиазины, бактериальный липополисахарид, электрохимические биосенсоры.

## ELECTROPOLYMERIZATION OF TOLUIDINE BLUE IN THE PRESENCE OF BACTERIAL LIPOPOLYSACCHARIDE

Cherenkov I.A., Ignat'eva M.M., Sergeev V.G.

*Udmurt state university*

*The results of experimental substantiation of the possibility of obtaining an electroactive toluidine blue polymer in the presence of bacterial lipopolysaccharide are presented in this article. It is shown that the adsorption of lipopolysaccharide on the working electrode does not lead to qualitative changes in the CVA curves. At the same time, a decrease in the values of the current strength reflecting the electrochemical polymerization processes was noted. The resulting polymer demonstrated satisfactory electroactivity. The polymer can become an effective activator of immune cells and can be used to study redox processes activation mediated by lipopolysaccharide.*

**Keywords:** electroactive polymers, phenothiazines, bacterial lipopolysaccharide, electrochemical biosensors.

### Введение

Электроактивные полимеры находят широкое применение в биоэлектрохимии [1–3]. Наше внимание привлекли полимерные формы фенотиазиновых красителей, для которых подробно разработаны методики получения путем электрополимеризации, позволяющие сформировать полимер непосредственно на поверхности рабочего электрода [1, 2, 4]. Фенотиазиновые полимеры, в частности, полимер толуидинового синего (поли(ТС)) – позволяют модифицировать электродную поверхность графитового электрода. Поли(ТС) формирует устойчивый электроактивный слой на поверхности, обладая высоким сродством к графиту, и содержит функциональные группы для ковалентного присоединения белков [1]. При этом полимер характеризуется относительно невысокими значениями стандартного окислительно-восстановительного потенциала и способен реагировать на изменения



редокс-статуса биологических сред [1, 4]. Например, в предыдущих работах нами была исследована реакция полимерной формы ТС на изменение окислительно-восстановительного равновесия в плазме крови [3]. С точки зрения операционных характеристик, модифицированные поли(ТС) электроды сохраняют электрохимические параметры на протяжении достаточно длительного времени (не менее нескольких месяцев), что делает поли(ТС) и родственные ему электроактивные полимеры перспективными модификаторами электродов для биосенсоров.

Еще одним интересным свойством толуидинового синего является его сродство к кислым полисахаридам, широко используемое в цито- и гистохимии [5]. В частности, ТС количественно связывается с гепарином, что позволяет использовать его для аналитических исследований, в том числе и с применением электрохимической детекции [5, 6]. Важным фактом является сродство фенотиазиновых красителей к углеводным компонентам бактериальных липополисахаридов (ЛПС) [7, 8].

ЛПС представляют собой макромолекулярные амфифильные соединения, которые присутствуют исключительно во внешней оболочке наружной мембраны грамотрицательных бактерий [9, 10] (рис. 1). Метиленовый синий и ТС дают метахроматическую реакцию с ЛПС, приводящую к формированию димеров метиленового синего и надмолекулярных агрегатов более высокого порядка для ТС. Спектральными методами выявлено более выраженное взаимодействие ЛПС с толуидиновым синим, чем с метиленовым синим [7].

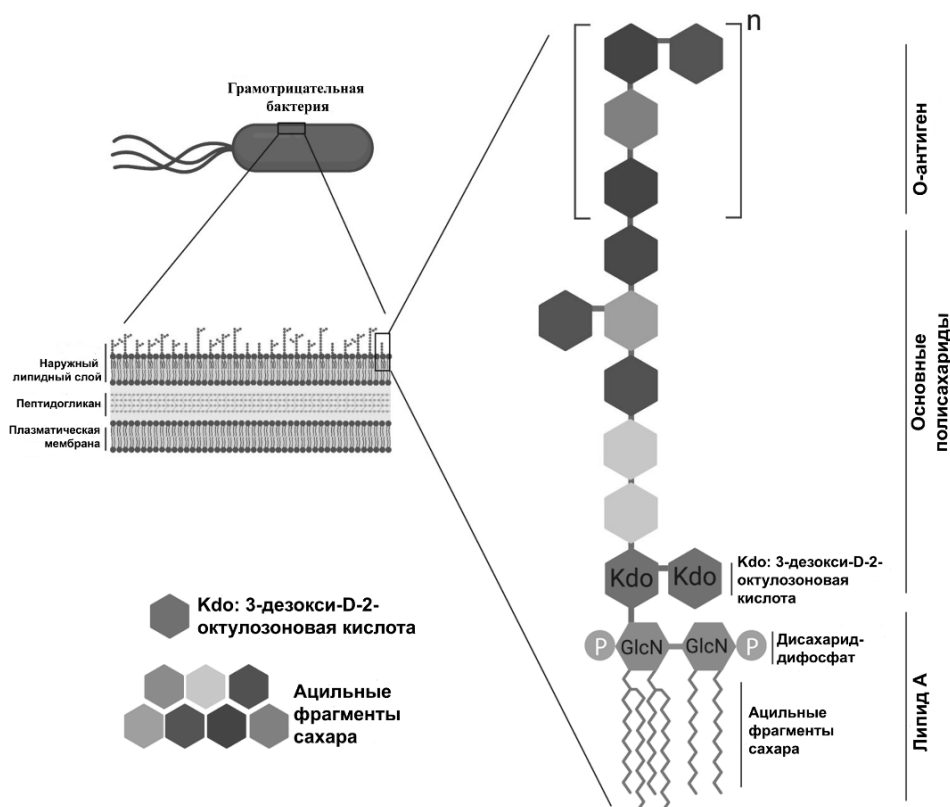


Рис. 1. Клеточная локализация и схема базовой структуры бактериальных липополисахаридов.

ЛПС состоит из трех областей: липид А, основные олигосахариды и О-антиген, включающий повторяющиеся олигосахаридные звенья с ацильными группами [9]

Учитывая амфифильную природу ЛПС, выраженное сродство ТС к ЛПС, образование надмолекулярных комплексов ЛПС-ТС, можно предполагать влияние ЛПС на процесс электрополимеризации ТС на графитовом электроде с перспективой получения гибридного электродного материала для исследования активации клеток иммунной системы, сочетающего в себе «исполнительное устройство» в виде иммобилизованных молекул ЛПС, воздействующих на рецепторы клеток, и «химический сенсор» – электроактивный полимер ТС.

Однако влияние ЛПС на процесс полимеризации фенотиазинов остается малоизученным, а готовых протоколов получения ЛПС-содержащих электроактивных полимеров нами не найдено. Поэтому целью работы стало исследование влияния бактериального липополисахарида на процесс электрополимеризации толуидинового синего и оценка электрохимической активности полученных полимеров.

### Эксперимент

В экспериментах использовались планарные электродные системы («КолорЭлектроникс», Москва, Россия), включающие графитовые рабочий и вспомогательный электроды и электрод сравнения – хлорсеребряный.

Электрохимические измерения и процесс электрополимеризации производили в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА) на потенциостатах «Эколаб-2А» (ООО «Эковектор», Ижевск, Россия) и Р-45Х (ООО «Элинс», Черноголовка, Россия).

Перед исследованиями электроды промывали дистиллированной водой и подвергали электрохимической подготовке путем циклирования в диапазоне потенциалов  $-1000...+1000$  мВ в среде фосфатного буферного раствора для стабилизации характеристик (10 циклов при скорости развертки потенциала 90 мВ/с).

Электрополимеризацию проводили в режиме циклической вольтамперометрии (ЦВА) в диапазоне потенциалов  $-1200...+600$  мВ при скорости развертки потенциала 90 мВ/с; 20 циклов развертки. Фоновым электролитом служил фосфатный буферный раствор (рН 8; 0,1 М).

После электрополимеризации электроды промывали от красителя избытком фосфатно-солевого буферного раствора (ФСБ) и проверяли остаточную активность полимера в среде ФСБ (рН 7,2; 0,15 М). Для этого проводили ЦВА в диапазоне потенциалов  $-600...+600$  мВ при скорости развертки 90 мВ/с. Измерение включало 4 цикла развертки. Вольтамперные кривые сравнивали с данными, полученными при электрополимеризации ТС в тех же условиях, но без использования ЛПС.

Графическое представление результатов и математическую обработку полученных данных проводили с помощью программы *Excel* и специализированного программного обеспечения *ES8* (версия 4.194) для потенциостата Р-45Х.

На вольтамперограммах, согласно требованиям ИЮПАК, положительные значения силы тока соответствуют процессу электроокисления, а отрицательные – электровосстановления. Потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода.

### Результаты и их обсуждение

Процесс электрополимеризации толуидинового синего, выполняемый в режиме циклической вольтамперометрии, сопровождается формированием характерных вольтамперных кривых (рис. 2). Как известно, для всех фенотиазиновых мономеров процесс электрополимеризации начинается с адсорбции молекул на поверхности электрода с последующим необратимым окислением при высоких ( $+1200$  мВ) потенциалах [4]. В этой области на вольтамперограмме формируется характерный пик (рис. 2 (I) А). Значение этого процесса заключается в формировании в ходе электроокисления радикалов ТС, включающихся в процесс электрополимеризации. На первых циклах можно выделить характерные пики, сопровождающие окислительно-восстановительные превращения мономера ТС (рис. 2 (I) Б). Их параметры соответствуют квазиобратимому электрохимическому поведению, характерному для фенотиазиновых красителей. По мере циклирования токи в этой области снижаются. Одновременно в диапазоне  $-400...+400$  мВ начинается рост пиков, соответствующих формированию полимерной формы ТС (рис. 2 (I) В).

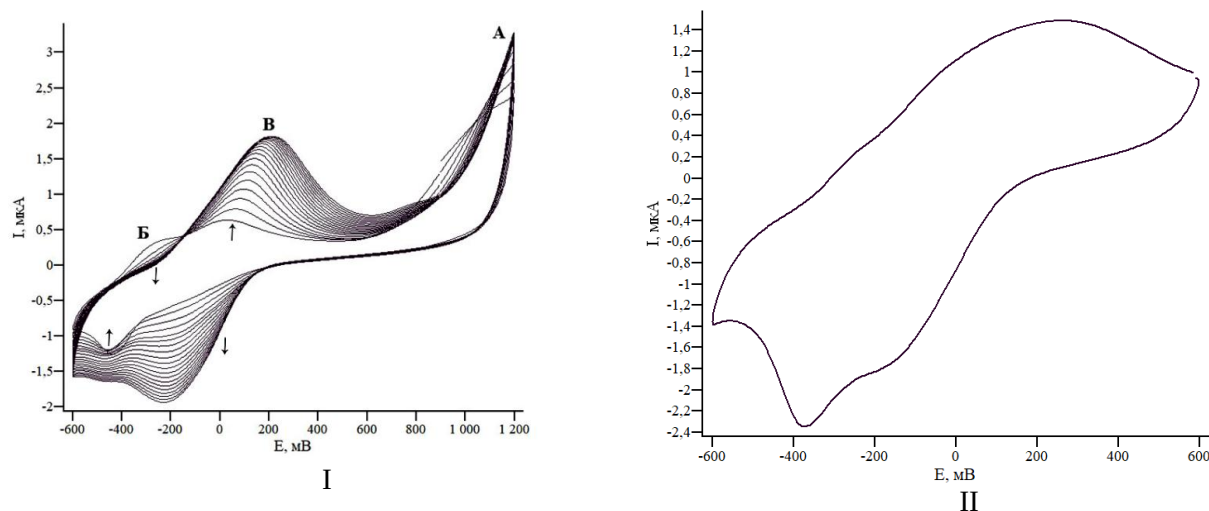


Рис. 2. (I) Типичная вольтамперная кривая процесса электрополимеризации ТС на планарном графитовом электроде. Фоновый электролит – фосфатный буферный раствор (pH 8; 0,1 М), концентрация ТС 0,1 мМ, скорость развертки потенциала 90 мВ/с. А – пик необратимого окисления ТС; Б – окислительно-восстановительные превращения мономерной формы ТС; В – окислительно-восстановительные превращения поли(ТС). Стрелки показывают направление изменений силы тока в соответствующих диапазонах потенциалов. (II) Электрохимическая активность полученного полимера в фосфатно-солевом буферном растворе; скорость развертки потенциала 90 мВ/с

После промывания электрода избытком буферного раствора оценивали показатель «остаточной активности» полимера – вольтамперную характеристику в среде нейтрального буферного раствора, не содержащего ТС (рис 2 (II)).

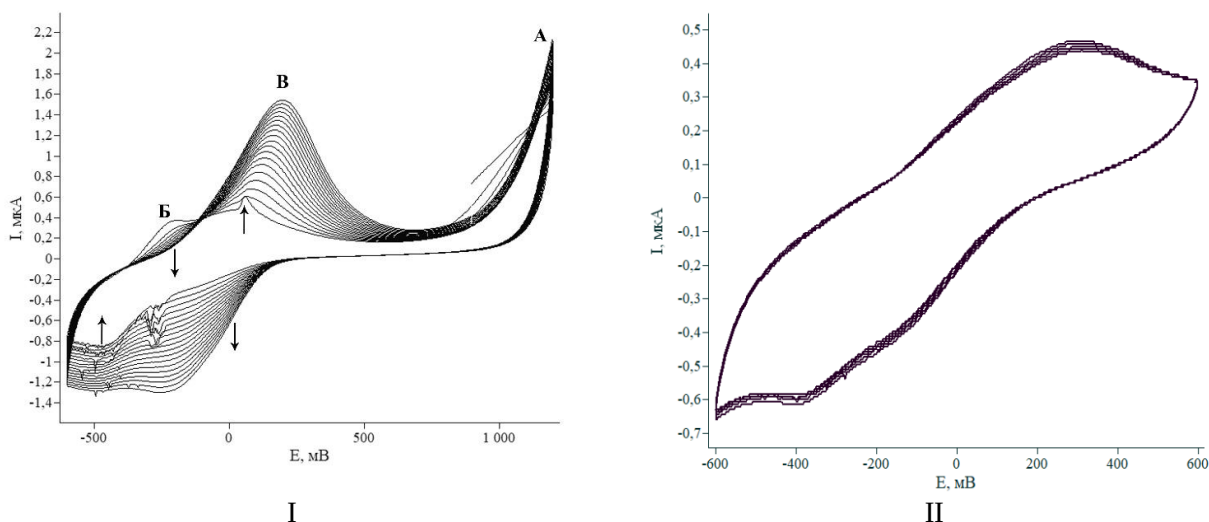
Являясь амфифильной молекулой, ЛПС может влиять на способность ТС взаимодействовать с графитовым электродом по двум вероятным механизмам. Адсорбция ЛПС на поверхности углерода [11] может приводить к блокированию электродной поверхности и снижать эффективность электрохимических превращений ТС, сопровождающих процесс полимеризации. С другой стороны, связывание ТС с углеводными компонентами адсорбированных молекул ЛПС может приводить к образованию агрегатов молекул ТС и повышать его концентрацию в приэлектродном слое, что может способствовать электрополимеризации.

Для оценки влияния ЛПС на процесс электрополимеризации раствор липополисахарида (100 мкг/мл) наносили на поверхность рабочего электрода. После нанесения раствора электроды выдерживали во влажной камере для адсорбции ЛПС, не допуская полного высыхания. Электрод промывали избытком буферного раствора, наносили раствор ТС и проводили электрополимеризацию.

В литературе описаны сорбционные свойства углеродных материалов в отношении бактериальных эндотоксинов [11, 12], что позволяет предполагать формирование слоя адсорбированных молекул ЛПС на электродной поверхности. Учитывая амфифильный характер ЛПС, на поверхность графита ориентируются остатки жирных кислот, а в раствор экспонируются полисахаридные звенья молекулы, что создает предпосылки для взаимодействия с ТС.

Адсорбция липополисахарида на рабочем электроде не привела к качественным изменениям вольтамперной кривой, характеризующей процесс электрополимеризации ТС (рис. 3 (I)). При этом заметно снизились значения токов, сопровождающих необратимое окисление ТС. В первых циклах значения токов составили  $2,4 \pm 0,2$  мкА для процесса полимеризации без ЛПС (поли(ТС)-контроль) и  $1,3 \pm 0,3$  мкА для полимеризации на электроде с ЛПС (поли(ТС)-ЛПС). В ходе дальнейшего циклирования отмечен рост токов в этой области, достигающий к 20-му циклу  $3,2 \pm 0,3$  мкА для поли(ТС)-контроль и  $2,1 \pm 0,4$  для поли(ТС)-ЛПС. В области потенциалов, соответствующей превращению мономерной формы ТС (см. рис. 2 (I Б) и рис. 3 (I Б), для поли(ТС)-ЛПС также отмечается снижение силы тока как в катодной, так и в анодной областях. Присутствие ЛПС снижает и токи,

сопровожающие рост полимера. В этой области на начальных циклах развертки нередко отмечаются «шумовые» колебания токов, соответствующих восстановлению полимера, отсутствующие в контрольных образцах (см. *рис. 2 (I В)* и *рис. 3 (I В)*). Возможно, колебания токов сопровождают сорбционные взаимодействия молекул ТС и ЛПС. Таким образом, ЛПС, адсорбированный на рабочем электроде, оказывает существенное влияние на все показатели электрополимеризации ТС, регистрируемые в ходе ЦВА.



*Рис. 3. (I)* Типичная вольтамперная кривая процесса электрополимеризации ТС на планарном графитовом электроде с адсорбированными молекулами липополисахарида. Фоновый электролит – фосфатный буферный раствор (рН 8; 0,1 М), коцентрация ТС 0,1 мМ, скорость развертки потенциала 90 мВ/с. А – пик необратимого окисления ТС; Б – окислительно-восстановительные превращения мономерной формы ТС; В – окислительно-восстановительные превращения поли(ТС). Стрелки показывают направление изменений силы тока в соответствующих диапазонах потенциалов.  
(II) Электрохимическая активность полученного полимера в фосфатно-солевом буферном растворе (рН 7,2; 0,15 М); скорость развертки потенциала 90 мВ/с

Для показателей остаточной активности полимера ТС, полученного в присутствии ЛПС, адсорбированного на электроде (*рис. 3 (II)*), следует отметить снижение катодных и анодных токов по сравнению с контрольными образцами (*рис. 2 (II)*). При этом ЦВА полученного полимера демонстрирует устойчивую воспроизводимость вольтамперных кривых с выраженными пиками окисления и восстановления.

### Выводы

Таким образом, в присутствии ЛПС на электроде возможно получение полимерной формы толуидинового синего с воспроизводимыми электрохимическими характеристиками. Влияние эндотоксина в исследованной концентрации на процесс электрополимеризации заключается в некотором ограничении электрохимических превращений ТС без качественных изменений вольтамперных кривых. Модифицированные описанным способом электроды могут быть использованы для исследования активации клеток, имеющих рецепторы к ЛПС, с одновременной регистрацией изменений окислительно-восстановительного равновесия с помощью электроактивного полимера.

### Библиография

1. Pauliukaite R., Ghica M.E., Barsan M.M., Brett C.M.A. Phenazines and Polyphenazines in Electrochemical Sensors and Biosensors // *Anal. Lett.* 2010. V. 43, N 10-11. P. 1588–1608.
2. Barsan M.M., Pinto E.M., Brett C.M.A. Methylene blue and neutral red electropolymerisation on AuQCM and on modified AuQCM electrodes: an electrochemical and gravimetric study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. V. 13, N 12. P. 5462–5471.

3. Черенков И.А., Сергеев В.Г., Никитина Е.С., Иванова И.Л. Применение амперометрического датчика на основе поли(толуидинового синего) для изучения образцов плазмы крови пациентов с болезнью Паркинсона // Биомедицинская радиоэлектроника. 2018. № 4. С. 52–54.
4. Karyakin A.A., Karyakina E.E., Schmidt H.-L. Electropolymerized Azines: A New Group of Electroactive Polymers // Electroanalysis. 1999. V. 11, N 3. P. 93–110.
5. Ribatti D. The Staining of Mast Cells: A Historical Overview // Int. Arch. Allergy Immunol. 2018. V. 176, N 1. P. 55–60.
6. Peng X.Y., Luo H.Q., Li N.B. Voltammetric study on the interaction of heparin with toluidine blue, and its analytical application // Microchim. Acta. 2006. V. 156, N 3-4. P. 297–302.
7. Usacheva M.N., Teichert M.C., Biel M.A. The Interaction of Lipopolysaccharides with Phenothiazine Dyes // Lasers Surg. Med. 2003. V. 33, N 5. P. 311–319.
8. Новаковская М.В., Игнатъева М.М., Черенков И.А. Влияние липополисахарида сальмонеллы на диффузию толуидинового синего в альгинатном гидрогеле // Актуальные вопросы биологической физики и химии. 2022. Т. 7, № 3. С. 458–461.
9. Mazgaen L., Gurung P. Recent advances in lipopolysaccharide recognition systems // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21, N 2. P. 379.
10. Maeshima N., Fernandez R.C. Recognition of lipid A variants by the TLR4-MD-2 receptor complex // Front. Cell. Infect. Microbiol. 2013. V. 3. P. 1–13.
11. Акимбеков Н.Ш., Дигель И., Херас С., Тастамбек К.Т., Савицкая И.С., Уалиева П.С., Мансуров З.А., Жубанова А.А. Адсорбция бактериального липополисахарида на поверхности карбонизованной рисовой шелухи на основе результатов серийных экспериментов // Вестник КазНУ. Серия биологическая. 2014. Т. 60, № 1/2. С. 144–148.
12. Hung M.-C., Yuan S.-Y., Chang S.I., Liao J.-W., Ko T.-H., Cheng C.-L. Evaluation of active carbon fibers used in cell biocompatibility and rat cystitis treatment // Carbon. 2014. V. 68. P. 628–637.

## ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРА КАРБОКСИЛАТА НЕОДИМА

<sup>1</sup>Эльчепарова С.А.\*, <sup>1</sup>Исупова З.Ю., <sup>2</sup>Новикова Г.Я., <sup>2</sup>Вересникова А.В.,  
<sup>1</sup>Кожемова К.Р., <sup>1</sup>Шетов Р.А., <sup>1</sup>Дышекова К.И., <sup>1</sup>Батырова М.Б.

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*  
<sup>2</sup>*Институт ядерных исследований РАН*

\*elcheparova.lana@mail.ru

*Работа посвящена измерению вязкости, определению и сравнению молекулярных масс двух комплексных соединений в органическом растворителе псевдокумол (PC) – раствора соли карбоксилата неодима и раствора комплекса карбоксилата неодима с трибутилфосфатом (ТБФ).*

**Ключевые слова:** комплекс, карбоксилат неодима, вязкость, полимер, вискозиметрический метод, молекулярная масса, органический сцинтиллятор, концентрация, псевдокумол.

## DETERMINATION OF VISCOSITY OF POLYMER SOLUTIONS

<sup>1</sup>Elcheparova S.A., <sup>1</sup>Isupova Z.Yu., <sup>2</sup>Novikova G.Ya., <sup>2</sup>Veresnikova A.V.,  
<sup>1</sup>Kozhemova K.R., <sup>1</sup>Shetov R.A., <sup>1</sup>Dysheкова K.I., <sup>1</sup>Batyrova M.B.

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*  
<sup>2</sup>*Institute for Nuclear Research RAS*

*The work is devoted to measuring viscosity, determining and comparing the molecular weights of two complex compounds in the organic solvent pseudocumene (PC) – a solution of a neodymium carboxylate salt and a solution of a neodymium carboxylate complex with tributyl phosphate (TBP).*

**Keywords:** complex, neodymium carboxylate, viscosity, polymer, viscometric method, molecular weight, organic scintillator, concentration, pseudocumene.

В разработанной нами методике создания неодим-содержащего сцинтиллятора применяется ТБФ, который нужен для поддержания стабильных характеристик сцинтиллятора. Известно, что карбоксилаты РЗЭ, склонны к образованию ассоциатов (олигомеров), как в сухом виде, так и в растворе. Чтобы предотвратить эту олигомеризацию мы и предложили использовать ТБФ, который, очевидно, может образовывать дополнительные координационные связи между ионом неодима и фосфорильной группой -P=O, входящей в ее состав. Для доказательства существования таких координационных связей между карбоксилатом неодима и ТБФ в данной работе используется вискозиметрический метод. В растворах карбоксилатов без ТБФ должны быть заметны олигомеры (димеры, тримеры, тетрамеры), а в присутствии ТБФ таких олигомеров быть не должно.

Молекулярная масса является одной из основных характеристик полимеров. Значение этой величины, возможность ее надежного определения и варьирования важны не только для интерпретации фундаментальных характеристик полимеров, но и для описания разнообразных технологических процессов. Однако в химии низкомолекулярных соединений в ходе эксперимента часто сталкиваются с тем, что невозможно определить молекулярную массу полученного соединения. Измерение вязкости растворов полимеров при низких концентрациях позволяет получить важную информацию. Поэтому используем вискозиметрический метод, основанный на том, что линейные макромолекулы, находящиеся

ся в растворителе, даже при относительно низких концентрациях значительно повышают его вязкость, причем повышение вязкости раствора пропорционально увеличению молекулярной массы, являющийся наиболее простым методом определения молекулярной массы [1].

При этом обычные методы определения молекулярной массы, применяемые в химии низкомолекулярных соединений, такие, как криоскопия и эбуллиоскопия, не пригодны для определения молекулярной массы полимера. Эти методы основаны на том, что разность температур замерзания или кипения между раствором и растворителем обратно пропорциональна молекулярной массе растворенного вещества. Молекулярная масса полимеров велика, а разность температур настолько мала, что ее трудно уловить.

Для определения молекулярной массы полимеров применяют две группы методов:

1) абсолютные, результаты которых не зависят от принятой модели макромолекулы (рассеяние света, седиментационное равновесие).

2) относительные, использующие калибровочные зависимости и полимерные стандарты.

Абсолютные методы требуют специального аппаратного оформления и экспериментальных навыков, поэтому они доступны далеко не каждой лаборатории. В связи с этим по-прежнему широко используют относительные методы определения, с помощью которых измеряется какое-либо свойство полимера, которое однозначно зависит от его молекулярной массы, например, степень растворимости в данном растворителе или вязкость раствора [2–3].

Вязкость жидкостей определяют с помощью прибора, называемого вискозиметром. При исследовании разбавленных растворов полимеров определяют обычно не абсолютную вязкость, а относительную, которая при условии, когда плотности разбавленного раствора и чистого растворителя практически совпадают. Относительная вязкость равна отношению вязкости раствора полимера ( $\eta$ ) к вязкости чистого растворителя ( $\eta_0$ ) или времени истечения раствора ( $\tau$ ) к времени истечения чистого растворителя ( $\tau_0$ ):

$$\eta_{\text{отн}} = \tau/\tau_0.$$

Определение времени истечения раствора и растворителя производится при строго определённой температуре, так как вязкость зависит от температуры.

Исходя из относительной вязкости рассчитывают удельную ( $\eta_{\text{уд}}$ ) и приведенную вязкость ( $\eta_{\text{пр}}$ ):

$$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1$$

Приведенная вязкость линейно зависит от концентрации раствора полимера. Экстраполяцией этой зависимости до нулевой концентрации определяют характеристическую вязкость  $[\eta]$  полимера:

$$\eta_{\text{пр}} = \eta_{\text{уд}}/C$$

Характеристическая вязкость  $[\eta]$ , отражающая гидродинамическое сопротивление молекул полимера потоку жидкости, может быть определена для разбавленных растворов полимеров графически. Определяя  $\eta_{\text{уд}}$  растворов полимеров различных концентраций, строят зависимость  $\eta_{\text{уд}}/c$  от  $c$  и экстраполяцией прямой к оси ординат находят характеристическую вязкость  $[\eta]$ . Характеристическая вязкость зависит от молекулярной массы полимера ( $M$ ). Связь между  $[\eta]$  и  $M$  выражается эмпирическим уравнением Марка-Хаувинка:

$$[\eta] = KM^{\alpha},$$

где  $K$  – постоянная, зависящая от температуры, природы полимера и растворителя,  $\alpha$  – показатель, характеризующий конформацию макромолекул полимера в растворе.

Для расчета степенное уравнение удобнее записать в логарифмической форме:

$$\lg M = \frac{\lg \frac{[\eta]}{K}}{\alpha}.$$

Взяв антилогарифм, определяют значение молекулярной массы полимера –  $M$ .

### Эксперимент

В данной работе была использована методика [4–7], при которой в качестве соединения металла использовалась его соль – 3,5,5-триметилгексаноата неодима ( $\text{Nd}(\text{ТМНА})_3$ ), а в качестве растворителя – псевдокумол.

Оптимальными условиями синтеза  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$  [6, 7] являются такие, при которых молярное соотношение между ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и молекулами 3,5,5-триметилгексановая кислота (Н-ТМНА) равно 1:4, а молярное соотношение между ионами  $\text{Nd}^{3+}$  и аммиаком ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) составляет 1:3.

Рассчитанный избыток Н-ТМНА необходим для поддержания нейтральных значений pH, что обеспечивает эффективный выход  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ . Кроме того, рассчитанный избыток Н-ТМНА в 1 моль по отношению к стехиометрическому, должен создавать аддукт  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3 \cdot \text{H-TMHA}$  и тем самым препятствовать карбоксилатной полимеризации, которая может иметь место в растворах Nd-содержащих сцинтилляторов.

### Объекты и методы

В работе использованы оксид неодима  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  (99,9 %, REO), концентрированная соляная кислота (о.с.ч., «Сигма Тек»), 3,5,5-триметилгексановая кислота (Н-ТМНА, 97 %, Alfa Aesar), водный раствор аммиака (25 %, осч), ацетон (осч, Компонент-реактив), оксид алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ООО «РУСХИМ»), этиловый спирт (96 %, ректификат), псевдокумол. РС предварительно очищали хроматографически, пропуская через колонку с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при соотношении объемов:  $V_{\text{PC}} = 1:6$ .

Для определения молекулярной массы комплекса в работе был использован вискозиметрический метод.

Определение времени истечения проводили в капиллярном вискозиметре Оствальда, который представляет собой U-образную трубку с двумя шариками. От верхнего шарика отходит капилляр, переходящий затем в широкую трубку. Пипеткой отбирали 10–15 см<sup>3</sup> раствора соли и вводили в нижний шарик широкого колена вискозиметра. Помещали вискозиметр в термостат так, чтобы верхний шарик был погружен в термостатирующую жидкость и выдерживали вискозиметр в термостате 10 минут. Надев каучуковую трубку на конец узкого колена, переводили жидкость из нижнего шарика в верхний так, чтобы, заполнив его, она поднялась немного выше верхней метки. Давали жидкости свободно вытекать и определяли время истечения жидкости от верхней метки шарика до нижней. Измерение времени истечения производили несколько раз, так чтобы расхождения в параллельных измерениях составляло не более 0,5 с.

Оценка степени полимеризации и молекулярной массы (и теоретически, и экспериментально) хорошо отработана практически для всех классов полимеров. Ограничением применения этих подходов к нашей системе является (очень низкая, по сравнению с полимерами и даже олигомерами) молекулярная масса и, по аналогии, вязкость раствора. Поэтому для оценки (хотя бы косвенной) этих параметров степени полимеризации и молекулярной массы нами использован вискозиметрический метод, который является, в определенной степени, универсальным для оценки и органических, и неорганических веществ.

Мы предположили, что после получения концентрационной зависимости вязкости растворов комплекса и расчета характеристической вязкости по абсолютным значениям характеристической вязкости, ходу концентрационной зависимости приведенной вязкости можно будет судить как о свойствах раствора вообще, так и возможностях сравнения полученных характеристик с аналогичными свойствами растворов полимеров.

Для изучения вязкостных характеристик растворов соли были использованы следующие ее концентрации, выраженные в г/дл: 0,25 %, 0,5 %, 0,75 %, 1,0 %. В 25 мл растворителя растворяли соответствующие навески соли комплекса. Определяли относительную, удельную, приведенную и характеристическую вязкость. Далее строили диаграмму зависимости приведенной вязкости от концентрации для оценки качества растворителя, характеристической вязкости. По этой величине для сравнения с полимерными системами и оценки, таким образом, степени полимеризации комплекса. Указанные свойства приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вязкостные характеристики раствора соли  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$  в РС

| Исходные вещества          | Концентрация соли, % | Время истечения, с | Приведенная вязкость, $\eta_{\text{прив}}$ , дл/г | Удельная вязкость, $\eta_{\text{уд}}$ | Характеристическая вязкость, $\eta_{\text{хар}}$ , дл/г |
|----------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|                            | 0                    |                    |                                                   |                                       |                                                         |
| $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ | 0,25                 | 94                 | 0,176                                             | 0,044                                 | 0,1875                                                  |
|                            | 0,5                  | 99                 | 0,2                                               | 0,1                                   |                                                         |
|                            | 0,75                 | 103                | 0,192                                             | 0,144                                 |                                                         |
|                            | 1,0                  | 107                | 0,189                                             | 0,189                                 |                                                         |



На рис. 1 представлен график зависимости приведенной вязкости раствора комплекса от его концентрации, т. е. содержания соли в растворе в граммах на децилитр растворителя. Как видно из графика, ход диаграммы имеет очень слабый наклон, который можно оценить следующим образом:

1. Растворитель по своим свойствам близок к  $\theta$ -растворителю. Это означает, что можно исключить химическое взаимодействие растворителя с растворенной солью неодима.

2. Построенная по экспериментальным точкам линия позволяет оценить характеристическую вязкость. Она оказалась равной 0,1875 дл/г или 0,01875 м<sup>3</sup>/кг (СИ).

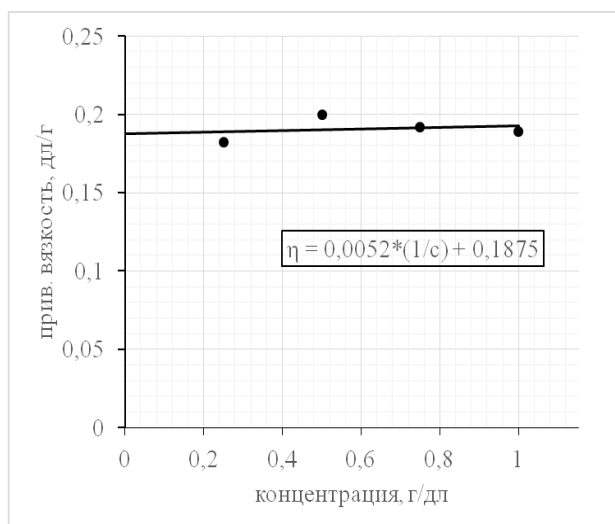


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора комплекса Nd(TMHA)<sub>3</sub>-PC от концентрации

Следует отметить, что для высокомолекулярных соединений и даже олигомеров такое значение характеристической вязкости свидетельствует об очень низкой степени полимеризации и маленькой молекулярной массе. Хотя мы не можем напрямую рассчитать молекулярную массу растворенного комплекса так, как это делается для полимеров (у нас нет соответствующих параметров К и  $\alpha$  в уравнении Марка Хаувинка), тем не менее считая молекулярную массу комплекса низкой, а значение молярной массы «повторяющегося звена» комплекса около 616 г/моль, можно оценить возможную степень полимеризации, как не выше 4–6 (максимум).

Для проверки правильности такой качественной оценки мы изучили влияние химического соединения (трибутилфосфат ТБФ), подавляющего полимеризацию, на вязкостные свойства растворов карбоксилатов. Его применение существенно влияет на указанные характеристики. В данном случае можно считать доказанным отсутствие полимеризации комплекса. Полученные результаты представлены на рис. 2 и в табл. 2.

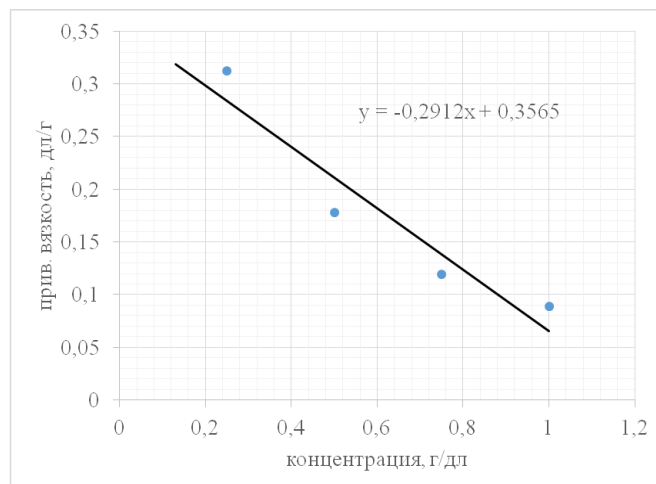


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости раствора (Nd(TMHA)<sub>3</sub> - PC + ТБФ) от концентрации

Таблица 2

Вязкостные характеристики раствора соли  $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$  + ТБФ в РС

| Исходные вещества                     | Концентрация соли, % | Время истечения, с | Приведенная вязкость, $\eta_{\text{прив}}$ , дЛ/г | Удельная вязкость, $\eta_{\text{уд}}$ | Характеристическая вязкость, $\eta_{\text{хар}}$ , дЛ/г |
|---------------------------------------|----------------------|--------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------------------|
|                                       | 0                    |                    |                                                   |                                       |                                                         |
| $\text{Nd}(\text{TMHA})_3$ + 10 % ТБФ | 0,25                 | 97                 | 0,312                                             | 0,078                                 |                                                         |
|                                       | 0,5                  | 98                 | 0,176                                             | 0,088                                 | 0,3565                                                  |
|                                       | 0,75                 | 98                 | 0,119                                             | 0,089                                 |                                                         |
|                                       | 1,0                  | 98                 | 0,089                                             | 0,089                                 |                                                         |

### Выводы

Результаты исследования показали, что концентрационная зависимость вязкости растворов соли позволяет не только оценить молекулярную массу, но и дает ценную информацию о структурных особенностях исследуемых систем. Молекулярная масса исследуемых растворов карбоксилата неодима и раствора комплекса карбоксилата неодима с трибутилфосфатом находится в интервале теоретически рассчитанной молекулярной массы. Однако получаемые значения молекулярной массы соли и комплекса не всегда оказываются точны. Это объясняется тем, что вязкость разбавленного раствора определяется размером молекул, а размер молекул и молекулярная масса – это не одно и то же. При одном и том же молекулярном весе молекула может быть и линейной, и разветвленной, т. е. она может иметь неодинаковый размер и форму, что по-разному отражается на значении характеристической вязкости. Следует отметить, что время истечения раствора комплекса, приготовленного из невысушенной соли больше из-за присутствующей в ней влаги, чем с высушенной солью.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект FZZR-2022-0004.

### Библиография

1. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Химия и физика полимеров: учебное пособие. СПб.: Лань, 2014. 368 с.
2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Зайцев С.Д. Введение в химию полимеров: учебное пособие. СПб.: Лань, 2014. 224 с.
3. Кленин В.И., Федусенко И.В. Высокомолекулярные соединения: учебное пособие. СПб.: Лань, 2013. 512 с.
4. Эльчепарова С.А., Исупова З.Ю., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю. Исследование комплексообразования ионов самария с полиметакрилатом гуанидина // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 3. С. 112–115.
5. Исупова З.Ю., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А. Получение комплексных соединений ионов неодима на основе полиметакрилата гуанидина для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 3. С. 68–71.
6. Барабанов И.Р., Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Локшин Б.В., Моргалюк В.П., Немерюк А.М., Новикова Г.Я., Эльчепарова С.А., Янович Е.А. Металлсодержащие жидкие органические сцинтилляторы для регистрации редких событий. Световыход при высокой концентрации металла // Ядерная физика, 2023, Т. 86, № 6. С. 742–751.
7. Новикова Г.Я., Немерюк А.М., Моргалюк В.П., Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Янович Е.А. 3,5,5-триметилгексаноат неодима – потенциальный компонент катализаторов полимеризации 1,3-диенов // Материалы XIX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения». Нальчик: Принт Центр, 2023. С. 299.

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

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

### **1. Основные документы, необходимые для публикации**

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

### **2. Правила оформления статьи**

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

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

2.2. Статья должна включать:

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

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

### **Образцы оформления литературы:**

*книга*

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

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

*статья из книги, сборника, журнала*

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

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

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

*диссертации и авторефераты диссертаций*

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

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

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

### **3. Порядок рецензирования**

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

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

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

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

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

### **Реквизиты КБГУ для платежей:**

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: yka@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

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

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

# ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

## PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

**TOM XIV, № 3, 2024**

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

В печать 25.09.2024. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
13,95 усл.п.л. 12,5 уч.-изд.л.  
Дата выхода в свет 30.09.2024.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.  
Тираж 1000 экз. Заказ № 875.

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