

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM VI, № 4, 2016

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

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

Редакционная коллегия

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

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г.
Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 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: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефоны: (88662) 722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2016

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2016

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011

Subscription index in the catalog «Russian Press» 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, 360004, Nalchik, Chernyshevsky st., 173

Phone number: (88662)722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2016

© Kabardino-Balkarian State University, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Кунижев Б.И., Куготова А.М., Кумышев М.А., Кишева Д.Б., Матуева Р.А., Печоева А.Х. Исследование лазерного воздействия на процессы диэлектрической релаксации орг-стекла	5
Савинцев А.П., Гавашели Ю.О., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. Анализ поверхно-стного слоя кратера термомеханической абляции хлорида натрия	8
Шебзухова М.А. Размерные зависимости энтропии и теплоты плавления	13
Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Лесев В.Н., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А. Поверхностные свойства бессвинцовых припоев на основе олова для пайки алюминия, полупроводников, керамик	16
Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х., Канаметов А.А. Исследование влияния низкоэнергетического рентгеновского облучения на электрофизические свойства меж-фазной границы Al-Si	24
Кармоков А.М., Дышекова А.Х., Канаметов А.А. Межфазное взаимодействие жидко-го свинца с монокристаллом кварца при фазовом переходе	27
Калмыков Р.М., Кармоков А.М. Методические особенности синтеза полупроводни-ковых сплавов на основе теллурида свинца	31

ХИМИЯ

Бегиева М.Б., Амшокова Д.Б., Малкандуев Ю.А., Хараев А.М. N,N-диаллиламино-этановая кислота и комплексообразующие свойства полимера на ее основе	35
Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Маламатов А.Х., Кяров А.А., Кишева С.М. Химические превращения полиазометинэфиров с триарилметановыми фрагментами в основной цепи	49
Канаметов А.А. Сила вандерваальсова притяжения наночастицы к плоской поверхности	53
Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Мазлоева А.М., Лабазанова К.Х., Дурсинова А.А., Хадаева М.З. Многофункциональные ингибирующие добавки для полимерных материалов ..	60
Тетова М.А., Шавлиева П.М., Шхагапсоева Р.Ж., Жаникаева З.А., Шогенова Д.Л., Кушхов Х.Б. Синтез молибдатов и вольфраматов празеодима из хлоридного расплава ..	64
Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шустов Г.Б., Бажева Р.Ч., Бесланеева А.Н., Та-ов Р.Х. Влияние гидроциклогексилфосфоната трехвалентного железа на реологические свойства полиэтилена высокой плотности в процессе термостарения	68
Авторский указатель	72
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	80

CONTENTS

PHYSICS

Kunizhev B. I., Kugotova A.M., Kumyshev M.A., Kisheva D.B., Matueva R.A., Tsechoeva A.Kh. The influence of laser irradiation on the dielectric relaxation processes polymethyl of metacrilate	5
Savintsev A.P., Gavasheli Yu.O., Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Kh.Kh. Analysis of the surface layer of crater thermo-mechanical ablation of sodium chloride	8
Shebzukhova M.A. Dimensional dependences of entropy and heat of melting	13
Elekoeva K.M., Kasumov Y.N., Lesev V.N., Manukyants A.R., Ponegev M.Kh., Sozaev V.A. Surface properties of solders not containing lead on the base of stannum for brazing aluminium, semiconductors and ceramics	16
Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh., Kanametov A.A. Investigation of the influence of low-energy x-ray irradiation on the electrophysical properties of the inter-phase border of Al-Si	24
Karmokov A.M., Dyshekova A.Kh., Kanametov A.A. Interphase interaction of liquid lead with quartz monocrystal at the phase transition	27
Kalmykov R.M., Karmokov A.M. Methodical features of synthesis of semiconductor alloys based on lead telluride	31

CHEMISTRY

Begieva M.B., Amshokova D.B., Malkanduev Yu.A., Kharaev A.M. N,N-diallyl aminoetanoic acid and complexing properties of polymers based of it	35
Borukayev T.A., Shaov A.Kh., Malamatov A.Kh., Kyarov A.A., Kisheva S.M. Chemical transformations of polyazomethine esters with triarilmethane fragments in the main chain	49
Kanametov A.A. Attractional van der waals force on a neutral particle near a flat surface	53
Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Mazloyeva A.M., Labazanova K.Kh., Dursinova A.A., Khadaeva M.Z. Multifunctional inhibiting additives for polymer materials	60
Tetova M.F., Shavlieva P.M., Shkhagapsoeva R.Zh., Zhanikaeva Z.A., Shogenova D.L., Kushkhov Kh.B. Synthesis of molybdates and tungstates of praseodymium from a chloride melt	64
Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Kharaev A.M., Shustov G.B., Bazheva R.Ch., Beslaneeva A.N., Taov R.Kh. Influence hydro cyclohexyl phosphonate of trivalent iron on rheological properties of polyethylene of high density in process thermo ageing.....	68
Author index	72
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	80

ФИЗИКА

УДК 539

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕССЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ОРГСТЕКЛА

Кунижев Б.И., Куготова А.М., Кумышев М.А., Кишева Д.Б., *Матуева Р.А., Цечоева А.Х.

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

*dimka13m@yandex.ru

Исследовано влияние импульсного лазерного воздействия на диэлектрические и релаксационные свойства полиметилметакрилата (ПММА). Установлено, что лазерная обработка приводит к существенным изменениям диэлектрических параметров ε' и $\tan \delta$ ПММА в температурном диапазоне 170–420 К на частоте 50 кГц.

Ключевые слова: лазерное излучение, релаксационные переходы, полиметилметакрилат, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, полимерные материалы.

THE INFLUENCE OF LASER IRRADIATION ON THE DIELECTRIC RELAXATION PROCESSES POLYMETHYL OF METACRILATE

Kunizhev B.I., Kugotova A.M., Kumyshev M.A., Kisheva D.B., Matueva R.A., Tsechoeva A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The influence of impulsive laser impact on the dielectric and relaxational properties of polymethylmethacrylate is investigated in the work. It is set that laser processing provides essential changes of dielectric parameters ε' and $\tan \delta$ PMMA in the temperature range 170–420 K with a frequency 50 kHz.

Key words: laser radiation, relaxational transitions, polymethylmethacrylate, dielectric transmittivity, dielectric waste.

Изучение проблемы взаимодействия лазерного излучения с полимерными материалами лежит в области исследования воздействия на вещество интенсивных потоков энергии. По изменениям электрических параметров облученных материалов изучалось влияние импульсного лазерного излучения на высокомолекулярное вещество. Изменения ε' , $\tan \delta$ в зависимости от частоты внешнего поля, дозы лазерного облучения, температуры и времени исследовались высокочувствительным методом – методом диэлектрических потерь.

Полиметилметакрилат, линейный термопластический полимер, использовался в качестве объекта исследования, который является технологичным высокомолекулярным соединением, и как конструкционный материал применяется в самых различных областях народного хозяйства.

Образцы освещались неполяризованным лазерным излучением с длиной волны ~ 511 нм. Лазерные импульсы, следовавшие с частотой 8,0 кГц, имевшие длительность порядка 20 нс, облучали поверхность полимера 5с. Средняя мощность лазерного излучения достигала 4,0 Вт. Пятно облучения размером $2,5 \text{ см}^2$ за счет сканирования засвечивало образец, площадь которого составляла до 8 см^2 . Максимальная интенсивность излучения в импульсе у поверхности ПММА изменялась от 3,0 до 9 кВт/см^2 .

В наших экспериментах лазерное облучение не достигало порога разрушения, наблюдаемого визуально, хотя интенсивность лазерного излучения в импульсе достигала максимального значения ($\sim 9 \text{ кВт/см}^2$), так как исследованный нами материал прозрачный, и длина волны 511 нм лежит в оптическом диапазоне. Но по ряду причин в веществе при таком воздействии могут возникать скрытые изменения. Как оказалось, вследствие лазерного облучения диэлектрические параметры исследованных образцов существенно меняются.

Зависимости ϵ' для ПММА на частоте 50 кГц: исходного – кривая 1; по истечении 30 часов после облучения – кривая 2 и двух месяцев ($1,5 \cdot 10^3$ часов) – кривая 3 представлены на рис. 1.

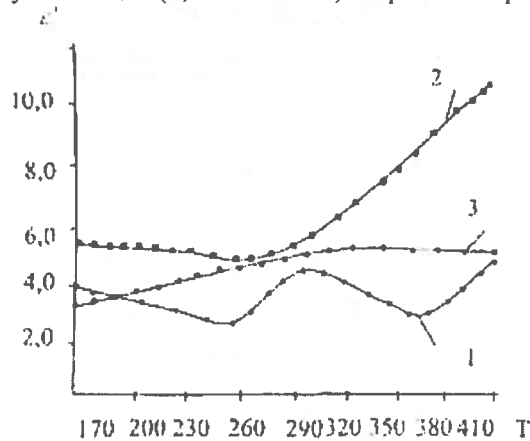


Рис. 1. Зависимость ϵ' от T для ПММА на частоте 50 кГц:

1 – исходный; 2 – через 30 часов; 3 – через $1,5 \cdot 10^2$ часов после облучения. $I_{\text{имп}} = 5 \text{ кВт/см}^2$

Впоследствии облучения диэлектрическая проницаемость полиметилметакрилата в температурной области от 170 до 270 К возрастает в 1,2–1,5 раза. При дальнейшем увеличении температуры диэлектрическая проницаемость облученного ПММА линейно возрастает, достигая трехкратного увеличения по отношению к значению ϵ' исходного ПММА при данной температуре (кривая 2, рис. 1).

После двух месяцев лазерного облучения (кривая 3, рис. 1) диэлектрическая проницаемость изученных образцов полиметилметакрилата под действием релаксационных процессов при температурах от 170 до 200 К уменьшается до значений $\epsilon' \sim 4$ исходного необлученного ПММА. А в температурной области от 200 до 410 К диэлектрическая проницаемость имеет значение $\epsilon' \sim 5,0$, что выше на 30 % ϵ' исходного образца. По-видимому, это значение соответствует равновесному состоянию ПММА, обработанного лазерным импульсом.

Зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для ПММА на частоте 50 кГц (исходного – кривая 1, по истечении 30 часов после облучения – кривая 2 и двух месяцев ($1,5 \cdot 10^3$ часов) – кривая 3), $I_{\text{имп}} = 5 \text{ кВт/см}^2$ представлены на рис. 2.

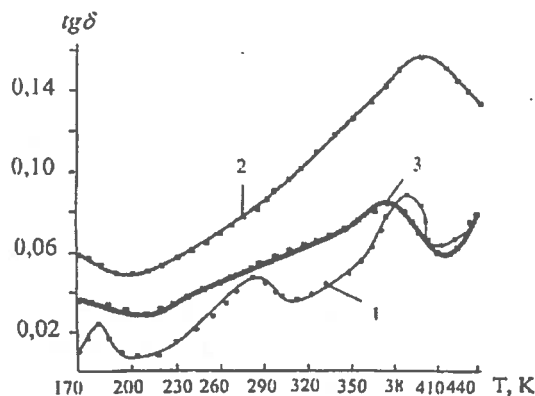


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для ПММА на частоте 50 кГц: 1 – исходный; 2 – через 30 часов; 3 – спустя $1,5 \cdot 10^3$ часов после облучения. $I_{\text{имп}} = 5 \text{ кВт/см}^2$

Из полученных результатов следует, что лазерное воздействие приводит к возрастанию диэлектрических потерь ПММА во всем температурном диапазоне (кривая 2, рис.2). Следует отметить, что при этом первые два максимума исчезают, сливаются вместе, а α – релаксационный процесс проявляется в той же температурной области, что для исходного необлученного образца ПММА. По истечении 1500 часов после облучения значения $\text{tg } \delta$ немного уменьшаются по сравнению со значениями $\text{tg } \delta$ образцов ПММА, измеренных по происшествии 30 часов, и не релаксируют к значениям $\text{tg } \delta$, соответствующим исходным образцам ПММА. Помимо этого, не проявляется β -максимум, а α -максимум

симумы смещаются в область более низких температур на 15–20 К и проявляются как один релаксационный максимум.

Таким образом, можно сделать вывод, что обработка ПММА лазерным импульсом приводит к существенным изменениям диэлектрических параметров ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$, измеренных на частоте 50 кГц в температурном диапазоне от 170 до 420 К.

К вышеприведенным значениям ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ образцов полиметилметакрилата, подвергнутых лазерному облучению и соответствующих новому равновесному состоянию ПММА (снятых по истечении 1500 часов после облучения) и заметно отличающихся от подобных свойств исходного ПММА, могут привести различные механизмы поглощения энергии лазерного излучения прозрачными твердыми телами. Среди них отметим собственные механизмы, связанные со свойствами самой полимерной матрицы (ударная и многофотонная ионизация), и механизмы, обусловленные поглощающими включениями (термоупругими, теплового взрыва, фотоионизационными) [1].

На две группы можно разделить изменения физических свойств, возникающих в прозрачных полимерах под действием лазерного облучения. Первая группа – это изменения, возникающие в идеально чистых средах, вторая группа – изменения, обусловленные примесями. Мы считаем, что обнаруженный нами экспериментальным путем невозврат значений ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ ПММА во всем исследованном температурно-частотном интервале к исходным значениям ϵ' и $\operatorname{tg} \delta$ связан с несобственными механизмами поглощения лазерного излучения в исследованной области наносекундного диапазона лазерного воздействия. Такое объяснение обнаруженных фактов хорошо согласуется с данными Маненкова А.А. и Нечитайло В.С. [2]. Не следует исключать и влияние релаксационных процессов, имеющих времена релаксации, близкие к значениям длительности лазерного воздействия.

Интенсивное поглощение лазерного излучения происходит в местах расположения инородных примесей, микротрещин и микропор, что приводит к перегреву полиметилметакрилата в этих местах. Микропоры и микротрещины могут заполняться частично или полностью, в зависимости от энергии лазерного излучения, газами различного химического состава.

При лазерном воздействии на ПММА в наносекундном диапазоне и при мощностях, близких к условиям наших экспериментов в [3], приводятся данные о химическом составе газа, заполняющего внутреннюю полость трещин, образовавшихся при лазерном разрушении полиметилметакрилата. Оказалось, что состав газа не зависит от длины волны и интенсивности лазерного импульса. В продуктах лазерного пиролиза ПММА обнаруживаются более тяжелые углеводороды предельного (C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10}) и непредельного рядов (C_2H_4 , C_3H_6).

Выводы

Были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь ПММА на частоте 50 кГц и эти же зависимости по истечении 30 часов и двух месяцев после облучения. Установлено, что по истечении двух месяцев после лазерного облучения диэлектрическая проницаемость образцов ПММА под действием релаксационных процессов при температурах 170–200 К уменьшается до значений необлученного ПММА, а в температурной области 200–420 К диэлектрическая проницаемость имеет значение в среднем $\sim 5,0$, что выше в среднем на 30 % ϵ' необлученного образца. Значения $\operatorname{tg} \delta$, также не релаксируют к значениям $\operatorname{tg} \delta$, соответствующим необлученным образцам ПММА.

Библиография

1. Савинцев А.П., Темроков А.И. Воздействие импульснопериодического лазерного излучения на поливинилхлорид // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40, № 4. С. 559–562.
2. Маненков А.А., Нечитайло В.С. Роль поглощающих дефектов в лазерном разрушении прозрачных полимеров // Квантовая электроника. 1980. Т. 7, № 3. С. 616–619.
3. Бутенин А.В., Коган Б.Д. Механизм лазерного разрушения полимерных материалов // Квантовая электроника. 1986. Т. 13, № 10. С. 2149–2151.

**АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ КРАТЕРА
ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ АБЛЯЦИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ**

***Савинцев А.П., Гавашели Ю.О., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х.**

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

***pnr@kbsu.ru**

Рассмотрена поверхность кристалла хлорида натрия вне кратера и в кратере термомеханической абляции с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра. Сравнительный анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров показал, что высокоинтенсивное лазерное облучение существенно влияет на поверхность и энергию связей ионного кристалла.

Ключевые слова: хлорид натрия, поверхностный слой, фемтосекундный лазерный импульс, кратер, энергия связи электронов.

**ANALYSIS OF THE SURFACE LAYER OF CRATER
THERMO-MECHANICAL ABLATION OF SODIUM CHLORIDE**

Savintsev A.P., Gavasheli Yu.O., Kalazhokov Z.Kh., Kalazhokov Kh.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

Consider the surface of a sodium chloride crystal out of the crater and in the crater of thermo-mechanical ablation using X-ray photoelectron spectrometer. Comparative analysis of XPS spectra showed that high-intensity laser irradiation significantly affects surface and the binding energy of the electrons of an ionic crystal.

Key words: sodium chloride, the surface layer, the femtosecond laser pulse, the crater, the binding energy of the electrons.

На уникальной установке ОИВТ РАН «Лазерный фемтосекундный комплекс» (рис. 1) осуществлялось воздействие на поверхность хлорида натрия лазерных импульсов длительностью порядка 40 фс с поверхностной плотностью мощности в пятне обработки до 90 ТВт/см^2 .

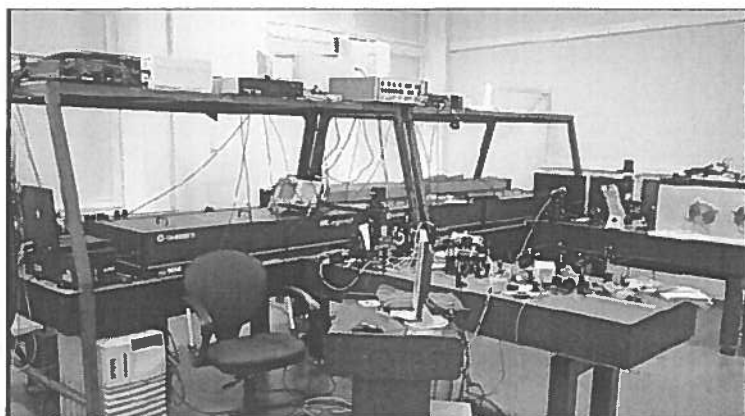


Рис. 1. Тераваттная фемтосекундная лазерная система на Ti: сапфире

При такой поверхностной плотности мощности лазерные импульсы на длине волны 800 нм приводили к возникновению оптического повреждения (кратера) на поверхности образцов [1, 2]. Для анализа последствий облучения использовался рентгеновский фотоэлектронный спектрометр «Ternio Scientific K-Alpha», на котором изучалась поверхность кристалла NaCl вне кратера и в кратере (рис. 2).

Пространственное разрешение применяемой методики достигало 30 мкм. Диагностика осуществлялась на глубине 2–3 атомных слоев хлорида натрия (0.5–0.8 нм [3]).

Образец загружался в камеру спектрометра, где создавался вакуум порядка 10^{-9} мбар.

В случае изучения элементного состава поверхности концентрация компонентов образца определялась с точностью до ± 0.3 ат %. Энергия связи электронов на выбранном участке находилась с точностью до ± 0.2 эВ.

Для компенсации сдвигов энергий связи, вызванных эффектом зарядки поверхности, использовалась низкоэнергетическая электронная пушка, которая позволила минимизировать влияние данного эффекта на результаты измерений энергий. Энергии связи линий основных компонентов калибровались относительно линии углерода C1s (284,8 эВ, [4]), соответствующей C–C-связям в углеродных загрязнениях, что позволяло учесть возможный сдвиг энергий связи компонентов вследствие остаточной зарядки поверхностного слоя.

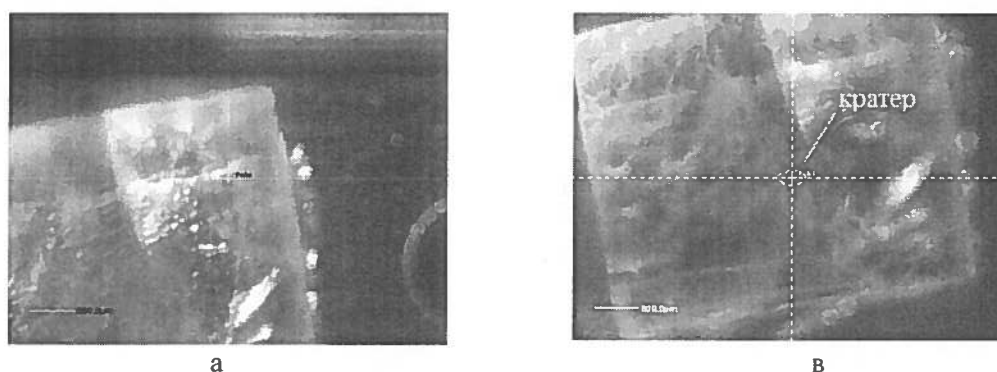


Рис. 2. Точка вне кратера (а) и точка в кратере (в), в которых были проведены измерения

Вне кратера. Из результатов предварительных измерений было видно, что на поверхности образца имеется слой адсорбированных атомов углерода и кислорода, который ослабляет сигнал основных компонентов, образующих поверхность образца [5]. Была проведена предварительная очистка поверхности бомбардировкой ионами аргона с энергией 1000 эВ в течение 1 минуты.

Обзорный спектр образца, снятый вне кратера, приведен на рис. 3. В спектре присутствуют линии натрия (Na1s, Na2s, Na2p и оже-линия Na KLL) и хлора (дублет Cl2p, линия Cl2s и оже-линия Cl LMM). Значения всех этих линий с высокой точностью совпадают с данными, приводимыми в известных базах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [6, 7].

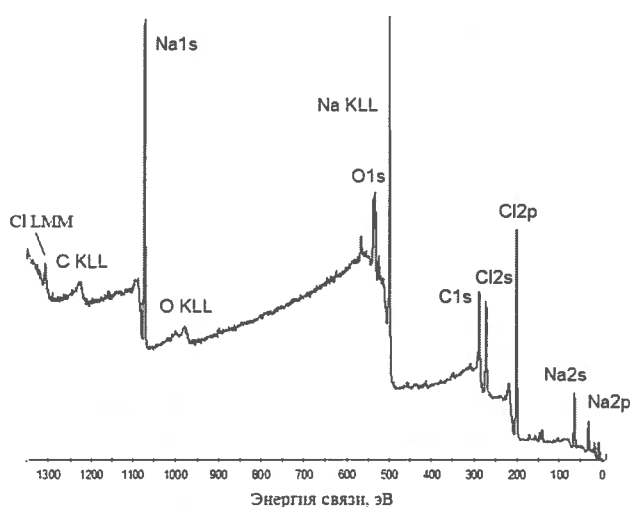


Рис. 3. Спектр поверхности образца вне кратера

Результаты количественного анализа поверхности вне кратера приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты количественного анализа компонентов образца вне кратера

Линия компонента	Значение максимума линии, эВ	Интенсивность линии, отн. ед.	Полуширина линии, эВ	Содержание компонентов, %
Na1s	1073.93	396920.46	3.487	34.63
Cl2p	201.75	177587.56	3.780	28.45
O1s	538.76	67444.24	4.432	18.82
C1s	286.73	25774.29	5.088	18.10

Для анализа химических состояний компонентов, присутствующих на поверхности образца, были сняты спектры высокого разрешения линий Na1s, Cl2p, C1s и O1s. Для получения наилучшего соотношения сигнал–шум варьировались энергии пропускания энергоанализатора спектрометра, а также количество проходов при снятии спектров и шаг при сканировании по энергии.

Линия Na1s, снятая в точке вне кратера, приведена на рис. 4а. Симметричность линии и полуширина пика говорят о том, что вне кратера весь натрий представляет собой одну фазу. Для точной идентификации состояния натрия был исследован спектр оже-линии Na KLL (рис. 4б). Величина оже-параметра, равная 2062.65 эВ, вычисленная как сумма максимума оже-линии Na KLL (988.72 эВ) и энергии связи пика Na1s (1073.93 эВ), в совокупности с информацией о присутствующих на поверхности элементах определенно точно дает представление, что мы имеем дело с натрием в соединении NaCl [8].

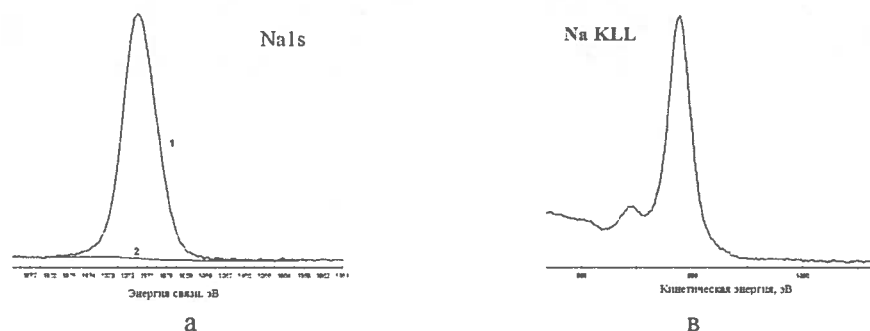


Рис. 4. Спектры, снятые вне кратера на поверхности образца NaCl: а – спектр высокого разрешения линии Na1s: 1 – контур спектральной линии, 2 – уровень фона; в – Оже-пик Na KLL

Анализ спектра высокого разрешения дублета хлора (рис. 5) также показал симметричный, без значительных уширений, дублет Cl2p. Здесь также все параметры дублета указывают на существование атомов хлора преимущественно в одном состоянии, а энергия связи Cl2p_{3/2}, равная 199.1 эВ, свидетельствует о том, что хлор вне кратера также весь находится в соединении NaCl [9].

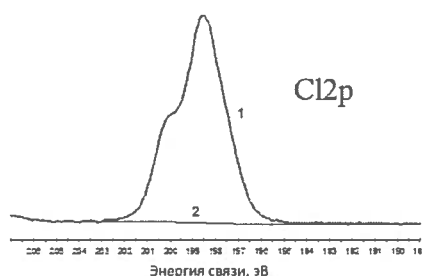


Рис. 5. Спектр высокого разрешения дублета Cl2p, снятый вне кратера:
1 – спектральная линия, 2 – фон

Важным параметром, который можно найти по методу РФЭС, является энергия связи электронов в атомах. Значение максимума линии, приведенное в табл. 1, определяет измеренную энергию связи ($E_{из}$). Сравнение $E_{из}$ со справочным значением энергии связи ($E_{сп}$) приведено в табл. 2. Также здесь показан относительный сдвиг линий, вычисленный по формуле: $\eta = [(E_{из} - E_{сп}) / E_{из}] \cdot 100 \%$.

Таблица 2

Значение энергии связи компонентов образца вне кратера

Линия компонента	Измеренное значение энергии связи, эВ	Справочное значение энергии связи, эВ	Относительный сдвиг линий, %
Na1s	1073.93	1071.40	0.25
Cl2p	201.75	199.10	0.82
O1s	538.76	531.60	1.3
C1s	286.73	284.40	1.3

Из табл. 2 видно, что измеренные в эксперименте энергии связи превосходят справочные. Это говорит о том, что изучаемые атомы и молекулы находятся в состоянии ощутимого взаимодействия с другими компонентами на поверхности хлорида натрия.

В кратере. В зоне облучения (рис. 2в) были сняты спектры высокого разрешения после предварительной очистки от загрязнений в режиме, указанном выше.

Далее было проведено сравнение спектров высокого разрешения линии Na1s вне кратера и в кратере термомеханической абляции хлорида натрия (рис. 6).

Сравнение рис. 4а и рис. 6 свидетельствует, что в спектре линии Na1s после облучения проявляется некоторая асимметричность.

Разложение пика на рис. 6 на гауссовы составляющие показало наличие двух контуров. Таким образом, атомы натрия находятся в двух химических состояниях: пик с энергией связи 1071.92 эВ соответствует натрию в соединении NaCl (87%), а пик с энергией 1073.01 эВ – натрию в соединении с кислородом (13%). Согласно данным [10], это окисел Na_2O .

Итак, исследования с использованием РФЭС показали, что при воздействии высокоинтенсивных фемтосекундных лазерных импульсов на поверхность ионных кристаллов, помимо изменений фазового состояния [11, 12], в приповерхностном слое происходит изменение среды и на молекулярном уровне.

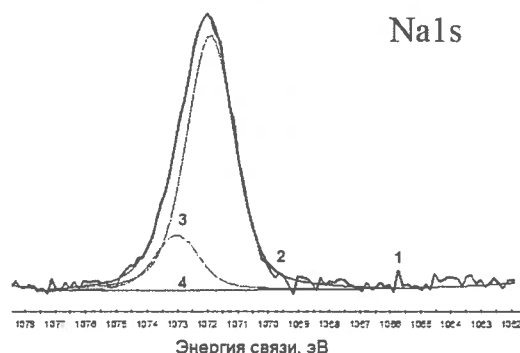


Рис. 6. Спектр высокого разрешения линии Na1s, снятый в кратере:

- 1 – контур спектральной линии, 2 – сглаженный контур спектральной линии,
3 – гауссовы составляющие сглаженного контура спектральной линии, 4 – уровень фона

Сравнение $E_{из}$ натрия в кратере со справочным значением $E_{сп}$, а также η приведено в табл. 3.

Таблица 3

Значение энергии связи натрия в кратере

Контур	Измеренное значение энергии связи, эВ	Справочное значение энергии связи, эВ	Относительный сдвиг линий, %
1-й	1073.01	1071.40	0.15
2-й	1071.92	1071.40	0.05

Видно, что после облучения параметр η уменьшился. Это свидетельствует о том, что высокоинтенсивное лазерное облучение снижает взаимодействие атомов натрия с другими компонентами верхних слоев изученного ионного соединения.

Библиография

1. Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ашитков С.И., Овчинников А.В., П. С. Кондратенко, Ситников Д.С., Фортов В.Е. О механизме поглощения фемтосекундных лазерных импульсов при плавлении и абляции Si и GaAs // Письма в ЖЭТФ. 2006. Т. 83, № 11. С. 592–595.
2. Ашитков С. И., Комаров А. В., Овчинников Е. В., Струлёва В.В., Жаховский В.В., Иногамов Н.А., Агранат М.Б. Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Квантовая электроника. 2014. Т. 44, № 6. С. 535–539.
3. Воробьев А.А. Физические свойства ионных кристаллических диэлектриков. Кн. 1. Томск: Томский ун-т, 1960. 231 с.
4. Хамдохов А.З., Тешев Р.Ш., Хамдохов З.М., Хамдохов Э.З., Калажоков З.Х., Калажоков Х.Х. РФЭС-исследование пленок нитрида титана, сформированных электродуговым методом // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 7. С. 61–65.
5. Калажоков З.Х., Карамурзов Б.С., Кочур А.Г., Мисакова Л.Б., Карданова З.В., Калажоков Х.Х. Расчет состава чистой поверхности бинарного сплава по данным РФЭС, полученным после контакта поверхности сплава с воздушной средой // Журнал структурной химии. 2015. № 3. С. 612–618.
6. Handbooks of Monochromatic XPS Spectra. V. 1. 1999. Izd. XPS International, Inc.
7. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. 1979. Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minn. 55344.
8. Seyama H., Soma M. Bonding-state characterization of the constituent elements of silicate minerals by X-ray photoelectron spectroscopy // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1985. N 81. P. 485–495.
9. Hammond J.S., Holubka J.W., Devries J.E., Duckie R.A. The application of x-ray photo-electron spectroscopy to a study of interfacial composition in corrosion-induced paint de-adhesion // Corros. Sci. 1981. V. 21. P. 239–253.
10. Barrie, A., Street, F.J. An Auger and X-ray photoelectron spectroscopic study of sodium metal and sodium oxide // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. 1975. V. 7, N 1. P. 1–31.
11. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Изучение фазовых траекторий, возникающих при облучении хлорида натрия короткими лазерными импульсами // Доклады РАН. 2013. Т. 452, № 4. С. 379–381.
12. Savintsev A.P., Gavasheli Y.O. Studies of the phase diagram of sodium chloride at high temperatures and pressures produced by femtosecond laser pulses // Journal of Physics: Conference Series. 2015. V. 653. P. 012011.

РАЗМЕРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЭНТРОПИИ И ТЕПЛОТЫ ПЛАВЛЕНИЯ

Шебзухова М.А.

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

sh-madina@mail.ru

В рамках термодинамики дисперсных систем получены соотношения для размерной зависимости энтропии и теплоты плавления частиц сферической формы при различных физических условиях (постоянство давления) во внешней фазе, температуры, радиуса поверхности натяжения. Полученные выражения для калорических величин могут быть использованы в пределах справедливости формулы Толмена и формулы Томсона.

Ключевые слова: наночастица, скачок энтропии, теплота плавления, размерная зависимость, температура плавления

DIMENSIONAL DEPENDENCES OF ENTROPY AND HEAT OF MELTING

Shebzukhova M.A.

Kabardino-Balkarian State University

In the framework of the disperse systems thermodynamics the relations for the dimensional dependence of the entropy and heat melting of spherical shape particles have been obtained under various physical conditions (constancy of pressure in the external phase, temperature, radius of the tension surface). The expressions obtained for caloric values can be used within the validity of Tolman's formula and Thomson's formula.

Key words: nanoparticle, entropy jump, heat of melting, dimensional dependence, melting point

Зависимости энтропии $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(T)$ и теплоты $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(T)$ от размера в однокомпонентной системе можно рассмотреть при различных физических условиях (например, постоянство давления в одной из фаз $P^{(\beta)} = const, P^{(\alpha)} = const$, температура $T = const$, размера дисперсной частицы, диспергированной в матрице $r = const$ и другие) [1].

Обратимся к размерной зависимости скачка энтропии при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$, когда поддерживается постоянным давление в макроскопической фазе $P^{(\beta)} = const$. Рассматриваемая однокомпонентная система состоит из твердой частицы сферической формы (фаза α) и макроскопической жидкой фазы в равновесном состоянии (фаза β). Выберем поверхность натяжения в качестве разделяющей поверхности.

Воспользуемся следующими соотношениями, которые следуют из условий равновесия в данной системе [2]:

$$\omega d\sigma + (S^{(\sigma)} - S^{(\alpha)})dT + (v^{(\alpha)} - v_a^{(\alpha)})dP^{(\alpha)} - v_\beta^{(\sigma)}dP^{(\beta)} = 0, \quad (1)$$

$$(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})dT + v^{(\alpha)}dP^{(\alpha)} - v^{(\beta)}dP^{(\beta)} = 0, \quad (2)$$

$$dP^{(\alpha)} - \frac{2}{r}d\sigma + \frac{2\sigma}{r^2}dr = 0, \quad (3)$$

где σ – поверхностное (межфазное) натяжение на границе дисперсной частицы и матрицы; S, v, ω – молярные значения энтропии, объема и поверхности соответственно; T – температура; P – давление; $v_a^{(\sigma)}$ и $v_\beta^{(\sigma)}$ – части среднего молярного объема поверхностного слоя $v^{(\sigma)}$, расположенные соответственно со стороны фаз α и β от поверхности натяжения; r – радиус поверхности натяжения, верхние индексы α, β, σ относятся к сосуществующим фазам (α, β) и поверхностному слою между ними (σ). Величину $v_\beta^{(\sigma)}$ можно выразить через параметр Толмена в виде [3]:

$$v_\beta^{(\sigma)} = \rho_v v^{(\beta)} + \delta \omega \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right), \quad (4)$$

где $\rho_v = (v^{(\sigma)} - v^{(\alpha)}) / (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)})$; $\delta = r_e - r$, r_e – радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности.

Из соотношений (1)–(4) можно получить:

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)} \left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega} (\rho_v - \rho_s) \right] = v^{(\alpha)} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_{P^{(\beta)}}, \quad (5)$$

где $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)} = S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}$; $\rho_s = \frac{(S^{(\omega)} - S^{(\alpha)})}{(S^{(\beta)} - S^{(\alpha)})}$.

Численные оценки относительных величин $\frac{v^{(\omega)} - v^{(\alpha)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}$ и $\frac{S^{(\omega)} - S^{(\alpha)}}{S^{(\beta)} - S^{(\alpha)}}$ показывают слабую зависимость величин $\Delta \rho = \rho_v - \rho_s$ от размера и, следуя [3], примем $\Delta \rho \approx \Delta \rho_\infty$, где $\Delta \rho_\infty = -\frac{v_\infty^{(\omega)} - v_\infty^{(\alpha)}}{v_\infty^{(\beta)} - v_\infty^{(\alpha)}} - \frac{S_\infty^{(\omega)} - S_\infty^{(\alpha)}}{S_\infty^{(\beta)} - S_\infty^{(\alpha)}}$ (индекс « ∞ » указывает на принадлежность этих величин к случаю $r \rightarrow \infty$). В таком случае имеем:

$$\Delta \rho_\infty = \frac{\omega_\infty}{\Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty. \quad (6)$$

Искомое соотношение можно найти, используя (5) и (6). Оно имеет вид:

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) \approx \frac{v^{(\alpha)} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}}{\left[\delta \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \right) + \frac{v^{(\alpha)}}{\omega} \frac{\omega_\infty}{\Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty \right] \left(\frac{dT}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}}. \quad (7)$$

Для отношения $v^{(\alpha)}/\omega$ можно использовать выражение:

$$\frac{v^{(\alpha)}(r)}{\omega(r)} \approx \frac{n_\infty}{N_0^{1/3}} \left[1 - \left(\frac{\Delta D}{D} \right)_\infty \right] \left(v^{(\alpha)}(r) \right)^{1/3}, \quad (8)$$

где $v^{(\alpha)} \approx \frac{v_\infty^{(\alpha)}}{\left(1 + \frac{2a_v}{r} \right)}$, $a_v = \frac{3\alpha_\infty \bar{T}_\infty}{2N_0^{1/3}} (v_\infty^{(\alpha)})^{1/3}$, $\left(\frac{\Delta D}{D} \right)_\infty$ – скачок плотности при фазовом переходе, n_∞ – число монослоев в переходном слое, $\bar{T}_\infty$ – температура фазового перехода, α_∞ – коэффициент линейного расширения, N_0 – число Авогадро.

Для производных $\left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}$ и $\left(\frac{dT}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}$ можно использовать соответственно аналоги формулы Толмена:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty / \left(1 + \frac{2\bar{\delta}}{r} \right), \quad (8)$$

и формулы Томсона:

$$T(r) = T_\infty / \left(1 - \frac{2\sigma_\infty v_\infty^{(\alpha)}}{r \cdot \Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \right), \quad (9)$$

где $\bar{\delta} = \delta + \Delta\delta$, $\Delta\delta = \frac{v_\infty^{(\alpha)} T_\infty}{\Delta H_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}} \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_\infty$, T – теплота фазового перехода при $r = \infty$.

При этом отметим, что выражение (8) следует в качестве первого приближения (при $\bar{\delta} \ll r$) из дифференциального уравнения для размерной зависимости $\sigma(r)$, полученном в [3], которое является аналогом дифференциального уравнения Гиббса–Кенига–Баффа при условии $P^{(\beta)} = \text{const}$. Напомним также, что формула Толмена, которая часто используется на практике (см. например [3]) по размерной зависимости температуры плавления от размера, выводится из точного дифференциального уравнения для $\left(\frac{dT}{dr} \right)_{P^{(\beta)}}$ при достаточно больших значениях радиуса r и принятии условия [1].

С учетом (8) и (9) из (7) получаем искомое выражение при $P^{(\beta)} = \text{const}$ в виде:

$$\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) \approx \frac{\Delta S_\infty^{(\alpha \rightarrow \beta)}}{\left(1 + \frac{2a_v}{r} \right) \left(1 + \frac{2\bar{\delta}}{r} \right)^2 \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta} \right)}. \quad (10)$$

Для теплоты фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$) в этих же приближениях будем иметь:

$$\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) \approx \Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)} \frac{1 - \frac{2\sigma_{\infty} v_{\infty}^{(\alpha)}}{r \cdot \Delta H_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}}}{\left(1 + \frac{2a_v}{r}\right) \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right)^2 \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} + \frac{\Delta\delta}{\delta}\right)}. \quad (11)$$

Из соотношений (10) и (11) следует уменьшение абсолютных значений калорических величин $\Delta S^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ и $\Delta H^{(\alpha \rightarrow \beta)}$ при уменьшении радиуса поверхности натяжения монодисперсных частиц (в том числе нанометрового размера).

Для случая, когда рассматривается система с заданной степенью дисперсности ($r = \text{const}$), из соотношений (1), (2) и (3) получаем:

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)}(r) = (v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}) \frac{\left[1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)\right]}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{v^{\alpha}}{\omega\delta} (\rho_v - \rho_s)\right]} \cdot \left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT}\right)_r. \quad (12)$$

Если допустить для внешней (макроскопической) фазы β $\left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT}\right)_r \approx \left(\frac{dP^{(\beta)}}{dT}\right)_{\infty}$ и принять $\frac{v^{(\alpha)} - v^{(\infty)}}{v^{(\beta)} - v^{(\infty)}} \approx \frac{S^{(\alpha)} - S^{(\infty)}}{S^{(\beta)} - S^{(\infty)}} \approx \frac{v_{\infty}^{(\alpha)} - v_{\infty}^{(\infty)}}{v_{\infty}^{(\beta)} - v_{\infty}^{(\infty)}} \approx \frac{S_{\infty}^{(\alpha)} - S_{\infty}^{(\infty)}}{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\infty)}}$ (уже использовалось при рассмотрении условия $P^{(\beta)} = \text{const}$), будем иметь:

$$\Delta S_r^{(\alpha \rightarrow \beta)} = \Delta S_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)} \frac{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2}\right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left[1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \frac{\delta^2}{r^2} \frac{\Delta\delta}{\delta}\right]}. \quad (13)$$

Теплота фазового перехода при условии $T = \text{const}$ будет равна правой стороне (13), умноженной на температуру.

Обратим внимание на знак последнего слагаемого в квадратной скобке в знаменателе (12), который в соответствии с выражением $\rho_v - \rho_s \approx \frac{\omega_{\infty}}{S_{\infty}^{(\beta)} - S_{\infty}^{(\infty)}} \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty}$ определяется знаком температурного коэффициента межфазного натяжения $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty}$. При продолжении линии плавления в однокомпонентной системе в область низких температур (ниже температуры тройной точки $\bar{T}_{\infty}$), в соответствии с [107], межфазное натяжение на границе кристалл (α) – жидкость (β) проходит через максимум. При $T \ll \bar{T}_{\infty}$, в соответствии с теоремой Нернста, имеет место уменьшение скачка энтропии $\Delta S_{\infty}^{(\alpha \rightarrow \beta)}$, что приводит к неравенству $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty} > 0$. При высоких температурах ($T > \bar{T}_{\infty}$) имеет место увеличение амплитуды колебаний атомов [4] и температурный коэффициент межфазного натяжения становится отрицательной величиной $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty} < 0$. В соответствии с таким поведением $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\infty}$ будут меняться знаки $\Delta\rho = \rho_v - \rho_s$ в (12) и $\Delta\delta$ в (13).

Библиография

1. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
2. Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Размерные зависимости межфазного натяжения на границе твердое–жидкость и температуры плавления // Известия РАН. Серия физическая. 2012. Т. 76, №7. С. 863–867
3. Шебзухов З.А., Шебзухова М.А., Шебзухов А.А. Поверхностное натяжение и поверхностная энергия металлических наночастиц // Известия Кабардино-Балкарского университета. 2010. № 7. С. 17–58.
4. Скрипов В.П., Файзулин М.З. Фазовые переходы кристалл–жидкость–пар и термодинамическое пособие. М.: Физматлит, 2003. 160 с.

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА БЕССВИНЦОВЫХ ПРИПОЕВ
НА ОСНОВЕ ОЛОВА ДЛЯ ПАЙКИ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУПРОВОДНИКОВ, КЕРАМИК**

Елекоева К.М.¹, Касумов Ю.Н.¹, Лесев В.Н.², Манукянц А.Р.¹, Понежев М.Х.², *Созаев В.А.¹

¹*Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)*

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

*sozaeff@mail.ru

В работе приводятся данные по поверхностным свойствам расплавов на основе олова. Показано, что при пайке сплавов Al 4 ат.% Li наилучший эффект смачивания достигается с помощью эвтектики системы олово–алюминий. Показано, что при фотонном отжиге пленок олова на кремнии в течение 3–4 секунд обеспечивается улучшение их смачивания расплавами на основе олова. Отмечается перспективность использования композиционных припоев на основе меди и никеля, пропитанных расплавами олова с малыми добавками щелочных и щелочноземельных элементов.

Ключевые слова: поверхностные свойства, пайка, керамика, смачивание, фотонный отжиг, алюминий, поверхностное натяжение.

**SURFACE PROPERTIES OF SOLDERS NOT CONTAINING LEAD ON THE BASE
OF STANNUM FOR BRAZING ALUMINIUM, SEMICONDUCTORS AND CERAMICS**

Elekoeva K.M.¹, Kasumov Y.N.¹, Lesev V.N.², Manukyants A.R.¹, Ponegev M.Kh.², Sozaev V.A.¹

¹*North Caucasian Mining and Metallurgical Institute*

²*Kabardino-Balkarian State University*

In this work the data about the surface properties of melts on a base of stannum are given. It is shown, that the best effect of wetting at brazing alloys Al – 4 at.% Li is attained with the help of an eutecticum of system stannum–aluminium. It is shown, that at photon bakeout of films of stannum on siliciums within 3–4 seconds improvement of their wetting by melts on a base of stannum is provided. Perspectivity of use of composition solders on a base of copper and a nickel imbued by melts of stannum with small additives alkaline and alkaline-earth elements is marked.

Key words: surface properties, soldering, ceramics, wetting, photon annealing, aluminum, surface tension.

Для целенаправленного конструирования бессвинцовых припоев и систем металлизации с заранее заданными свойствами необходимы надежные данные по капиллярным свойствам подобных сплавов. Изучение поверхностных свойств сплавов Sn–Bi и Sn–Sb представляет интерес также и в связи с тем, что эти сплавы перспективны в качестве анодных материалов литий-ионных батарей [1].

Припои на основе системы Sn–Zn широко используют при пайке узлов ноутбуков [2]. Подобные исследования по припоям на основе Sn–Ag проводились в работах [3–6]. Однако поверхностные свойства (поверхностное натяжение (ПН), углы смачивания, кинетика растекания), а также и закономерности образования интерметаллидов с использованием подобных припоев изучены пока недостаточно.

Особое внимание уделяется припоям эвтектики или околоэвтектического состава системы Sn–Ag: Sn–Ag–Cu, Sn–Ag–Bi, Sn–Ag–Sb, Sn–Cu, Sn–Ag–Cu–Ni; а также системы Sn–Bi: Sn–Bi–Cu. Малыми добавками, например Cu и Bi, добиваются понижения ПН, уменьшения скорости образования интерметаллидов Cu₆Sn₅ при пайке меди (рекомендуемый припой Sn-3.5 Ag-0.5Cu) [7], интерметаллидов Ni₃Sn₄ при пайке Ni и системы металлизации Ni/Au [4]. Добавки Bi, Sb, Ni улучшают механические свойства, текучесть, регулируют температуру припоя и КТР паяного соединения. Припои на основе эвтектики Sn-3.5 масс.% – Ag (температура плавления T_{пл} ~ 221 °С) с добавками РЗМ обеспечивают высокую прочность на сдвиг при пайке полупроводников: Si (>11 МПа), GaAs (>8 МПа), GaN

(>14 МПа), алмаза (>14.5 МПа), SiC (>7.8 МПа), диэлектриков: Si₃N₄ (>12 МПа), Ta₂O₅ (>5.6 МПа), Al₂O₃ (>11.5 МПа), SiO₂ (>7 МПа) [8], которые используются во многих оптических и электронных приборах.

Высокая адгезия при пайке сапфира достигается расплавом Sn–0.5 мас.% Al [9]. Расплавы на основе системы Sn–Al хорошо смачивают нитрид алюминия [10].

Поверхностное натяжение (ПН) сплавов на основе олова изучалось во многих работах, и до 1980 г. эти данные обобщены в справочнике [11].

Исследование ПН сплавов на основе Sn в последние годы проводились в следующих работах: сплавы на основе системы Sn–Ag [12–14], сплавы системы Sn–Sb [15], сплавы Sn–Ni [16], Sn–Si [17], Sn–Al [18,19], Sn–Ti [20] и т.д.

Теоретические вычисления ПН двойных и тройных сплавов на основе олова проводят, как правило, на основе уравнения Батлера–Жуховицкого [21, 22]. Анализ теоретических и экспериментальных работ по ПН на основе Sn показывает, что в них не учитываются наличие в сплавах микро- и наночастиц. Вместе с тем именно микро- и наноструктурированные расплавы могут оказаться наилучшими припоями. Широкое применение эти припои могут найти при пайке алюминия и его сплавов.

Алюминий и его сплавы находят все большее применение в электронной технике. В частности алюминий используется в качестве оснований, к которым припаиваются керамические подложки интегральных схем (ИС) [23, 24].

В известных способах пайки ИС обычно используются флюсы, пары которых выводят из строя активные элементы ИС. В связи с этим представляет интерес разработка припоев для бесфлюсового лужения и пайки ИС с алюминиевыми подложками. Эти припои должны иметь достаточно высокую температуру плавления, такую, чтобы нагревание ИС во время ее работы не привело к расплавлению припоя. В то же время существуют ограничения сверху по температуре (не выше 300–350 °С), так как в противном случае при пайке выше этой температуры могут быть нарушены диффузионные зоны активных элементов ИС.

Желательно также, чтобы припой был коррозионно-стойким, устойчивым к термоциклам, хорошо смачивал алюминий и металлизированную керамику и обеспечивал достаточно высокую прочность паяного соединения.

Всем этим условиям одновременно не удовлетворяет пока ни один припой. Известные припои, используемые для бесфлюсовой пайки и лужения алюминия [25–30] содержат компоненты, либо ухудшающие механические свойства припоя и алюминиевого изделия, либо содержащие дорогостоящие металлы (серебро, золото), либо содержащие легкоиспаряющиеся металлы, обладающие токсичными свойствами (свинец, кадмий). Эти припои также имеют недостаточную стойкость к окислению.

Большой интерес для бесфлюсовой пайки алюминия представляют припои, содержащие в своем составе олово и алюминий. В работе [31] был предложен припой (мас. %): Al 0–17.2, Cu 0–4.6, Zn 12.0–41.6, (Fe, Pb, Cd, Na, Si, Ca, Mg) < 2.1, Sn – остальное. Припой интересен тем, что охватывает по составу и перитектику системы Sn–Zn–Al. На использовании твердо-жидкого перитектического состояния в работе [32] нами были предложены режимы и способы лужения и пайки алюминия.

Использование твердо-жидкого состояния сплавов, впервые подробно описанного в работе Бочвара А.А., Новикова И.И. [33], может оказаться перспективным при разработке припоев и способов пайки алюминия и его сплавов. Высокая прочность паяного соединения может обеспечиваться за счет механизма создания дисперсной среды на межфазной границе припой-алюминий.

В случае эвтектик и перитектик частицы твердой фазы малых размеров, содержащихся в них, взаимодействуя с поверхностью алюминия, осаждаются на ней, образуя дисперсную среду, которая за счет размерных эффектов растворения [34] и капиллярных сил способствует усилению растворения окисной пленки и ускорению массопереноса между жидкой и твердой фазами.

В работе [43] нами предпринята попытка изучения политерм углов смачивания оловом и эвтектическим расплавом Sn–Al алюминиевых сплавов $Al + 4 \text{ ат.}\% Li$ (рис.1), которые широко используются в авиапромышленности. Из рис. 1 видно, что при температуре 810–820 К наблюдается порог смачивания подложек расплавом чистого олова (кривые 1 и 2, опыт повторен дважды). При расплавлении капли происходит интенсивное взаимодействие с подложкой (реактивное смачивание) с образованием кратеров. При этих температурах олово полностью растекается по подложке $\theta \rightarrow 0$.

При смачивании эвтектическим расплавом $Sn-Al$ углы смачивания снижаются (кривая 3 на рис. 1), и порог смачивания наблюдается при более низкой температуре: $T = 765 \text{ К}$. Далее снова $\theta \rightarrow 0$.

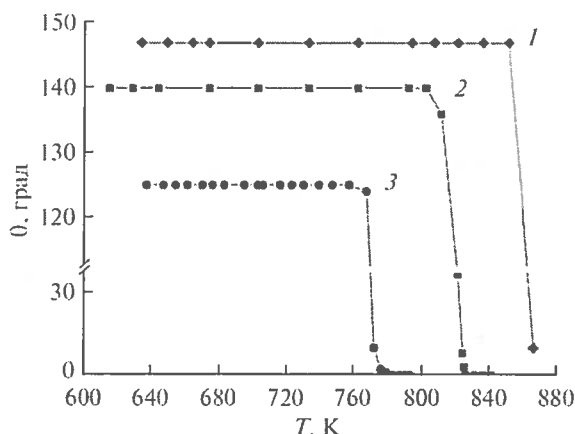


Рис. 1. Температурная зависимость углов смачивания оловом чистого алюминия (1) и алюминиевого сплава Al + 4 ат. % Li (2); 3 — смачивание подложки из сплава Al + 4 ат. % Li расплавом (Sn–Al)_{эвт}

Подобную жидко-твердую дисперсную среду можно создать искусственно путем введения в припой системы Sn–Al порошков тугоплавких металлов, например Ni, размером 20–100 мкм, которые бы смачивались расплавами системы Sn–Al. Один из таких припоев предложен нами в [35].

Припои по сравнению с известными обеспечивают более высокие прочностные свойства паяных соединений, но имеют низкую текучесть. Для решения данной проблемы необходимы надежные данные по поверхностным свойствам припоев в области малых концентраций Al. ПН системы Sn–Al впервые изучалось в работе [18]. Однако в области малых концентраций Al в Sn (охватывающей эвтектику системы) ПН изучено недостаточно. Добавки микро- и нанопорошков в расплавы на основе Sn благодаря размерным эффектам физико-химических свойств приводят к интенсификации массопереноса на межфазной границе твердое тело – расплавы, усилению эффектов смачивания, растворимости и т.д.

Актуальной проблемой является разработка припоев и систем металлизации пьезокерамики ЦТС [19].

Наибольшее применение при металлизации керамик нашло серебрение, основанное на вжигании покрытия толщиной 0.02–0.03 мм в пьезокерамику. Однако такое покрытие недостаточно устойчиво к термоциклическим нагрузкам, а также при высоких температурах вжигания теряются функциональные свойства керамики.

Поэтому ведется поиск других систем металлизации и припоев для пайки пьезокерамики ЦТС с более низкой температурой. В этом отношении могут быть интересны припои на основе систем Sn–Ag–Cu–Me (Me: Co, Ni, Zn, Zr, Ti) [36]. Но необходимы дополнительные исследования, и в первую очередь капиллярных свойств (политерм, изотерм ПН, углов смачивания).

В настоящее время для улучшения смачивания припоями подложек предпринимаются попытки изменять морфологию поверхности подложек [37].

В работе [37] показано, что предварительная обработка пленок фотонным отжигом (ультрафиолетовое излучение) в атмосфере аргона улучшает смачивание. При растекании расплавов олово–стронций по поверхности алюминиевых пленок на кремнии, предварительно обработанных фотонным отжигом в течение 4 сек, обнаружены пороги смачивания при температурах >850 К. Расплавы олово–барий и чистое олово смачивают пленки алюминия на кремнии только частично [45].

Используя данные по политермам угла смачивания, можно вычислить энергию адгезии (W_a) расплава к кремнию по формуле Дюпре [1–6, 37–42]. Так, например, при $T=550$ К оценки показывают, что энергия адгезии чистого олова к кремнию составляет $W_a=70.3$ мДж/м², что согласуется с теоретическими расчетами [45–47].

На рис. 2 представлены результаты экспериментов по исследованию смачивания пленок алюминия на кремнии. Видно, что чистое олово не смачивает подложку ни в одном из изученных случаев. С увеличением температуры углы смачивания уменьшаются. В опытах с неотожженной пленкой алюминия наблюдались самые большие углы смачивания, что, очевидно, связано с большой разупорядоченностью структуры поверхности, большей шероховатостью. Наименьшие углы смачивания были обнаружены на подложках, на которых пленки алюминия подвергались фотонному отжигу в течение трех секунд.

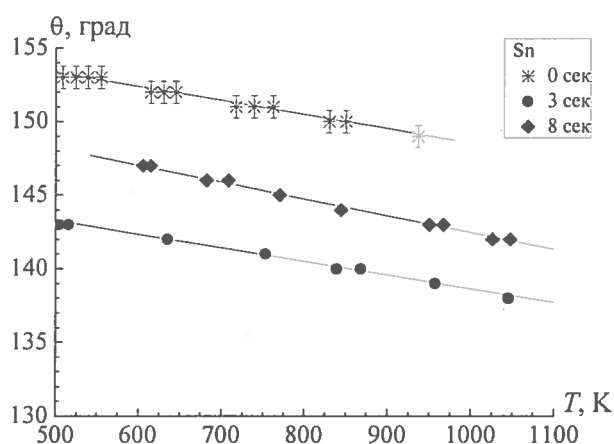


Рис. 2. Политермы угла смачивания пленок алюминия на кремнии чистым оловом в зависимости от продолжительности фотонного отжига

Связь краевого угла на шероховатой поверхности θ_{eff} с краевым углом на гладкой поверхности дает уравнение Венцеля – Дерягина. Если коэффициент шероховатости $k > 1$, то $|\cos(\theta_{\text{eff}})| > |\cos(\theta)|$. Таким образом, шероховатость поверхности улучшает смачивание: $\theta_{\text{eff}} < \theta$ при $\theta < \pi/2$ и ухудшает его при $\theta > \pi/2$. В нашем случае $\theta > \pi/2$, поэтому уменьшение шероховатости поверхности под действием фотонного отжига должно улучшать смачивание, что и наблюдается в опытах [48].

Полученные результаты можно объяснить тем, что при времени отжига 4 с на поверхности образцов происходит упорядочение структуры, пленка алюминия становится более гладкой [49]. А при высоких температурах на пленках алюминия разрушаются оксиды, что подтверждается резким падением углов смачивания. В случае расплава Sn-0.106 ат. % – Sr это происходит при температурах выше 850 K, а в случае расплава Sn-1.928 ат. % – Sr при $T > 865$ K.

На рис. 3 показаны политермы углов смачивания поверхностей подложек расплавами олово-стронций. Незначительное смачивание пленок алюминия на кремнии расплавами Sn-0,106 ат. % – Sr и Sn-1,928 ат. % – Sr было обнаружено при временах отжига $\tau = 0, 2, 6, 8$ и $\tau = 2, 6$ с соответственно. При продолжительности фотонного отжига пленок алюминия на кремнии 4 с углы смачивания наименьшие, более того, при температурах $T > 850$ K в случае Sn-0,106 ат. % – Sr и $T > 856$ K в случае Sn-1,928 ат. % – Sr происходит резкое падение угла смачивания (до 24° и 20° соответственно (показано стрелочками на рис. 3 А и 3 Б) [50].

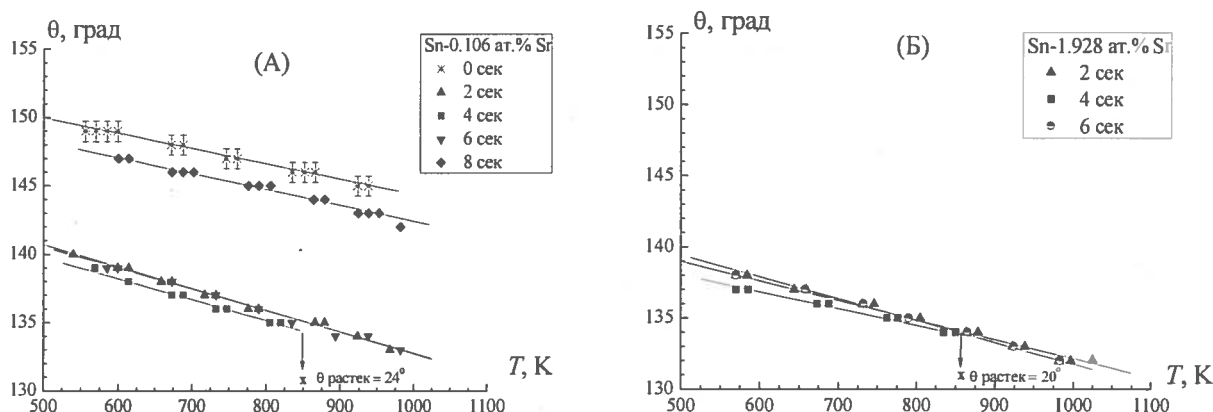


Рис. 3. Политермы углов смачивания пленок алюминия на кремнии расплавами олово-стронций в зависимости от продолжительности фотонного отжига подложек

Политермы углов смачивания пленок алюминия на кремнии расплавами олово-барий свидетельствуют о частичном взаимодействии между подложкой и расплавом (рис. 4).

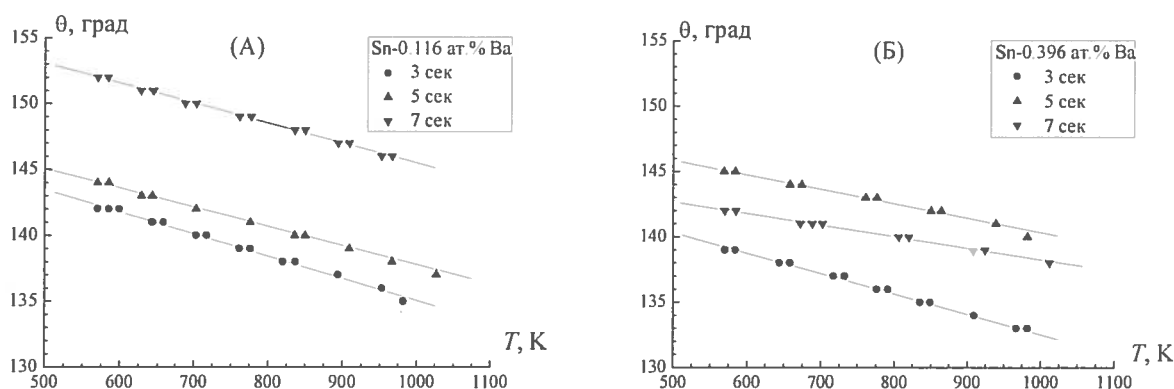


Рис. 4. Политермы углов смачивания пленок Al на Si расплавами Sn–Ba в зависимости от продолжительности фотонного отжига подложек

Наименьшие углы смачивания обнаружены при продолжительности отжига 3 с. Вероятнее всего, при этом времени фотонного отжига структура поверхности подложек упорядочивается, и пленка алюминия на кремнии становится более гладкой.

Сравнение рис. 4А и 4Б свидетельствует о том, что увеличение концентрации бария немного снижает угол смачивания.

Таким образом, установлено, что фотонный отжиг пленок алюминия на кремнии приводит к снижению угла смачивания их чистым оловом и расплавами Sn–Ba и Sn–Sr. Максимальное снижение углов смачивания достигается при времени отжига, соответствующем минимуму поверхностного сопротивления пленок, т.е. 3...4 с.

Интересно отметить, что при растекании капли по подложке с алюминиевой пленкой на кремнии возникают дендритные структуры [50], свидетельствующие, по-видимому, об образовании сложной эвтектики в системе олово–стронций–алюминий–кремний.

Микро- и нанопорошки могут использоваться при изготовлении пористых лент, которые, если их пропитать расплавами на основе олова, будут способствовать созданию новых бессвинцовых композиционных припоев [44].

Тонкие ультрадисперсные металлические пластины, пропитанные припоями, используются в качестве прокладок при дисперсионной (композиционной) сварке и пайке металлов с металлами, полупроводниками и керамикой [51–59].

Данных по политермам углов смачивания металлическими расплавами пористых металлов в литературе недостаточно.

Известные результаты исследований углов смачивания связаны с конструированием композиционных припоев, которые, как правило, содержали свинецсодержащий легкоплавкий компонент.

Следует отметить также, что в литературе отсутствуют данные по смачиванию пористого никеля и меди расплавами, содержащими добавки щелочных и щелочноземельных элементов. Наличие подобных добавок открывает путь к созданию новых композиционных катодов.

Нами изучены политермы углов смачивания пористого никеля (пористостью 30 %) и меди расплавами Sn–Ba и In–Na.

Установлено, что пористый никель смачивается расплавами Sn-0.152 ат. % – Ba и Sn-0.396 ат. % – Ba при температурах выше 475 °C, в то время как медь смачивается Sn-0.061 ат. % – Ba и Sn-0.396 ат. % – Ba расплавами уже при 275 °C.

Дополнительные пороги смачивания никеля и меди расплавами In-0.3 ат. % – Na и In-0.5 ат. % – Na обнаруживаются при 250 и 225 °C соответственно. Исследования морфологии образцов после кристаллизации показали наличие различных структур малых размеров, включая интерметаллические образования.

Во всех случаях в начальный момент расплавы не смачивают подложки, что объясняется, в первую очередь, высокой окисляемостью расплавов In–Na, Sn–Ba, оксидные пленки которых с повышением температуры разрушаются. Но, возможно, могло повлиять и то, что наличие газа в порах и высокая степень шероховатости подложек привели к режиму частичного смачивания Касси–Бакстера [38]. С ростом температуры и разрушением оксидных пленок расплавы вступают в более тесный контакт с шероховатой поверхностью, и реализуется механизм Венцеля [38]. По мере пропитки пористой подложки расплавами реализуется смачивание гетерофазной подложки, и угол смачивания принима-

ет вид [39]: $\cos\theta_n = (1-P)\cos\theta + P$, где P – пористость, θ – угол смачивания по формуле Дюпре [40]. Однако указанная формула справедлива в отсутствии химического взаимодействия расплавов с капиллярно-пористой подложкой.

При образовании интерметаллидов теоретическое описание смачивания пористых и гетерофазных систем пока отсутствует.

Библиография

1. Trifonova A., Wachtler M., Witnter M., Besenhard J.O. Sn–Sb and Sn–Bi Alloys as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries // *Ionics*. 2002. Vol. 2.
2. Katsnaki Suganuma, Kuen-Soo Kim. Sn–Zn Low Temperature Solder // *J. Mater. Sci: Mater Electron*. 2007. V. 18. P. 121–127.
3. Cheng-An Chang, Sinn-Wen Chen, Chen-Nan Chiu and Yu-Chih Huang. Primary Solidification Phases of the Sn–Rich Sn–Ag–Cu–Ni Quaternary System // *Journal of Electronic Materials*. 2005. Vol. 34, N 8. P. 1135–1142.
4. Iver E. Anderson Development of Sn–Ag–Cu and Sn–Ag–Cu–X Alloys for Pb-free Electronic Solder Applications // *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2007. Vol. 18. P. 55–76.
5. Bo Li, Yaowu Shi, Yongping Lei, Fu Guo, Zhidong Xia and Bin Zongl. Effect of Rare Earth Element Addition on the Microstructure of Sn–Ag–Cu Solder Joint // *Journal of Electronic Materials*. 2005. Vol. 34, N 3. P. 217–224.
6. Jenn-Ming Song, Chi-Feng Huang and Hsin-Yi Chuangl. Microstructural Characteristics and Vibration Fracture Properties of Sn–Ag–Cu–TM (TM 5 Co, Ni, and Zn) alloys // *Journal of Electronic Materials*. 2006. Vol. 35, N 12. P. 2154–2163.
7. Ahmed Sharif, and Y.C. Chan Comparative Study of Interfacial Reactions of Sn–Ag–Cu and Sn–Ag Solders on Cu Pads during Reflow Soldering // *Journal of Electronic Materials*, 2005, Vol. 34, No. 1, P. 46–52.
8. S.K. Kang, W.K. Choi, M.J. Yim, and D.Y. Shih Studies of the Mechanical and Electrical Properties of Lead-Free Solder Joints // *Journal of Electronic Materials*, Special Issue Paper. 2002. Vol. 31, N 11. P. 1292–1303.
9. Li J.G., Chatain D., Coudurier L., Eustathopoulos N. Wettability of Sapphire by Sn–Al Alloys // *J. of Aterials Science Letters*. 1988. Vol. 7. P. 961–963.
10. Naidich Yu.V., Taranets N.Yu. Wettability of Aluminium Nitride By Tin-Aluminium Melts // *J. of Mater. Sci*. 1998. Vol. 33. P. 3993–3997.
11. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
12. Mozer Z., Gasior W. and Pstrus J. Surface Tension of Liquid Ag–Sn Alloys: Experiment Versus Modeling // *J. Phase Equilib*. 2001. Vol. 22(3). P. 254–258.
13. Mozer Z., Gasior W. and Debski A. Database on Pb-free Soldering Materials, Surface Tension and Density, Experiment vs modeling // *Data Sci. J*. 2005. Vol. 4. P. 195–208.
14. Liu X.J., Inohana Y., Ohnuma I., Kainuma R. Ishida K., Mozer Z., Gasior W. and Pstrus J. Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of The Phase Equilibria and Surface Tension of Ag–Sn–In System // *J. Electron. Mater*. 2002. Vol. 31. P. 1139–1151.
15. Gasior W., Moser Z., Pstrus J. Surface Tension, Density and Molar Volume of Liquid Sb–Sn Alloys: Experiment Versus Modeling // *J. of Phase Equilibria*. 2003. Vol. 24, № 6. P. 504–510.
16. Ниженко В.И., Смирнов Ю.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения двойных расплавов Ni–Sn // *Металлы*. 1994. № 1. С. 29–32.
17. Ниженко В.И., Смирнов Ю.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения двойных расплавов Si–Sn // *ЖТФ*. 1994. Т. 68, № 4. С. 752–754.
18. Ниженко В.И., Смирнов Д.И. Температурная зависимость плотности и поверхностного натяжения расплавов системы Al–Sn // *Расплавы*. 1996. № 1. С. 3–8.
19. Ахкубеков А.А., Понежев М.Х., Созаев В.А. Исследование паянных соединений керамических плат с алюминийевыми основаниями // *Фундаментальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения: тр. Международной научно-практ. конференции (Пьезотехника-99)*. Ростов-на-Дону. 1999. Т. 1. С. 20–25.
20. Арсамиков У.В., Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.С. Поверхностное натяжение и плотность расплавов олово-галлий // *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1990. № 23. С. 10–13.
21. Ohnuma I., Ishida K., Mozer Z., Gasior W., Bukat K., Pasturz J., Kiesel R. and Sitek J. Pb-free solders: Part II // *Journal of Phase Equilibria and Difusion*. 2006. Vol. 27, N 3. P. 245–254.

22. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. М.: Физматлит, 2007. 278 с.
23. Метелкин И.И., Скальская В.П., Чепюк Л.И., Череди́на Л.Ф. Исследование спаев керамических плат с металлическими основаниями // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1985. Вып. 6. С. 367.
24. Цыкин А.В., Отмахова Н.Г., Калининкова В.Б. Исследование термоцикlostойкости паяных соединений поликоровой платы с основанием из алюминиевого сплава // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1984. Вып. 7. С. 367.
25. Смирнов Г.Н. Прогрессивные способы пайки алюминия. М.: Металлургия, 1981. 240 с.
26. Никитинский А.М. Пайка алюминия и его сплавов. М.: Машиностроение, 1983. 190 с.
27. А.С. СССР. № 1299029. Кл. В23 К 35/26 от 27. 05. 85. Припой для пайки алюминия и его сплавов / Г.И. Тимофеев, С.Г. Греков.
28. Bremat S. A. Alliage ef son application a la brasure de l'alum. (сплав и его применение для пайки алюминия). Заявка 2492410. Франция. Заявл. 16.10.80. N8022203. Оpubл. 23. 04. 82. МКИ C22 18/00. В23K1/19.
29. А.С. СССР, N1077158. Кл. В23 К 35/26 от 19. 04. 82. Припой для пайки алюминия и его сплавов / А.М. Никитинский, С.Г. Греков, М.А. Чернов, В.В. Зайцев, М.А. Краснопевцева
30. Патент США N4106930. Кл. В23 K35/12. Оpubл. 15.08.78.
31. Патент Великобритании N907734. Кл. В23 K35/26, 1962.
32. А.С. СССР. № 1792023. Кл. В 23Л1/00. Способ пайки алюминия и его сплавов / Ахкубеков А.А., Мельников С.В., Созаев В.А., Савинцев П.А., Шидов Х.Т., Шухостанов А.К.
33. Бочвар А.А., Новиков И.И. О твердо-жидком состоянии сплавов разного состава в период их кристаллизации // Изв АН СССР. ОТН. 1952. № 2. С. 217–224.
34. Морохов И.Д., Чижик С.П., Пушкин В.А. и др. Дисперсионные методы соединения материалов. М.: Электроника, 1977. 142 с.
35. Патент СССР. № 1274907. В23 К 35/26. Оpubл. 07.11.92. Бюл. № 41. Припой для лужения и пайки алюминия и его сплавов / В.А. Созаев, Х.Т. Шидов, А.К. Шухостанов.
36. Liu X.J., Kinaka M., Takaku Y., Ohnuma I., Kainuma R. and Ishida K. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of Phase Equilibria in the Sn–Au–Ni System // Journal of ELECTRONIC MATERIALS. 2005. Vol. 34, N 5. P. 670–679.
37. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Созаев В.А. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия. М.: Физматлит, 2016. 208 с.
38. Дмитриев А.С. Введение в нанотеплофизику. М.: БИНОМ, 2015. 790 с.
39. Зимон А.Д. Адгезия и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.
40. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз. М.: Металлургия, 1978. 176 с.
41. Иващенко Ю.Н., Евдошук Л.В. О вычислении контактного угла по размерам лежащей капли // Адгезия расплавов. Киев: Наукова Думка, 1974. С. 84.
42. Лесев В.Н., Созаев В.А. Исследование статичеки и динамики малых капель. Изд-во Lambert Academic Publishing (Германия), 2011. 128 с.
43. Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Прохоренко А.Д., Понежев М.Х., Созаев В.А. Политермы углов смачивания алюминия и алюминий литиевого сплава расплавами на основе олова // Поверхность. 2014. № 4. С. 60–63.
44. Кашежев А.З., Кутуев Р.А., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А., Шерметов А.Х. Политермы углов смачивания расплавами олово–барий и индий–натрий пористого никеля // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвузовский сборник научных трудов. Тверь: ТвГУ, 2014. Вып. 6. С. 149–154.
45. Далакова Н.В., Елекоева К.М., Кашежев А.З., Понежев М.Х., Созаев В.А. Температурная зависимость углов смачивания кремния расплавами олово–барий // Известия РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75, № 8. С. 1150–1152.
46. Варченя С.А., Упит Г.П. Прочностные и энергетические характеристики адгезии конденсатов металлов к кремнию и кварцу. Препринт института физики АН ЛатвССР. Саласпилс, 1981. 36 с.
47. Козырев Е.Н., Обухова О.Э., Созаев В.А. Адгезия в системе металл-полупроводник. Владикавказ: СКГМИ, 2004. 32 с.
48. Патент РФ на изобретение № 2477206. Оpubл. в Бюлл. Изобр. № 7 от 10.03.2013. Припой для лужения пленки алюминия на кремнии / М.Х. Понежев, А.З. Кашежев, А.Р. Манукянц, К.М. Елекоева, А.Д. Прохоренко, В.А. Созаев.

49. Патент РФ на изобретение № 2477204. Оpubл. в Бюлл. Изобр. № 7 от 10.03.2013. Способ сглаживания поверхности пленок алюминия на кремниевой подложке / М.Х. Понежев, А.З. Кашежев, А.Р. Манукянц, К.М. Елекоева, В.А. Созаев.
50. Елекоева К.М., Кашежев А.З., Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Прохоренко А.Д., Созаев В.А. Политермы углов смачивания расплавами олово-стронций алюминиевых пленок на кремнии до и после фотонного отжига // Известия РАН. Серия физическая. 2014. Т. 78, № 4. С. 512–514.
51. Морохов И.Д., Чижик С.П., Пушков В.А., Хоконов Х.Б., Григорьева Л.К. Дисперсионные методы соединения материалов. М.: Электроника, 1977. Вып. 3. 142 с.
52. Чижик С.П., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н. К исследованию кинетики физико-химических процессов при пайке через пористые среды // Металлы. 1984. № 3. С. 181–185.
53. Найдич О.В. Способ спаивания деталей из оптического кварцевого стекла с деталями из меди. А. с. 219770 СССР // Б.И. 1968. № 19.
54. Гусев О.В., Чистяков О.Д., Яковлев Г.А. Бесфлюсовая композиционная пайка кремния с металлами // Электронная промышленность. 1980. Вып. 5. С. 20–25.
55. Яковлев Г.А. Исследования физико-механических свойств припоев свинец–никелевая губка и паяных ими соединений // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1978. Вып. 8. С. 84–89.
56. Яковлев Г.А., Яковлев В.Г. Применение композиционных припоев Pb–Ni для сборки мощных полупроводниковых приборов // Электронная техника. Сер. Полупроводниковые приборы. 1979. Вып. 1(127). С. 80–88.
57. Гусев О.В., Яковлев Г.А., Чистяков Ю.Д. Физико-химические аспекты, технология и перспективы применения композиционной пайки полупроводников и металлов припоями на основе свинца // Адгезия расплавов и пайка материалов. Киев: Наукова Думка. 1982. № 9. С. 64–77.
58. Патент № 2236331. В23К 1/00. Оpubл. 20.09.2004. БИ № 26. Способ композиционной пайки / А.А. Ахкубеков, В.З. Канчукоев, М.Х. Понежев, В.А. Созаев, М.Л. Унежев.
59. Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Кашежев А.З., Понежев М.Х., Созаев В.А. Капиллярные свойства бессвинцовых припоев для электроники // Вестник КБГУ. Серия Физические науки. 2007. № 11. С. 31–37.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЫ Al-Si

Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., *Лосанов Х.Х., Канаметов А.А.

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

*losanovh@mail.ru

Объектом для исследования был выбран контакт алюминия с кремнием, который часто используется для получения омического контакта и барьера Шоттки.

Образцы облучались на рентгеновской установке Спектроскан Макс GV в режиме рентгенофлуоресцентного анализа по алюминию при токе электронного луча в рентгеновской трубке равном 4 мА. Время облучения образцов составляло 1–11 мин чистого времени (суммарное время облучения), 2–22 мин.

Ключевые слова: кремневые пластинки, рентгеновская установка, барьер Шоттки, рентгеновское излучение.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF LOW-ENERGY X-RAY IRRADIATION ON THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF THE INTER-PHASE BORDER OF Al-Si

Kalmykov Sh.A., Karov B.G., Losanov Kh.Kh., Kanametov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

The object for the study was chosen to contact aluminum with silicon, which is often used to obtain ohmic contact and a Schottky barrier.

The samples were irradiated on an X-ray installation of Spectroscan Max GV in the X-ray fluorescence analysis in aluminum mode with an electron beam current in an X-ray tube equal to 4 mA. The time of irradiation of the samples was: 1–11 min. Of net time (total irradiation time), 2–22 min.

Key words: flint plates, X-ray installation, Schottky barrier, X-ray radiation.

Введение

В электронике широко используются контакты полупроводника с металлом для формирования внешних выводов полупроводниковых приборов (невыпрямляющие контакты) и создание барьеров Шоттки (выпрямляющие контакты), которые лежат в основе быстродействующих диодов и транзисторов. Тип контакта металл–полупроводник и высота барьера зависят от соотношения работ выхода электрона из металла и полупроводника, типа проводимости полупроводника и концентрации примесей в нем.

В процессе изготовления и эксплуатации полупроводниковые приборы и ИМС подвергаются действию излучений различного типа: рентгеновского, гамма-излучения, потоков протонов, электронов, нейтронов, α -частиц, ионов. Источниками интенсивной радиации являются радиоактивные материалы, ядерные реакторы, протоны и электроны в радиационных полях Земли, солнечное и галактическое космическое излучения.

Повышение устойчивости полупроводниковых приборов к дестабилизирующему воздействию радиации – одна из актуальных проблем современной микро- и нанoeлектроники. Явление деградации могут интенсивно протекать при воздействии на полупроводниковые структуры излучения как с надпороговыми, так и с допороговыми значениями энергии. Но влияние допороговых энергий меньше исследовано, чем случай, связанный с влиянием надпороговых энергий [1].

Влияние высокоэнергетических электромагнитных излучений на свойства полупроводниковых материалов и приборов изучается с целью выяснения причин отказов полупроводниковых приборов, работающих в зоне радиации [2–5]. В результате таких исследований изучены основные закономерности деградаций полупроводниковых приборов, обусловленной радиационными повреждениями кристаллической решетки, накопление которых приводит к усилению рекомбинации и рассеяния носителей заряда.

В работах [1, 6–8] показано, что облучение низкоэнергетическим рентгеновским излучением существенно изменяет механические и электрофизические свойства кристаллов кремния.

В работе [9] установлено влияние низкоэнергетического рентгеновского излучения на оптические и электрические свойства ионно-имплантированного слоя кремния, а в [10] – изменение профиля распределения ионно-имплантированных атомов фосфора в кремнии.

Исходя из результатов этих работ, можно предположить, что облучение низкоэнергетическим рентгеновским излучением существенно повлияет на характеристики приборных структур.

Работы, посвященные исследованию влияния облучения низкоэнергетическим рентгеновским излучением (< 10 эВ) на электрофизические свойства приборных структур, практически отсутствуют. Поэтому исследования в данной области являются актуальными.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования был выбран контакт алюминия с кремнием, который часто используется для получения омического контакта и барьера Шоттки [11].

Образцы для исследования получали напылением пленки Al диаметром 6 мм и толщиной около 1 мкм методом термического испарения на кремниевые пластинки типа КЭФ-5 размерами 8x8x0,38 мм³.

Кремниевые пластинки перед непосредственным помещением в вакуумную камеру очищались от механических загрязнений путем протирания мягкой щеткой в дистиллированной воде, а для обезжиривания промывались в медицинском спирте. Затем для удаления естественного окисла пластинки погружались на 10 с в 10 % водный раствор плавиковой кислоты, после чего окончательно отмывались в бидистиллированной воде.

После прекращения процесса напыления образцы выдерживались в вакууме еще 30 мин для их остывания.

Образцы облучались на рентгеновской установке Спектроскан Макс GV в режиме рентгенофлуоресцентного анализа по алюминию при токе электронного луча в рентгеновской трубке равном 4 мА. Время облучения образцов составляло: 1–11 мин чистого времени (суммарное время облучения), 2–22 мин. В принципе здесь можно говорить о дозе облучения вместо времени облучения.

Длине волны излучения $\lambda = 1,5405$ Å рентгеновской трубки установки соответствует энергия кванта 8 кэВ.

Экспериментальные результаты

Графики вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов до и после облучения представлены на рис. 1, 2.

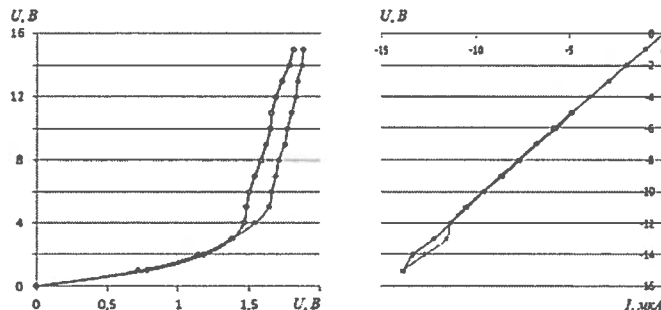


Рис. 1. Вольтамперная характеристика контакта Al-Si: ○ – до облучения; ● – после облучения рентгеновским излучением в течение 11 мин. Параметры РФА: $E_e=40$ кэВ, $I_e=4$ мА

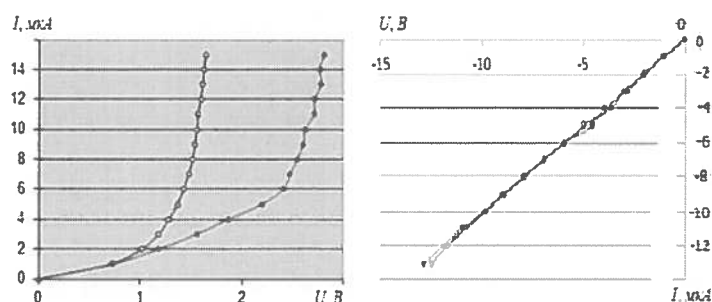


Рис. 2. Вольтамперная характеристика контакта Al-Si: ○ – до облучения; ● – после облучения рентгеновским излучением в течение 22 мин

Как видно из рис. 1 и 2, ВАХ контактов кремния с алюминием до и после облучения имеют одинаковую форму. При малых напряжениях (примерно до 1,4 В) ток с увеличением прямого напряжения растет по экспоненциальному закону, а при больших – по линейному. Это свидетельствует о наличии в контактах образцов Al-Si барьера Шоттки.

Как следует из экспериментальных данных, низкоэнергетическое рентгеновское облучение заметно влияет на ход ВАХ контакта Al–Si в пропускном направлении. При изменении направления поля ВАХ образцов до и после облучения имеют линейный вид и практически совпадают.

На участке действия потенциального барьера ВАХ образцов после облучения смещается вправо по оси напряжения, т.е. облучение приводит к увеличению контактной разности потенциалов (КРП), а следовательно, к заметному изменению структуры области пространственного заряда полупроводника.

На линейных участках прямой ВАХ, обусловленной базой диода Шоттки, влияние дозы облучения более существенно. Наблюдается смещение этого участка ВАХ вправо на 0,15 В после облучения в течение 11 мин. Дифференциальные сопротивления базы образцов до и после облучения в течение 11 мин мало отличаются друг от друга и составляют примерно 30 кОм, а при облучении в течение 22 мин оно возрастает до 40 кОм. Увеличение времени облучения приводит к заметному смещению прямолинейного участка ВАХ вправо (примерно на 1,07 В). Таким образом, облучение рентгеновским излучением образца вызывает увеличение сопротивления базы.

Сдвиг ВАХ вправо по оси напряжения означает увеличение толщины барьерной области, т.е. области пространственного заряда контакта Al–Si. Таким образом, облучение низкоэнергетическим рентгеновским излучением большой дозой вызывает увеличение сопротивления базы и КРП контакта Al–Si.

Известно, что низкоэнергетическое рентгеновское излучение генерирует точечные дефекты в материалах по допороговому механизму [1, 6, 7]. По-видимому, наблюдаемое увеличение сопротивления и КРП при рентгеновском облучении можно объяснить образованием дефектов в барьерных и базовых областях системы Al–Si. Дефекты представляют собой центры рассеяния, увеличивающие сопротивление образца и изменяющие зарядовое состояние барьерной области.

Измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) образцов до и после облучения тоже показали заметное влияние рентгеновского излучения на эту характеристику.

Заключение

Рентгеновское облучение оказывает существенное влияние на ход ВАХ и ВФХ системы Al–Si, которое обусловлено образованием дефектов в приконтактной области полупроводника.

Влияние рентгеновского излучения на электрофизические свойства контакта Al–Si тем больше, чем больше доза облучения.

Библиография

1. Стебленко Л.П., Науменко С.Н., Курилюк А.Н. и др. Особенности стимулированного низкоэнергетическим рентгеновским излучением изменения микротвердости кристаллов кремния // Поверхность. 2015. № 9. С. 100–104.
2. Вавилов В.С., Кекиледзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники. М.: Наука, 1988. 190 с.
3. Борковская О.Ю., Дмитрук Н.Л., Конакова Р.В., Литовченко В.Г., Тхорик Ю.А., Шаховцов В.И. Эффекты радиационного упорядочения в слоистых структурах на основе соединений AlB5: препринт № 6 Института физики АН УССР. Киев, 1986. 68 с.
4. Вавилов В.С., Горин Б.М., Данилин Н.С. и др. Радиационные методы в твердотельной электронике. М.: Радио и связь, 1990. 180 с.
5. Вавилов В.С., Кив А.Е., Ниязов О.Р. Механизмы образования и миграции дефектов в полупроводниках. М.: Наука, 1981. 368 с.
6. Зайковская М.А., Тахиров К.Р., Юнусов М.С. Радиационные эффекты в кремнии при рентгеновском облучении // ФТП. 1976. Т. 10. Вып. 1. С. 37–40.
7. Мирончук Г.Л., Давидюк Г.Е., Божко В.В., Кажукаускас В. Особенности подпорогового дефектообразования в монокристаллах CdS и CdSe: Si при рентгеновском облучении // ФТП. 2010. Т. 44. Вып. 5. С. 694–698.
8. Стебленко Л.П., Подолян А.А., Надточий А.В., Курилюк А.Н. и др. Влияние низкоэнергетического рентгеновского излучения на электрофизические свойства кристаллов кремния n- и p-типов проводимости // Поверхность. 2016. № 6. С. 108–112.
9. Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х. Исследование влияния рентгеновского излучения на оптические и электрические свойства ионно-имплантированного слоя кремния // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы VIII Международной научно-технической конференции. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016. 442 с.
10. Калмыков Ш.А. Исследование распределения примеси в ионно-имплантированном слое полупроводника методами рентгенофлуоресцентного анализа и эллипсометрии // Поверхность. 2017. № 3. С. 95–99.
11. Зи С. Физика полупроводниковых приборов / пер. с англ.: S.M. Sze. Physics of Semiconductor Devices (N. Y., Wiley, 1981). М.: Мир, 1984.

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО СВИНЦА С МОНОКРИСТАЛЛОМ КВАРЦА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ

Кармоков А.М., *Дышекова А.Х., Канаметов А.А.

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

*aminatdh@mail.ru

Исследована зависимость краевого угла смачивания монокристалла кварца расплавом свинца в интервале температур 350–710 °С. Установлено скачкообразное изменение краевого угла смачивания свинцом подложки кварца в точке фазового перехода. Изменение ретикулярной плотности кварца при фазовом переходе приводит к значительному изменению межфазного натяжения и работы адгезии между жидким свинцом и кварцем. С учетом значения межфазного натяжения произведена оценка поверхностного натяжения β -фазы кварца.

Ключевые слова: фазовый переход, межфазное натяжение, термодинамическое равновесие, кварц, краевой угол смачивания, свинец, адгезия.

INTERPHASE INTERACTION OF LIQUID LEAD WITH QUARTZ MONOCRYSTAL AT THE PHASE TRANSITION

Karmokov A.M., Dyshekova A.Kh., Kanametov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

Contact angle dependence of quartz single crystal on the lead melt in the range of 350–710 °C has been studied. An abrupt change in the contact angle of the lead wetting of the quartz substrate at the phase transition point has been detected. The change in the reticular density of quartz during the phase transition leads to a significant change in the interfacial tension and the work of adhesion between liquid lead and quartz. Taking into account the interfacial tension, the β phase of quartz has been estimated.

Key words: phase transition, interfacial tension, thermodynamic equilibrium, quartz, edge angle, lead, adhesion.

Введение

Краевой угол смачивания поверхности твердых фаз жидкостью определяет силы межмолекулярного взаимодействия контактируемых фаз и характер межфазного натяжения. Если одна из фаз, в частности твердая подложка, имеет фазовый переход первого рода, то это энергетическое изменение вещества должно отразиться на значениях краевого угла смачивания, межфазного натяжения и работы адгезии между взаимодействующими фазами [1, 2]. В [3] проведено исследование влияния фазового перехода кварцевой подложки на краевой угол смачивания ее свинцом. Однако при построении температурной зависимости межфазного натяжения и работы адгезии не было учтено изменение поверхностного натяжения кварца при температуре фазового перехода.

В настоящей работе проведен анализ существующих данных о межфазном натяжении кварца при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$, и с учетом этого построены уточненные температурные зависимости межфазного натяжения и работы адгезии на границе раздела монокристалла кварца с жидким свинцом.

Методика эксперимента. Исследование проводилось одним из классических методов исследования межмолекулярного взаимодействия твердой подложки с жидким веществом – методом лежащей капли [4–6]. Методика и установка для измерения краевого угла смачивания по методу лежащей капли в вакууме подробно описаны в работе [3]. В процессе исследования подложка нагревалась до температуры плавления свинца (327 °С), после чего вся система изотермически выдерживалась до термодинамического равновесия при данной температуре (~ 30 минут). Последующие периодические повышения температуры системы на 5–10 градусов также сопровождалось температурной выдержкой в течение 30 минут для достижения термодинамического равновесия. Профиль капли на подложке фотографировали по мере ступенчатого повышения температуры. Результаты измерения обрабатывались методом наименьших квадратов, и ошибка измерения составляла не более 2 %.

Для исследования межфазных характеристик в качестве подложек использовались образцы монокристаллического кварца, который имеет семь модификаций в твердом состоянии [7]. Однако в изучаемом температурном интервале наибольшее значение изменения энтальпии имеет фазовый переход при температуре 573 °С. Поэтому для исследования влияния фазового перехода подложки на краевой угол смачивания выбран температурный интервал 330–710 °С. В экспериментах использованы кварцевые подложки, применяемые в радиотехнике в качестве высокочастотных резонаторов РК–170.

Подложка кварца перед экспериментом подвергалась травлению в смеси азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 в течение ~2 минут, после чего несколько раз промывалась в деионизованной воде и высушивалась. Свинец, использованный в экспериментах, относился к классу чистых материалов (99,99 %).

Результаты исследования. Измерения краевого угла смачивания монокристалла кварца расплавом свинца проводили при температурах от 330 до 710 °С в среде аргона при давлении ~ 1 кПа, что выше упругости паров исследуемых материалов. Измерения краевого угла проводились через каждые 5–10 градусов. Результаты измерений представлены на рис. 1.

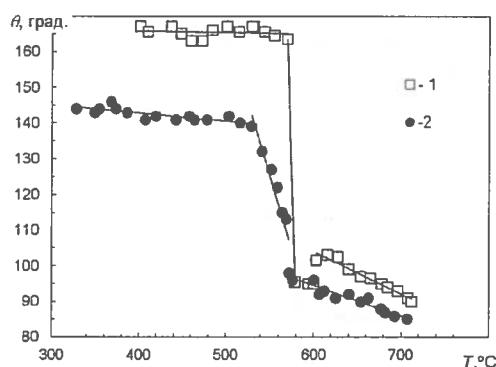


Рис. 1. Температурная зависимость краевого угла θ смачивания свинцом кварцевой подложки: 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев

Для выявления особенностей влияния фазового перехода на краевой угол смачивания измерения проводили при двух последовательных нагревах одного и того же образца кварца. Из рисунка видно, что значения краевого угла смачивания, полученные при первом нагреве, испытывают скачкообразное снижение при температуре 570–580 °С, что соответствует температуре фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ кварца.

Скачок краевого угла смачивания свинца при фазовом переходе подложки составляет ~ 70 градусов. Повторное измерение краевого угла смачивания на той же подложке (см. рис. 1) показывает снижение первоначального значения краевого угла смачивания на ~ 20–25 °С. Поскольку при температурах, близких к области скачка краевого угла смачивания, поверхностное натяжение свинца изменяется линейно, то можно предположить, что резкое изменение межфазного натяжения происходит из-за скачка значения поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе подложки. Кроме этого, при повторном нагреве скачок оказывается размытым и происходит в области 530–575 °С.

Используя полученные экспериментальные данные температурной зависимости краевого угла смачивания, рассчитаны межфазное натяжение и работа адгезии в исследованной системе. При этом учитывалась температурная зависимость поверхностного натяжения свинца. Имеющиеся в литературе значения температурной зависимости поверхностного натяжения свинца различаются. В наших расчетах использовались результаты [8], полученные методом лежащей капли в интервале температур 600–1373 К в среде сверхчистого аргона и водорода. В данной работе получена политерма поверхностного натяжения свинца в виде $\sigma = 500 - 0,128 (T - T_{пл})$.

В расчетах межфазного натяжения и работы адгезии использованы имеющиеся в литературе данные по поверхностному натяжению монокристалла кварца [9–11]. Однако эти данные сильно различаются, что связано, по видимому, с различием расчетных и экспериментальных методов. Для расчета нами выбрано значение поверхностного натяжения α -фазы кварца равной $\sigma = 920$ мДж/м². Это значение, на наш взгляд, является наиболее близким к реальному и среднему значению, представленным другими авторами. В литературе отсутствуют данные по поверхностному натяжению β -фазы кварца, поэтому в расчетах использованы значения межфазного натяжения, полученные расчетным методом с использованием теории зародышеобразования Тернбулла по формуле [12]:

$$\ln \langle r \rangle = B + C \sigma_{\alpha \rightarrow \beta}^3 / \Delta T^2,$$

где r – радиус зародыша новой фазы, B – число атомов в элементарной ячейке с оборванными связями, $C = R \times 4\pi r^3/3$, $\sigma_{\alpha \rightarrow \beta}$ – межфазное натяжение на границе α - и β -фаз при фазовом переходе, $\Delta T = (T_0 - T)$, T_0 – температура фазового перехода, T – текущая температура эксперимента, R – скорость роста зародыша новой фазы, а также экспериментальных данных, представленных в той же работе по результатам дифференциально-термического анализа (ДТА). По этим данным значения межфазного натяжения на границе α - и β -фаз кварца при фазовом переходе составляют 1,3 (по расчету) и 1 (по ДТА) мДж/м². Также использованы значения межфазного натяжения из работ [10, 11]. С использованием этих данных проведена оценка поверхностного натяжения β -фазы кварца: 590 мДж/м² по данным [13] и 68 мДж/м² при температуре 1200°C по данным [14].

На основании этих данных по поверхностному натяжению свинца и кварца с помощью уравнения Юнга рассчитано межфазное натяжение исследованной системы. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы кварц – свинец представлена на рис. 2. Значения межфазного натяжения, полученные в [13] и [14], сильно различаются, поэтому на рис. 2 ход кривых 3 и 4 выше температуры фазового перехода также сильно различаются.

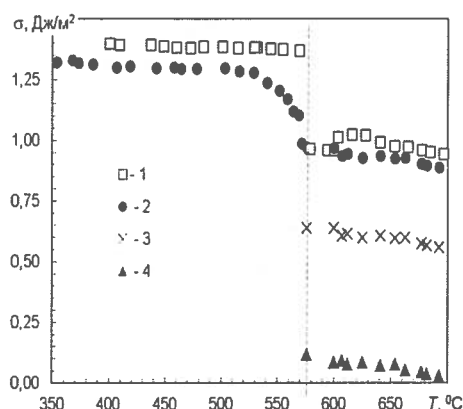


Рис. 2. Температурная зависимость межфазного поверхностного натяжения системы SiO₂–Pb: 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев (1 и 2 результаты авторов); 3 – [13]; 4 – [14]

Как видно из рисунка, межфазное натяжение также меняется скачком при температуре фазового перехода. Этот скачок составляет 330 мДж/м², то есть при фазовом переходе межфазное натяжение уменьшается на 42 % (кривая 1). С учетом изменения поверхностного натяжения кварца при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ уменьшение межфазного натяжения составляет 750 (кривая 3) и 1250 (кривая 4) мДж/м².

На основании полученных данных краевого угла смачивания и поверхностного натяжения свинца $\sigma_{\text{ж}}$ по уравнению Дюпре оценена работа адгезии W_a свинца к поверхности кварца (рис. 3, кривые 1, 2) по выражению:

$$W_a = \sigma_{\text{ж}}(1 + \cos \theta), \quad (1)$$

где $\sigma_{\text{ж}}$ – поверхностное натяжение свинца.

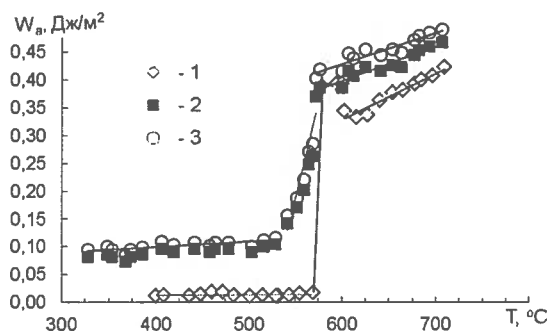


Рис. 3. Температурная зависимость работы адгезии свинца к кварцу: 1 – первый нагрев; 2 – второй нагрев; 3 – с учетом поверхностных натяжений контактируемых фаз и межфазного натяжения между ними

Как видно из рисунка, значения работы адгезии на межфазной границе свинец – кварц для первого и второго нагревов отличаются примерно в 4 раза. Значения работы адгезии рассчитаны и по уравнению $W_a = \sigma_T + \sigma_{\text{ж}} - \sigma_{\text{ТЖ}}$ (2), где $\sigma_T, \sigma_{\text{ж}}, \sigma_{\text{ТЖ}}$ – поверхностные натяжения твердой, жидкой и межфазных областей соответственно (рис. 3, кривая 3). В низкотемпературной области значения работы адгезии, рассчитанные по формулам (1) и (2), практически совпадают. Выше температуры фазового перехода наблюдается небольшое различие, связанное с поправкой на коэффициент поверхностного натяжения β -фазы кварца.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты температурной зависимости краевого угла смачивания свинцом поверхности кварца при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ показывают значительный скачок краевого угла в области фазового перехода. При этом краевой угол смачивания жидким свинцом поверхности кварца становится меньше 90 градусов. Изменение ретикулярной плотности, сопровождающееся преобразованием связей поверхности кварца при фазовом переходе, также приводит к значительному изменению межфазного натяжения и работы адгезии между жидким свинцом и кварцем.

Библиография

1. Страумал Б.Б. Фазовые переходы на границах зерен. Жидкофазное и твердофазное смачивание, предсмачивание, предплавление: учебное пособие. М.: МИСиС, 2004. 80 с.
2. ЖЕН П.Ж. Смачивание: статика и динамика // Успехи физических наук. 1987. Т. 151. Вып. 4. С. 619–681.
3. Дышекова А.Х., Кармоков А.М. Влияние фазового перехода монокристалла кварца на краевой угол смачивания свинцом // Письма в журнал технической физики. 2011. Т. 37, Вып. 21.
4. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензометрия. СПб.: Химия, 1904. С. 400.
5. Быховский А.И. Растекание. Киев: Наукова думка, 1983. 191 с.
6. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия, 1976. 231 с.
7. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.
8. Kasama A., Jida J., Morita Z. // J. Inst. Metal. 1976. Vol. 40, N 10. P. 1030–1038.
9. Алексеев А.Д., Гладкая Е.В., Рева В.Н., Чистоклетов В.И. Эффективная поверхностная энергия горных пород // Физико-химические основы горного производства. 2001. № 4.
10. Кандырин Л.Б. Принципы создания полимерных материалов с заданными свойствами: конспект лекций для студентов V курса. Ч. 1. М., 2007.
11. Авдохин В.М. Обогащение углей. Т. 1. М.: Горная Книга, 2012. 424 с.
12. Das A.R. Interfacial Energies in Crystal Structure. Transformations // Journal of Materials Science 5. 1970. P. 268–270.
13. Юзевич В.Н., Коман Б.П. Особенности температурных зависимостей энергетических параметров межфазного взаимодействия в системах кристаллический кварц – Pb и (NaCl, KCl) – Pb // Физика твердого тела. 2014. Т. 56, № 3. С. 583–588.
14. Канунникова О.М. Методика анализа строения тонких силикатных пленок // Исследовано в России: электронный научный журнал. 2006. С. 225.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА СВИНЦА

*Калмыков Р.М., Кармоков А.М.

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

*kalmykov.rustam@yandex.ru

Предложен способ получения поликристаллических полупроводниковых материалов на основе теллурида свинца, который позволяет получать образцы для исследования термоэлектрических свойств. В отличие от существующих способов, сплавы можно приготовить при атмосферных условиях и равномерном распределении компонентов.

Ключевые слова: теллурид свинца, термоэлектрический материал, селенид кадмия, акустические волны, кристаллическая решетка, рентгенофазовый анализ, параметры решетки.

METHODICAL FEATURES OF SYNTHESIS OF SEMICONDUCTOR ALLOYS BASED ON LEAD TELLURIDE

Kalmykov R.M., Karmokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University

The method for producing polycrystalline semiconductor materials based on the lead telluride which allows obtaining samples for the study of thermoelectric properties is proposed. Unlike the existing methods, alloys can be prepared under atmospheric conditions and uniform distribution of components.

Key words: lead telluride, thermoelectric material, cadmium selenide, acoustic waves, crystal cell, X-ray phase analysis, lattice parameter.

Для преобразования электромагнитных излучений видимой и особенно инфракрасного (ИК) диапазона длин волн и создания устройств для их регистрации широко применяются полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$, в частности $PbTe$ [1]. Они применяются при создании термоэлектродвигателей для преобразования тепловой энергии в электрическую и приемников инфракрасного излучения вплоть до терагерцовых длин волн. Термоэлектрические характеристики таких материалов существенным образом зависят от способа приготовления исследуемых образцов.

В связи с этим в настоящей работе рассматриваются методические особенности и способ получения сплавов на основе $PbTe$, в частности с примесями $CdSe$ при акустическом воздействии на расплав.

Особенности фазовой диаграммы теллурида свинца (рис. 1) затрудняют получение кристаллов, близких по составу к стехиометрии [2]. На рис. 1 представлена фазовая диаграмма состояния системы свинец–теллур.

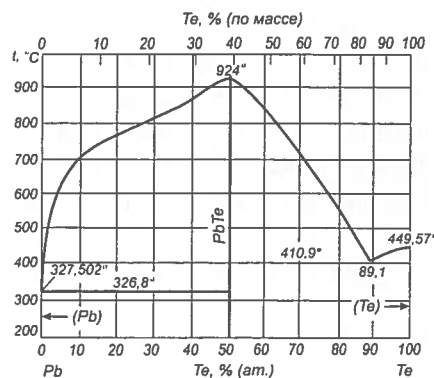


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы свинец–теллур [3]

В процессе затвердевания теллурида свинца, у которого максимальная температура плавления, смещена в сторону теллура [2], сначала выпадают кристаллы с избытком теллура, затем состав кристалла меняется в сторону увеличения содержания свинца. Диаграммы состояния такого типа с отклонением максимальной температуры плавления от стехиометрического состава характерны для соединений, склонных к образованию дефектов, и часто наблюдаются в различных халькогенидах. Сдвиг максимальной температуры плавления можно связать с различием свободных энергий образования анионных и катионных вакансий, которые практически всегда неодинаковы. Таким образом, отклонение максимальной температуры плавления от стехиометрии рассматривается как характерное свойство для данного класса полупроводниковых соединений.

Избыток свинца в кристалле приводит к *n*-типу, а избыток теллура – к *p*-типу проводимости. Каждый избыточный атом свинца дает один свободный электрон в зоне проводимости, а каждый избыточный атом теллура дает одну дырку в валентной зоне. Предел растворимости свинца и теллура в значительной степени зависит от температуры отжига, поскольку с понижением температуры растворимость снижается, и избыточные атомы свинца или теллура выделяются из кристаллической решетки, скапливаясь на границах межкристаллических зерен. Это приводит к снижению электропроводности из-за уменьшения концентрации носителей тока и улучшению механических свойств материала при комнатной температуре.

Аналогичное влияние имеет и скорость охлаждения расплава. Если скорость велика, то избыточные атомы свинца или теллура не успевают выделиться из решетки. Следствие этого – более высокая концентрация носителей тока и большая величина электропроводности. При малой скорости охлаждения сплава процесс распада твердого раствора протекает интенсивнее, что приводит к уменьшению концентрации носителей тока.

Для поликристаллов соединения РbТе обычно характерны недостаточное механическое совершенство слитков и заметная неоднородность состава. Таким образом, благодаря ультразвуковому перемешиванию удастся улучшить качество слитков. Действие ультразвука на процесс кристаллизации проявляется в увеличении числа и скорости образования зародышевых центров. Это приводит к получению мелкокристаллических гомогенных слитков с хорошими механическими свойствами.

Существующие способы получения термоэлектрических материалов являются трудоемкими и требуют значительных временных затрат на проведение процесса синтеза. Также при более сильном перегреве ухудшается качество слитка и, кроме того, создается опасность взрыва. На всех этапах синтеза халькогенидов свинца существенной является тщательная защита вещества от проникновения кислорода. Образующиеся окислы вступают в реакцию с кварцем, и это может явиться причиной взрыва или растрескивания ампулы.

Технологические особенности синтеза халькогенидов свинца определяются следующими обстоятельствами:

- 1) высокой летучестью халькогена;
- 2) сильной испаряемостью и диссоциацией соединения при температуре плавления;
- 3) влиянием кислорода на свойства материалов и на сам процесс плавления.

Учитывая эти технологические факторы, процесс синтеза термоэлектрического материала на основе теллурида свинца проводился под высокотемпературным флюсом ($\text{В}_2\text{О}_3$, бура). Преимущества использования флюса заключаются в том, что:

- 1) давление пара буры незначительно в точке плавления теллурида свинца;
- 2) бура имеет меньшую плотность по сравнению с расплавом;
- 3) теллурид свинца не реагирует с бурой и не растворяется в нем.

При температуре плавления теллурида свинца бура представляет собой прозрачное стеклообразное покрытие на поверхности расплава, которое не мешает визуальному наблюдению за процессом кристаллизации. Бура успешно применяется в интервале температур 800–1150 °С. При этих температурах упругость паров буры ниже, чем атмосферное давление, и она предотвращает испарение халькогенов и окисление металлов.

Для получения сплавов была собрана экспериментальная установка, блок-схема которой представлена на рис. 2.

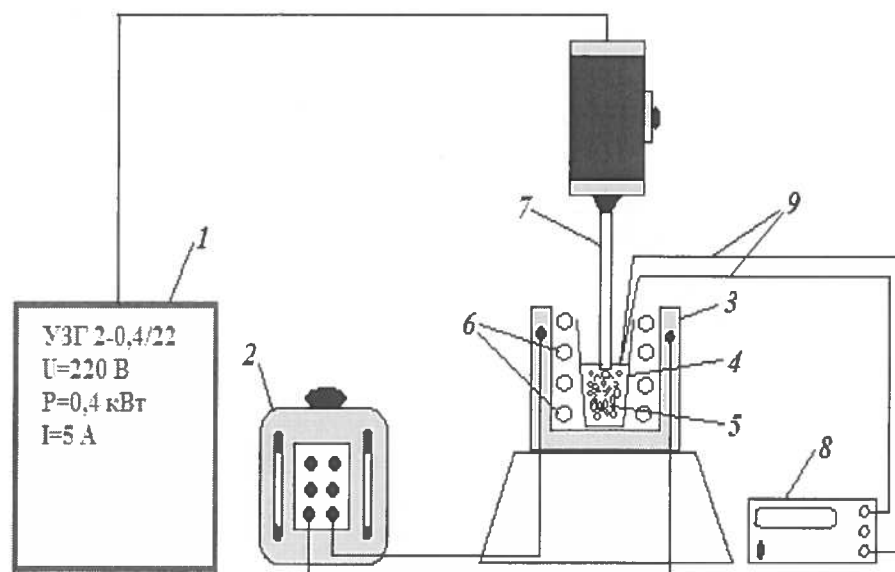


Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки: 1 – ультразвуковой генератор; 2 – источник питания; 3 – нагревательный элемент; 4 – тигель с расплавом; 5 – расплав; 6 – спираль нихромовая; 7 – волновод; 8 – датчик температуры; 9 – термопара

По указанной методике были изготовлены образцы PbTe и PbTe с добавками CdSe различных мольных концентраций (0,5 мол %, 1 мол %, 2 мол %, 3 мол %). В качестве исходных компонентов использовались свинец особой чистоты (99,999 %), теллур особой чистоты (99,999 %) и селенид кадмия особой чистоты в форме дисперсного порошка размером 28–35 мкм. Диаграмма состояния системы $\text{PbTe}-\text{CdSe}$ более подробно описана в [4].

Процесс синтеза проводился под флюсом буры при температуре 1183 К. Образовавшийся расплав подвергался постоянному перемешиванию с помощью акустических волн частотой 22 кГц и мощностью 400 Вт. Далее расплав выдерживался в течение 15 мин при температуре 1203 К. Полученный расплав охлаждался со скоростью 130 град/мин до температуры 823 К, после чего подвергался гомогенизирующему отжигу в течение 8 часов. В целях стабилизации структуры исследуемые образцы подвергались повторному изотермическому отжигу в течение 10 часов при температуре 750 К.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 центра коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ. Результаты исследования фазового состава представлены в табл. 1.

Из полученных результатов следует, что при добавлении примеси CdSe порядка 0,5 мол % в исходную шихту теллурида свинца наблюдается образование новых фаз (таблица 1). Структура образующихся фаз имеет такую же симметрию, как и исходное нелегированное соединение PbTe , гранецентрированную кубическую решетку с классом симметрии $Fm-3m$. Однако по отношению к чистому соединению значения параметра решетки в этих фазах уменьшаются. При увеличении концентрации до 1 мол % наблюдается повышение значения параметра решетки двух фаз, которые также присутствуют в образце с содержанием 0,5 мол % CdSe ($\text{Cd}_{0,16}\text{Pb}_{0,84}\text{Te}$ и $\text{Pb}(\text{Se}_{0,18}\text{Te}_{0,82})$).

При увеличении концентрации легирующей примеси CdSe до 2 и 3 мол % формируются новые фазы CdTe и $\text{Cd}(\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{0,4})$. Эти фазы имеют гранецентрированную кубическую и примитивную гексагональную симметрии с пространственной группой $F-43m$ и $P63mc$ соответственно. При этом параметр решетки a фазы CdTe растет с возрастанием концентрации примеси: $a = 6,480 \text{ \AA}$ для 2 мол %, $a = 6,530 \text{ \AA}$ для 3 мол %, а значения параметров решетки a и c фазы $\text{Cd}(\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{0,4})$ остаются постоянными и составляют 4,404 и 7,205 $\text{ \AA}$ соответственно.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа исследованных материалов

Концентрация x , mol %	Фазы	Сингония	Параметр решетки, a , Å	Параметр решетки, c , Å
–	PbTe	Fm-3m (225)	6,46	–
0,5	PbTe	Fm-3m (225)	6,454	–
	$Cd_{0,16}Pb_{0,84}Te$	Fm-3m (225)	6,409	
	$Pb(Se_{0,18}Te_{0,82})$	Fm-3m (225)	6,400	
	$(Cd_{0,15}Pb_{0,85})(Se_{0,15}Te_{0,85})$	Fm-3m (225)	6,350	
1	PbTe	Fm-3m (225)	6,459	–
	$Cd(Pb_{19}Te_{20})$	Fm-3m (225)	6,454	
	$Cd_{0,16}Pb_{0,84}Te$	Fm-3m (225)	6,454	
	$Pb(Se_{0,18}Te_{0,82})$	Fm-3m (225)	6,460	
2	PbTe	Fm-3m (225)	6,459	7,205
	CdTe	F-43m (216)	6,480	
	$Cd(Pb_{19}Te_{20})$	Fm-3m (225)	6,454	
	$Cd(Se_{0,6}Te_{0,4})$	P63mc (186)	4,404	
	$Cd(Se_{0,7}Te_{0,3})$	P63mc (186)	4,360	
3	PbTe	Fm-3m (225)	6,461	7,205
	$Cd(Se_{0,6}Te_{0,4})$	P63mc (186)	4,404	
	CdTe	F-43m (216)	6,530	
	$(Cd_{0,06}Pb_{0,94})Se$	Fm-3m (225)	6,105	

Таким образом, предложенный способ получения поликристаллических полупроводниковых материалов на основе теллурида свинца позволяет получать образцы для исследования термоэлектрических свойств. В отличие от существующих способов, сплавы можно приготовить при атмосферных условиях и равномерном распределении компонентов. Из полученных данных следует, что в молекулах новых образующихся фаз, в которых преобладает содержание Cd и Se, наблюдается изменение сингонии решетки. Причем, чем больше концентрация этих примесных атомов, тем меньше параметр решетки a . Следует отметить о нарушении кристаллической решетки материала.

Библиография

1. Патли Е.В. Материалы, используемые в полупроводниковых приборах. М.: Мир, 1968. 97 с.
2. Равич Ю.И., Ефимова Б.А., Смирнов И.А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. М.: Наука, 1968. 382 с.
3. Чижилов Д.М. Теллур и теллуриды. М.: Наука, 1966. 286 с.
4. Раевский С.Д., Збигли К.Р., Казак Г.Ф., Прунич М.Д. Диаграмма состояния системы PbTe–CdSe // Неорганические материалы. 1983. Т. 19, № 6. С. 889–892.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере. Грант №0017817.

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» КБГУ за проведенные рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

УДК 541.6

N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОЭТАНОВАЯ КИСЛОТА И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРА НА ЕЕ ОСНОВЕ

***Бегиева М.Б., Амшокова Д.Б., Малкандуев Ю.А., Хараев А.М.**

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

**madibeg@mail.ru*

Обобщены литературные данные по исследованиям радикальной полимеризации аллиловых соединений. Особое внимание уделено гомополимеризации наиболее активного в радикальной полимеризации аллилового мономера – N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида.

Обсуждены условия синтеза нового мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты. Реакцией радикальной полимеризации получен новый полимер – поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота.

Комплексообразующие свойства гомополимера – поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ПДААУК, с ММ= 14000) были исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов CuSO_4 и CoCl_2 на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} . Приведены данные ИК-спектроскопии для гомополимера и соответствующих комплексов. Определены условия образования продуктов взаимодействия полимера с ионами меди и кобальта, что позволяет управлять характеристиками комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, полимер, мономер, мономер N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота, комплекс.

N,N-DIALLYL AMINOETANOIC ACID AND COMPLEXING PROPERTIES OF POLYMERS BASED OF IT

Begieva M.B., Amshokova D.B., Malkanduev Yu.A., Kharaev A.M.

Kabardino-Balkarian State University

This review summarizes the published data on the free-radical polymerization of allyl compounds. Special attention is given to homopolymerization of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride, an allyl monomer showing the highest activity in free-radical polymerization. The conditions of synthesis of new monomeric salt – N, N-diallylaminoetanoic acid. Radical polymerization reaction produced a new polymer poly-N, N-diallylaminoetanoic acid. Complexing properties of a homopolymer of poly-N, N-diallylaminoetanoic acid (pDAAUA, with MW = 14000) were investigated by a spektrofotometrichesky method with use of water solutions of salts of low-molecular electrolytes CuSO_4 and CoCl_2 on cations Cu^{2+} and Co^{2+} . The data of IR spectroscopy for the homopolymer and the appropriate facilities. Conditions of formation of products of interaction of polymer with copper and cobalt ions that allows to operate characteristics of complexing properties of poly-N,N-diallylaminoetanoic acid are defined.

Key words: radical polymerization, polymer, monomer, monomer – N,N-diallylaminoetanoic acid, poly-N,N-diallylaminoetanoic acid, complexing.

Введение

Исследованию реакции радикальной полимеризации мономеров диаллильной природы посвящен целый ряд работ [1–5]. Это обусловлено особенностью полимеризационных процессов диаллильных мономеров, в частности, циклолинейным механизмом роста цепи при полимеризации.

Впервые образование полимеров с циклолинейной структурой на основе мономеров диаллильной природы было показано Батлером и его сотрудниками. Механизм циклополимеризации Батлер объяснял наличием в цепи актов внутри- и межмолекулярного присоединения, обусловленным электронным взаимодействием между двумя двойными связями в молекуле диаллиламина [6–10]. Циклополимеризацию диаллиламинов он представил следующей схемой:

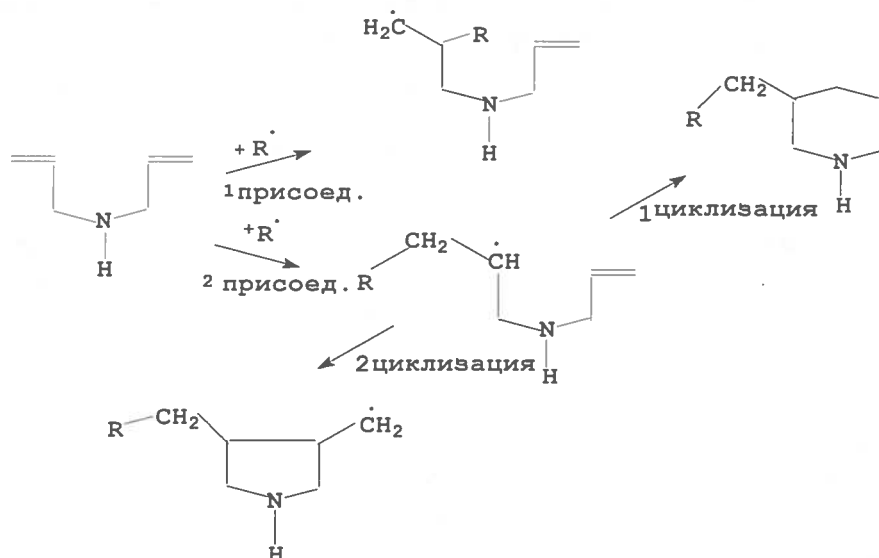
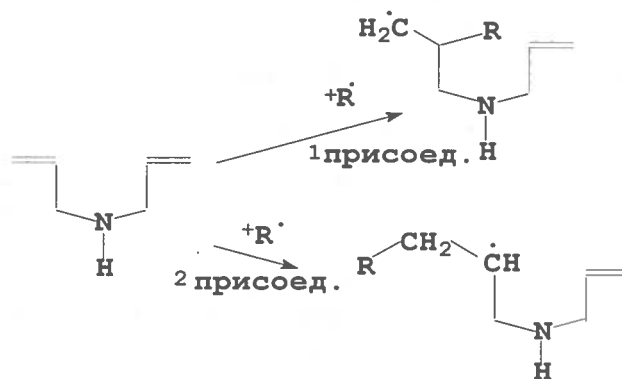


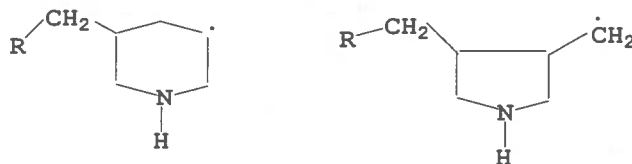
Схема 1

Впоследствии механизм циклополимеризации мономеров диаллильной природы изучался целым рядом авторов [11–15]. В настоящее время можно считать установленным, что рост цепи при циклополимеризации состоит из трех последовательных стадий:

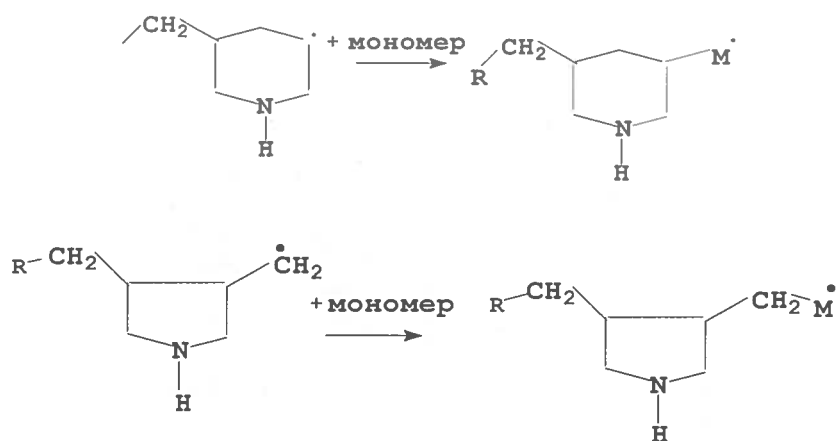
1) межмолекулярное взаимодействие – присоединение радикала к первой двойной связи в молекуле мономера с образованием внутреннего радикала:



2) реакция внутримолекулярного роста – циклизации:



3) рост цепи – присоединение молекулы мономера к циклическому радикалу (межмолекулярное взаимодействие):



В работах [16–26] было показано, что скорость полимеризации диаллиламина и его производных заметно повышается в комплексообразующих и кислых средах, превращаясь в соответствующих растворах в кватернизованную форму. При этом деградационная передача цепи на мономер частично трансформируется в эффективную передачу.

Четвертичные соли *N,N*-диаллил-*N,N*-диалкиламмония, в частности *N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмонийхлорид, гомополимеризация которых хорошо изучена [27–33], легко полимеризуются под действием радикальных инициаторов с образованием высокомолекулярных катионных полиэлектролитов.

Интерес исследователей к синтезу полимеров на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, что приводит к перспективе их химической модификации. Из литературы известно, что незначительные добавки аллиловых и диаллиловых соединений к другим мономерам способствуют получению полимеров, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами, например, устойчивостью к абразивному воздействию, хемо-, фото- и термостойкостью [34–36].

В настоящей работе изложены результаты экспериментальных исследований особенностей процессов получения высокомолекулярных водорастворимых полимеров с регулируемым кислотно-основным и гидрофильно-гидрофобным балансом на основе мономера – производного диаллиламина, полученного введением в структуру диаллиламина карбоксильной группы – COOH и *N*-алкильного заместителя, исследованы комплексообразующие свойства поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты, определены условия образования продуктов взаимодействия полимера с ионами меди и кобальта.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали реагенты отечественного производства квалификации х.ч.

Исходные вещества

Глицин (NH₂–CH₂–COOH – аминокислота, аминокислота), *M_r* = 75 г/моль, *T_{пл}* = 262 °С с разложением. Кристаллическое вещество, хорошо растворяется в воде, не растворяется в спирте, в эфире.

Бромистый и хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над CaCl₂. *T_{кип.}* бромистого аллила = 69,5–70 °С, *n_D²⁰* = 1,4651. *T_{кип.}* хлористого аллила – 45 °С, *n_D²⁰* = 1,4100.

Инициатор – персульфат аммония (ПСА) (NH₄)₂S₂O₈, продукт квалификации «ч.д.а.» Перекристаллизовали из бидистиллированной воды, сушили в вакууме до постоянного веса.

Получение *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты

N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) получали алкилированием α-аминоэтановой кислоты хлористым (бромистым) аллилом. В водно-спиртовом растворе α-аминоэтановую кислоту превращают в натриевую соль воздействием раствора щелочи, затем при температуре 0–5 °С приквашивают хлористый аллил в течение 15–30 мин. Температуру синтеза доводят до 60–75 °С. Синтез проводят при данной температуре в течение 3–5 часов, что приводит к получению *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты (ДАУ). После окончания реакции реакционную смесь постепенно вливают в сухой ацетон порциями. *N,N*-диаллиламиноэтановая кислота в виде хлопьев собирается на поверхности ацетона, при этом соли выпадают в осадок. Хлопья отфильтровывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают сухим ацетоном, затем в эксикаторе сушат над оксидом фосфора (V) до постоянного веса. *N,N*-диаллиламиноэтановая кислота – мономер светло-желтого цвета. Мономер плавится с

разложением при $282 \pm 2^\circ\text{C}$. ($T_{\text{пл}}$ α -аминоэтановой кислоты 262°C с разложением). Выход мономера – 75 % [37].

Таблица 1

Элементный состав N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ДААУК)

Мономер	Формула	Элементный анализ					
		Теоретический состав, %			Практический состав, %		
		C, %	H, %	N, %	C, %	H, %	N, %
ПДААУК	$\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}_2$	61.91	8.44	9.03	60.94	8.34	9.08

Структура синтезированного мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты – подтверждена ИК- и ^{13}C -ЯМР спектроскопией.

Получение полимера

Поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту получали в водном растворе реакцией радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты в присутствии радикального инициатора – персульфат аммония (ПСА) – при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$. Синтез проводили при данной температуре в течение 5–8 часов до получения поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ПДААУК). После окончания реакции реакционную смесь постепенно вливали в сухой ацетон порциями. Получаемые хлопья отфильтровывали, тщательно промывали сухим ацетоном и сушили над оксидом фосфора (V) до постоянного веса. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота – полимер светло-желтого цвета с разложением при $280 \pm 2^\circ\text{C}$. Выход полимера 70 %, $\eta_{\text{прив.}} = 0.35$ дл/г [38].

Таблица 2

Элементный состав поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ПДААУК)

Мономер	Формула	Элементный анализ					
		Теоретический состав, %			Практический состав, %		
		C, %	H, %	N, %	C, %	H, %	N, %
ПДААУК	$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2)_n$	61.91	8.44	9.03	60.94	8.14	9.78

Структура синтезированного полимера – поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты – подтверждена ^{13}C -ЯМР-спектроскопией.

Методы анализа

Спектры ^{13}C ЯМР регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 10.115 МГц при температуре $35\text{--}40^\circ\text{C}$. В качестве стандарта использовали внешний эталон. Химические сдвиги ^{13}C ЯМР приведены в δ -шкале и определялись относительно внешнего стандарта по формуле:

$$\delta_{\text{ТМС}} = \delta + 49,5 \text{ м.д.}$$

Точность измерения химических сдвигов составила $\pm 0,03$ м.д.

Спектры ИК-спектроскопии

ИК-спектры регистрировались на Spekord M-82 в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Тонко измельченный образец полимера смешивается с порошком KBr и прессуется под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 %.

Измерение характеристической вязкости полимеров

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

$$[\eta] = 1,12 \times 10^{-4} M^{0,82}.$$

Коэффициенты K и α были определены для 1н раствора NaCl при 25°C [39].

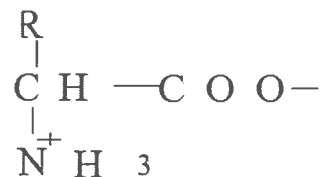
Исследование комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, взаимодействия полимера с ионами кобальта и меди при различных значениях pH среды, концентрации реагента и времени стояния растворов проводили согласно методике [40].

Результаты и их обсуждение

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

В настоящее время синтезу мономеров диаллильной природы, а также полимеров на их основе уделяется большое внимание. Интерес исследователей обусловлен широким спектром применения водорастворимых ионогенных полимеров, поэтому актуальной является проблема синтеза растворимых полиэлектролитов, которые обладали бы комплексом ценных свойств, в частности, амфотильными свойствами.

Из литературы известно, что достаточно сложно получать алкилированные α -аминокислоты. В работе [41] авторами было показано, что основные и кислые аминокислоты не реагируют с бромистым аллилом и не образуют продукты замещения. Затруднения с проведением алкилирования α -аминокислот, по-видимому, связаны с тем, что α -аминокислоты являются амфотерными (биполярными) соединениями и отвечают общей формуле. Для алкилирования α -аминокислоты ее необходимо перевести в анионную форму:



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

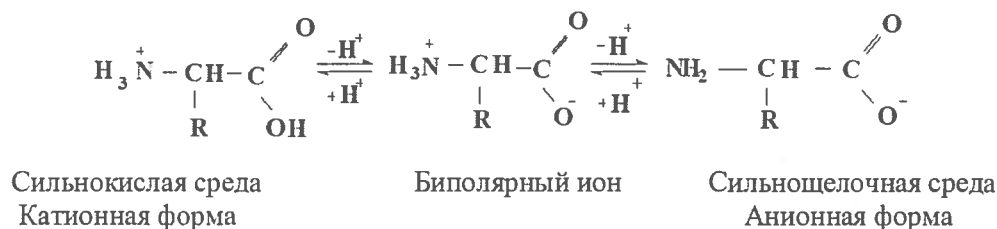
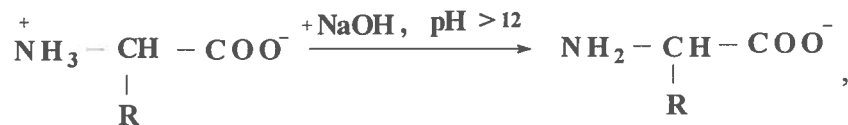


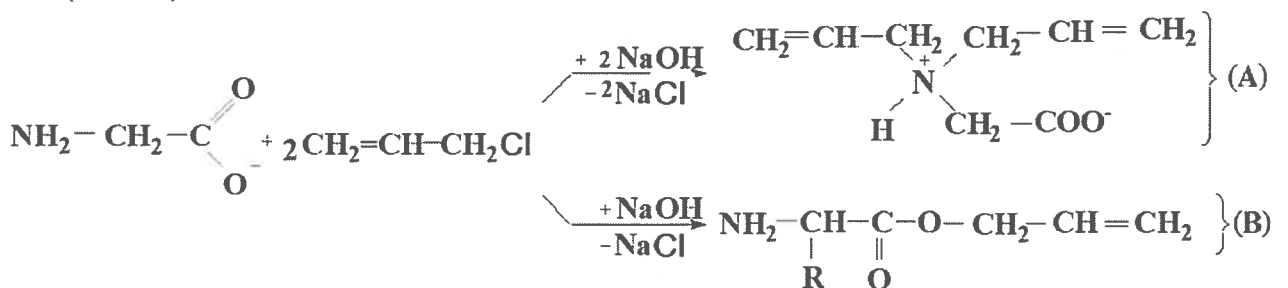
Схема 2

Депротонирование аминокислоты приводит к образованию анионной формы α -аминокислоты:



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

Для синтеза *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты (ДАУ) – мономера диаллильной природы, в молекуле которой содержались бы функциональные группы, как положительно, так и отрицательно заряженные, нами проводилась реакция алкилирования α -аминоэтановой кислоты хлористым аллилом (схема 3).



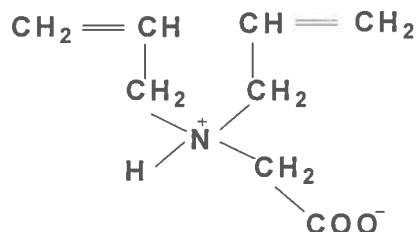
где $\text{R} = \text{H}$

Схема 3

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

Идентификацию образующегося продукта проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК-спектров. В аминокислоте (рис. 1) присутствуют две функциональные группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COO}^-$, для которых характерны полосы поглощения в области $3100\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ для ассоциированной группы NH_2 и в области $1725\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ для карбоксильной группы $-\text{COO}^-$.

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



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

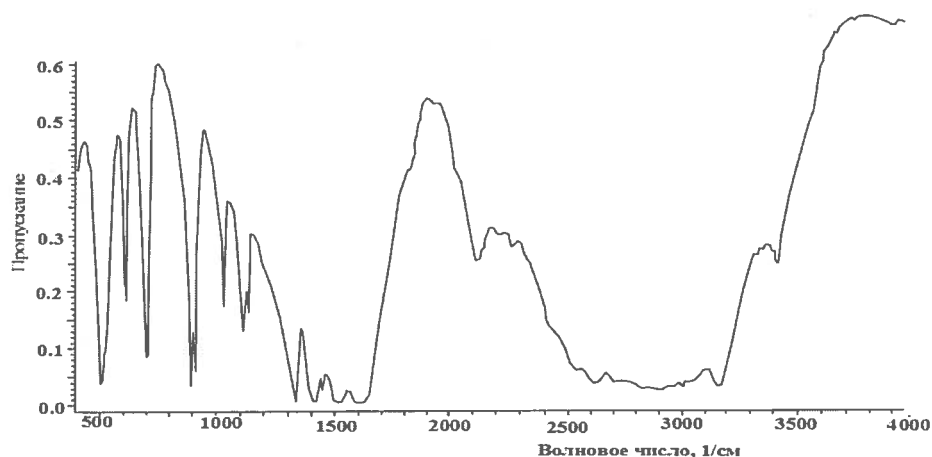


Рис. 1. ИК-спектр аминокислоты

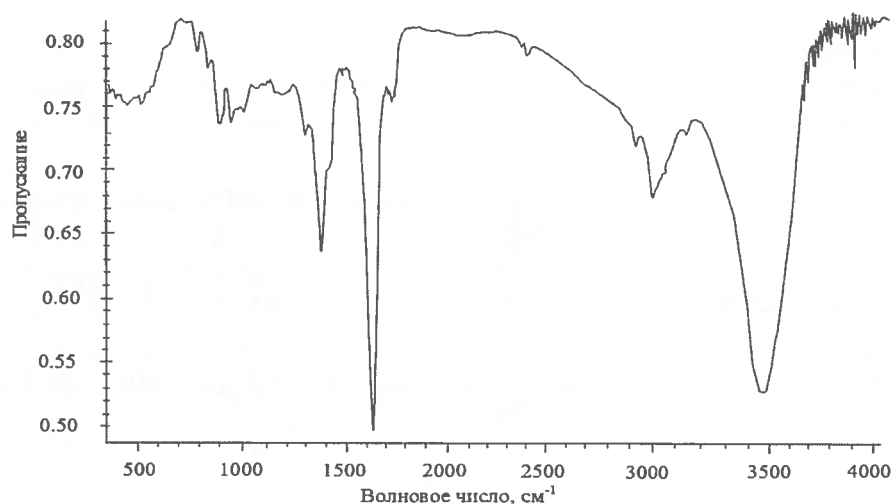


Рис. 2. ИК-спектр N,N -диаллиламиноэтановой кислоты

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

Структура углеродного скелета синтезированного мономера – *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена ^{13}C -ЯМР-спектроскопией (рис. 3, табл. 3), данные которой согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

Таблица 3

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

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

Основные спектральные характеристики сигналов различных групп протонов исследованного вещества суммированы в табл. 3, а ЯМР-спектры мономера представлены на рис. 3.

Ниже приведены структуры исходной аминокислоты и ожидаемых диаллильных производных (без учета возможного положения протона у азота, а не у карбоксильной группы).

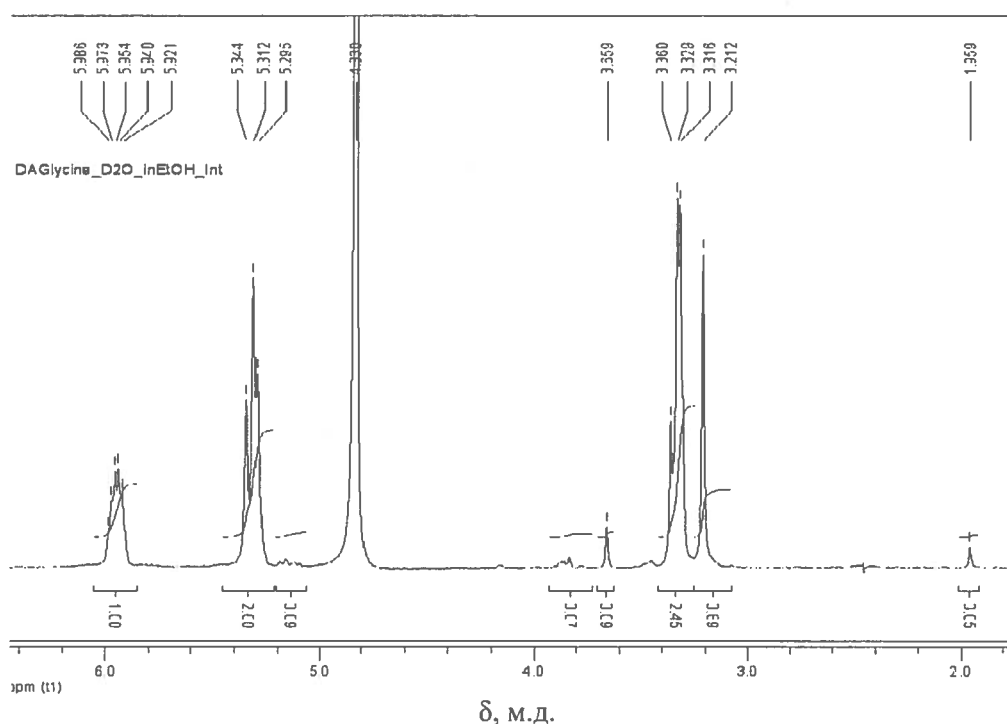
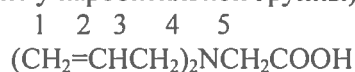
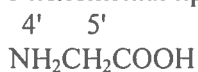


Рис. 3. ^{13}C -ЯМР *N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты

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

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

Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция практически не протекает. Данный факт свидетельствует об отсутствии катионной полимеризации. Условия и результаты полимеризации представлены в табл. 4.

Таблица 4

Результаты реакции радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

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

Как видно из табл. 4, наиболее высокие значения приведенной вязкости получили в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75 °С.

Реакция радикальной полимеризации поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты протекает по схеме 4.

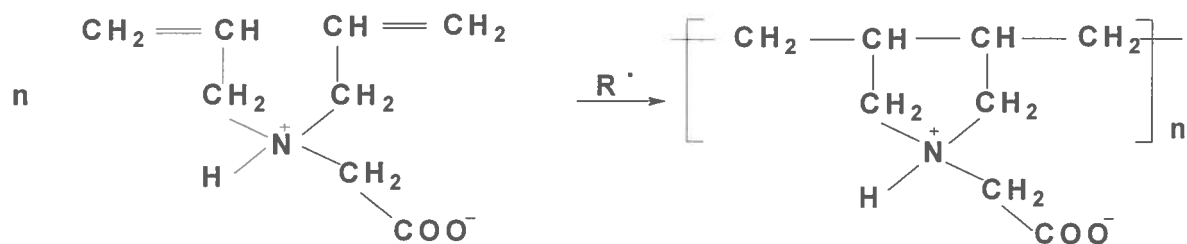


Схема 4

Структура синтезированной поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты установлена на основе данных элементного анализа и ¹³С-ЯМР-спектра (рис. 4). Данные ¹³С-ЯМР-спектроскопии D₂O приведены в табл. 5.

Таблица 5

Данные ¹³С-ЯМР-спектроскопии D₂O поли- N,N- диаллиламиноэтановой кислоты

Образец	⁶ С или ⁶ С	³ С	⁴ С или ⁴ С	¹ С	² С	⁵ С или ⁵ С	⁷ С или ⁷ С
ПДААУК	—	58.82	58.00	123.31	134.48	179.23	—

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

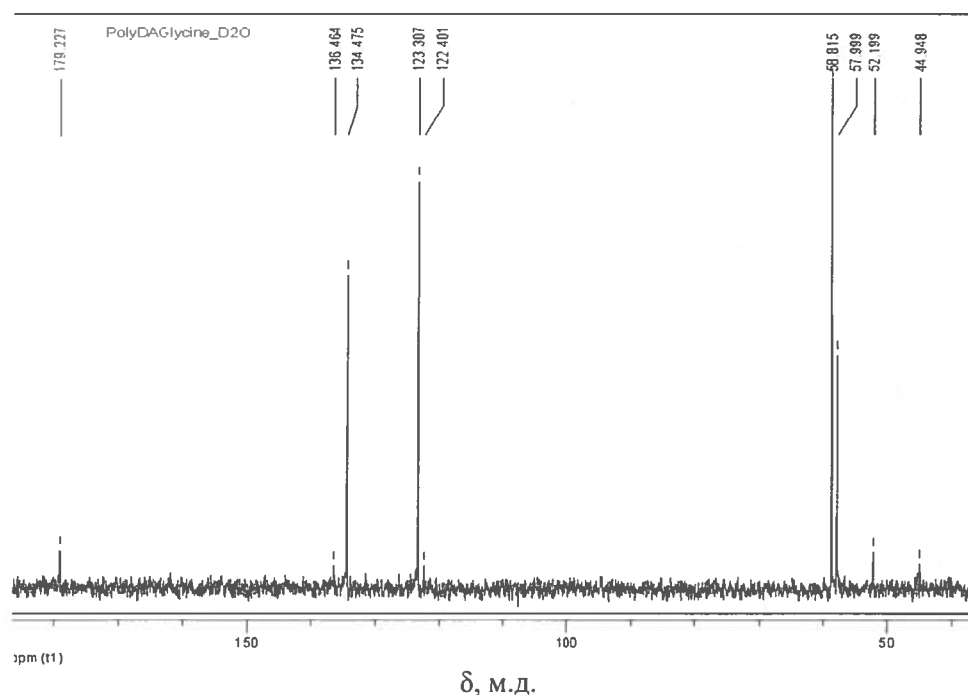


Рис. 4. ЯМР ^{13}C -спектр поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты

Комплексообразующие свойства гомополимера поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты (ПДААУК, с ММ=14000) были исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов CuSO_4 и CoCl_2 на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} .

Комплексообразующие свойства с катионами Cu^{2+} и Co^{2+} в водных растворах исследовали определением зависимости оптической плотности растворов от длин волны и зависимости оптической плотности от концентрации реагента (водный раствор полимера).

Исследование зависимости оптической плотности от длин волны проводили приготовлением серии растворов в интервале концентрации солей металлов 0.01–0.1 М, 0.1–1 %-ного раствора полимера, раствора комплекса. рН растворов приближали к кислотности раствора комплекса с реагентом (R). В этих условиях были определены максимальные значения длин (λ_{max}) оптической плотности (A) водных растворов и комплекса, где на зависимостях появлялся один пик поглощения. Математическая обработка результатов производилась методом наименьших квадратов (рис. 5, 6). Как видно из рис. 5, 6, наиболее максимальные значения λ_{max} находятся в интервале $\lambda_{\text{max}} = 590\text{--}625$ нм для ионов Cu^{2+} и $\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}480$ нм для ионов Co^{2+} . Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях λ_{max} , рН=const увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для этого приготовили серию растворов и определили значения оптической плотности, затем построили график зависимости $D=f(c)$.

Зависимости оптической плотности от концентрации водных растворов солей, фиксированных значениях рН среды (2 и 10), а также времени стояния раствора (48 часов) носили линейный характер, что свидетельствует о подчинении анализируемого вещества закону Бугера – Ламберта – Бера [40, 42]. Увеличение концентрации полимера в раствор соли приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения. Увеличение и некоторое смещение максимума поглощения существенно влияют на полноту связывания ионов металла в комплекс. Дальнейшие исследования зависимости оптической плотности от концентрации водорастворимого полимера проводили в выбранных оптимальных условиях ($\lambda_{\text{max}} = 490$ нм для ионов Co^{+2} и $\lambda_{\text{max}} = 625$ нм для ионов Cu^{+2} при рН = 5–6) при увеличении концентрации полимера.

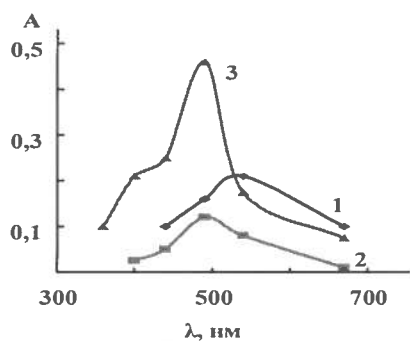


Рис. 5. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны:
1 – 0,01 М раствор соли кобальта CoCl_2 ;
2 – раствор полимера;
3 – раствор комплекса

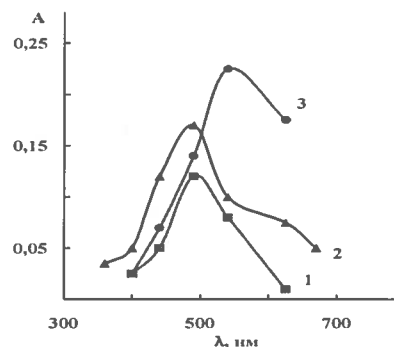


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны:
1 – 0,01 М раствор соли меди CuSO_4 ;
2 – раствор полимера;
3 – раствор комплекса

Из рис. 7 и 8 видно, что для комплексообразования раствора соли требуется количество реагента, равное значению точки перегиба на оси абсцисс. Это минимальное количество реагента, необходимое для полного связывания определяемого иона металла в комплекс.

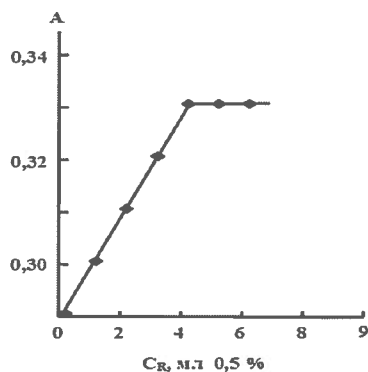


Рис. 7. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от концентрации реагента для Co^{+2}

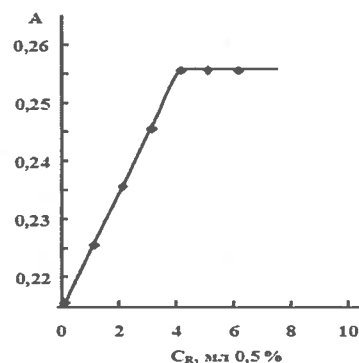


Рис. 8. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от концентрации реагента для Cu^{+2}

Как видно из рис. 7, 8, с увеличением концентрации реагента оптическая плотность растет во всех рассмотренных случаях до определенных значений и далее остается постоянной величиной, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса. Каждый двухвалентный ион металла взаимодействует с двумя свободными карбоксильными группами, образуя хелатные связи, что характерно для d-элементов (схема 5).

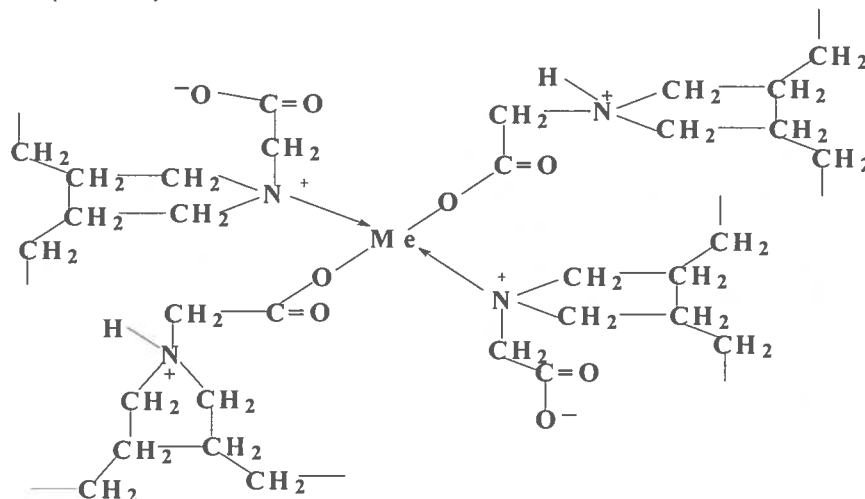


Схема 5

Для дальнейшего изучения комплекса ПДААУК с Cu^{+2} и комплекса ПДААУК с Co^{+2} продукт взаимодействия был выделен в твердом виде осаждением его из водного раствора в десятикратный избыток ацетона. Высушенный осадок представляет собой твердое вещество серо-зеленого цвета в случае с Cu^{+2} и светло-сиреневого цвета в случае с Co^{+2} .

Сравнение ИК-спектров продукта взаимодействия полимера с ионами металлов и полимера показывает, что строение полимера не претерпевает существенных изменений, однако наблюдается некоторое смещение полос поглощения. Спектр ПДААУК (рис. 9) содержит все полосы, характерные для замещенного пирролидинового цикла, кроме того, интенсивная полоса 1578 см^{-1} принадлежит карбоксилат-аниону, а слабые полосы в области $2830\text{--}2940\text{ см}^{-1}$ относятся к аммониевому катиону. Широкая интенсивная полоса в области 3440 см^{-1} указывает на присутствие в образце небольшого количества воды.

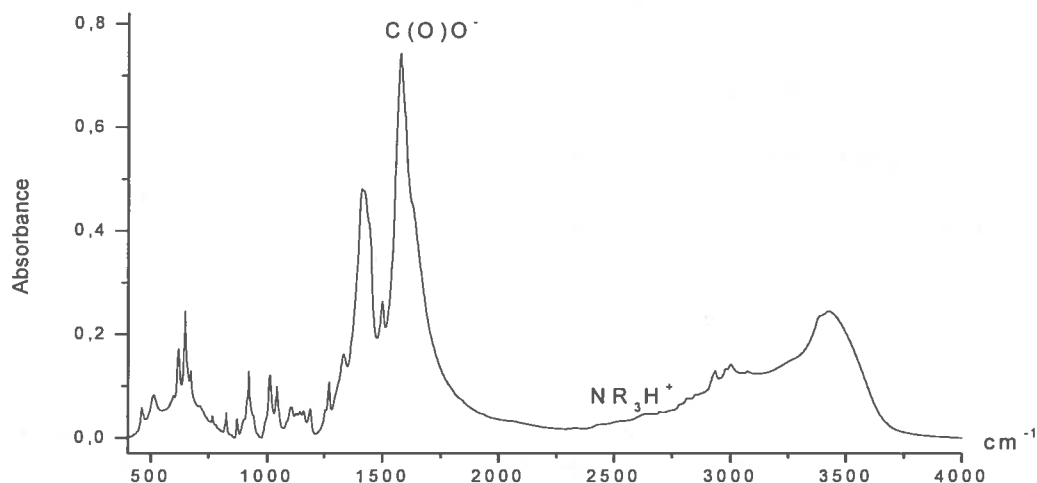


Рис. 9. ИК-спектр поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты (ПДААУК)

На ИК-спектре выделенного комплекса ПДААУК с Cu^{+2} слабо проявляется ион SO_4^{2-} в области $1100\text{--}1050\text{ см}^{-1}$. Интенсивная полоса 1578 см^{-1} , которая принадлежит карбоксилат-аниону, смещена в область 1630 см^{-1} и имеет достаточно высокую интенсивность и сложный контур, что свидетельствует о взаимодействии ионов Cu^{+2} с молекулами полимера (рис. 10).

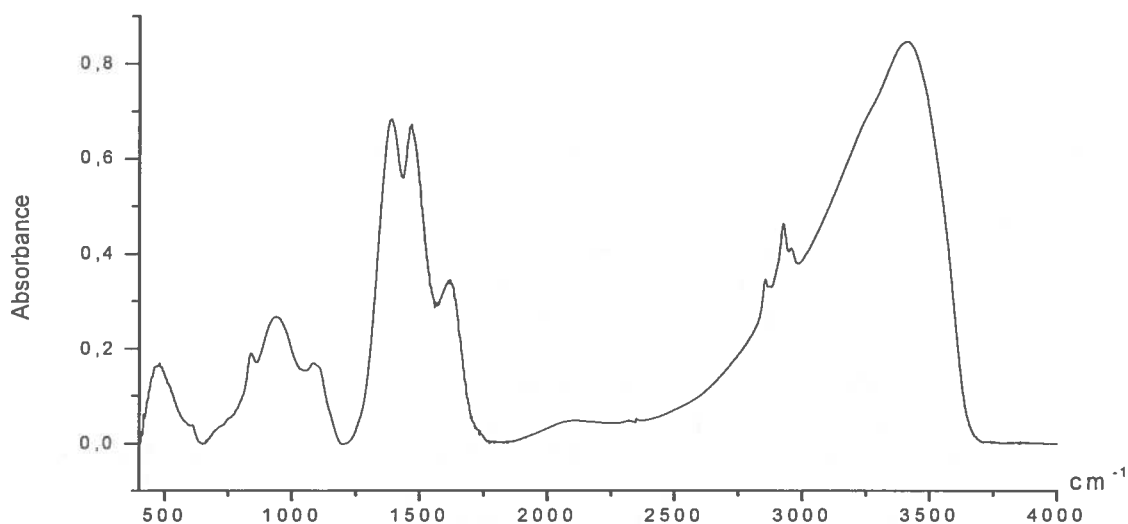
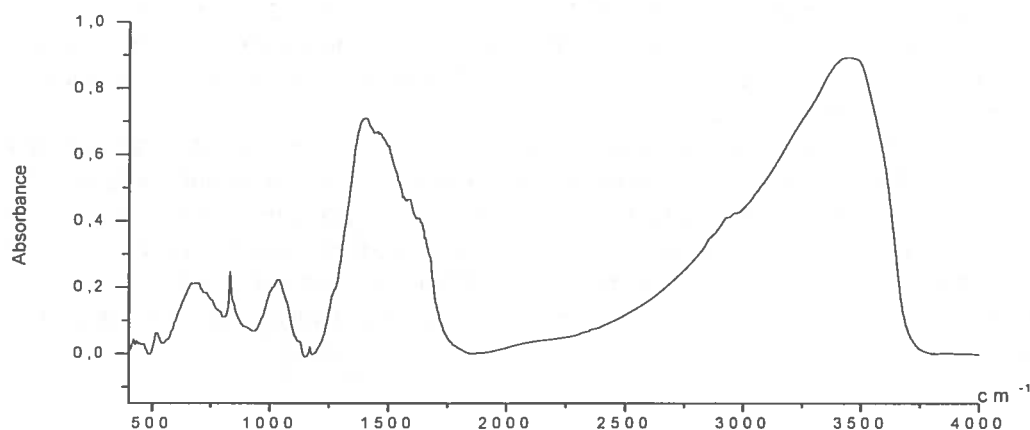


Рис. 10. ИК-спектр выделенного комплекса ПДААУК с Cu^{+}

Рис. 11. ИК-спектр выделенного комплекса ПДААУК с Co^{+2}

Спектр комплекса ПДААУК с Co^{+2} (рис. 11) почти идентичен спектру комплекса ПДААУК с Cu^{+2} в области поглощения карбоксилат-иона, однако наблюдается нарушение относительных интенсивностей полос в области $1700\text{--}1350\text{ см}^{-1}$. Кроме того, заметно изменение в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, что указывает на образование комплекса за счет взаимодействия карбоксильных групп с ионами кобальта.

Выводы

1. Анализ спектрометрических данных свидетельствует о том, что синтезированный водорастворимый полиэлектролит поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота обладает достаточно высокими комплексообразующими свойствами при взаимодействии с двухвалентными катионами металлов Cu^{+2} и Co^{+2} .
2. Установлена возможность регулирования процесса комплексообразования поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с катионами металла в широком интервале внешних условий.

Авторы благодарят сотрудников НОЦ «Полимеры и композиты» при Кабардино-Балкарском государственном университете им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследований.

Библиография

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов: особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик. 1997. С. 240.
3. Арбузова И.А., Плоткина С.А. Циклическая полимеризация диаллилового эфира малеиновой кислоты // Высокомолек.соед. 1964. Т. 6, № 4. С. 662–665.
4. Колесников Г.С., Давыдова С.Л. Полимеризация несопряженных диенов // Успехи химии. 1960. Т. 29, № 12. С. 1474–1485.
5. Corfield G.C., Crawshaw A. Mechanism of cyclopolymerization. Conformational analysis of cis-1,3-diisocyanatocyclohexane // J. Polym. Sci., A-1. 1969. V. 7, № 4. P. 1179–1185.
6. Аскаров М.А., Джалилов А.Т. Синтез ионогенных полимеров. Ташкент. 1978. 158 с.
7. Hoover M.F. Cationic Quarternary Polyelectrolytes-A Literature Review // J. Macromol. Sci. Chem. 1970. A 4(6). P. 1293–1300.
8. Butler G.B., Bunch R.L. Preparation and polymerization of unsaturated quarternary ammonium compounds // J. Amer. Chem. Soc., 1949. V. 71. P. 3020–3122.
9. Butler G.B. The Fundamental basis for cyclopolymerization // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 8. P. 35–38.
10. Butler G.B., Raymond M.A. Probability of cyclopolymerization // J. Polym. Sci. A, 1965. V. 3, № 10. P. 3413–3420.
11. Butler G.B., Kimura S. The Fundamental basis for Cyclopolymerization // J. Macromol. Sci-Chem., A, 1971. V. 5, № 1. P. 181–209.
12. Butler G.B. Cyclopolymerization // Jn: Encyclopedia of Polymer Science and Technology / Eds. Mark H.F., Caylord N.G., Bicales N.M., New-York: Jnt. Sci., 1966. V. 4. P. 568–598.

13. McCormick C.L., Butler G.B. Anionic Cyclopolymerization // J. Macromol. Sci-Revs., Macromol. Chem., C, 1972. V. 8, № 2. P. 201–233.
14. Gibbs W.E., Barton J.M. The mechanism of cyclopolymerization of nonconjugated diolefines // In: Vinyl Polymerization / Ed. Ham. G.E. 1967. Part 1. V. 1. P. 59–138.
15. Solomon D.H. Cyclopolymerization. I. Structure and Mechanism // J. Macromol. Sci-Chem. A. 1975. V. 9, № 1. P. 97–113.
16. Островерхов В.Г., Бруновская Л.А., Корниенко А.А. О полимеризации некоторых N-диаллильных соединений // Высокомолек. соединения. 1964. Т. 6, № 5. С. 926–928.
17. Мацоян С.Г., Погосян Г.М., Джагамян А.О., Мушегян А.А. Исследование в области циклической полимеризации и сополимеризации. XIII. Изучение циклической полимеризации N-замещенных диаллиламинов // Высокомолек. соединения. 1963. Т. 5, № 6. С. 854–860.
18. Мацоян С.Г., Погосян Г.М., Жамкочян Г.А. Циклическая полимеризация и сополимеризация. XXVIII. Синтез и изучение циклической полимеризации некоторых N-замещенных производных диаллил- и диметилаллиламина // Изв. АН. Арм. СССР. Сер. хим.н. 1964. Т. 17, № 1. С. 62–68.
19. Щербина Ф.Ф., Федорова И.П., Горлов Ю.И. Передача цепи при полимеризации аллиламинов и его ацилпроизводных // Высокомолек. соединения. А. 1970. Т. 12, № 9. С. 2042–2045.
20. Zubov V.P., Vijaga Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. Reactivity of allyl monomers in radical polymerization // J. Macromol. Sci-Chem. A. 1979. V. 13, № 1. P. 111–131.
21. Васильева Ю.А., Малкандуев Ю.А., Тимофеева Л.М. К вопросу об активности радикалов передачи цепи на мономер при радикальной полимеризации диаллиламинов // МКХТ-96: тезисы докладов X Межд. конф. молодых ученых по химии и химической технологии. 1996. С. 92.
22. Топчиев Д.А., Сивов Н.А., Гуталс Э.Дж. Макромолекулярный дизайн новых катионных полиэлектролитов // Изв. АН. СССР. Сер. хим. н. 1994. № 11. С. 1976–1982.
23. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Васильева Ю.А., Громова Г.Л., Тимофеева Г.И., Филатова Н.А. Механизм и кинетические особенности процессов получения новых полимеров на основе диаллиламина // Высокомолек. соединения А. 2005. Т. 47, № 6. С. 916–933.
24. Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. New ways in synthesis of Macromolecular cationic Polyelectrolytes based on N,N-Diallylamines // 2nd Iupac sponsored international symposium santa-margherita figure 26–31 May. 1996. Prep. Book. P. 148.
25. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Butaeva R.J., Murzabekova T.G., Topchiev D.A. New ways in synthesis of Macromolecular anionic Polyelectrolytes based on N,N-Diallylamines // 36-th Iupac international symposium on macromolecules. Seol. 4–9 August. 1996. P. 78.
26. Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б., Мурзабекова Т.Г., Топчиев Д.А. Полимеризация мономеров на основе N-алкил-N,N-диаллиламинов // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тезисы докладов. Казань. 2003. С. 258.
27. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Крапивин А.М., Шрейдер В.А., Кабанов В.А. О циклической структуре полимера N,N-диаллил-N,N-диалкиламмонийхлоридов // Высокомолекул. соединения А. 1982. Т. 24, № 6. С. 473.
28. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов // Высокомолекул. соединения А. 1988. Т. 30. С. 675.
29. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А., Коршак Ю.В., Микитаев А. К. Кабанов В.А. Кинетика радикальной полимеризации N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида в концентрированных водных растворах // Acta Polymerica. 1985. V. 36, № 7. С. 372.
30. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т. Особенности кинетики радикальной полимеризации мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийхлоридов // Высокомолекул. соединения А. 1988. Т. 30. С. 675.
31. Топчиев Д.А., Нажметдинова Г.Т., Карташевский А.И., Нечаева А.В., Кабанов В.А. Влияние вязкости растворов мономера на константу скорости бимолекулярного обрыва цепей при радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов // Изв. АН СССР. Сер. хим. н. 1983. № 10. С. 2232.
32. Нажметдинова Г.Т., Шрейдер В.А., Топчиев Д.А., Кабанов В.А. Влияние природы N-алкильного заместителя и противоиона на кинетику радикальной полимеризации мономерных четвертичных солей диаллилового ряда // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. № 5. С. 204.
33. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллиламмонийгалогенидов // Высокомолекул. соединения А. 1988. Т. 30. С. 675.

34. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. Полимеризация аллиловых соединений // Успехи химии. 1970. Т. 39, № 2. С. 276.
35. Аскарлов М.А., Рашидова С.Ш., Джалилов А. Т., Трубицина С.Н. Регулирование процесса радикальной полимеризации. Ташкент: Фан УзССР. 1975. С. 223.
36. Пат. 3497478 США. 1970.
37. 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. Заявка 2010108879 от 11.03.2010 г.
38. Патент (РФ) № 2439086. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев, А.К. Микитаев. Оpubл. 10.01.2012.
39. Нажметдинова Г.Т. Радикальная полимеризация галоидных солей N,N-диалкил-N,N-диаллиламмония: дисс. ... канд. хим. наук. – М.: ИНХС, АН СССР, 1983. 189 с.
40. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 378 с.
41. Канао С., Сакаери Я. Yakugaku zasshi // J. Pharm. Soc. Japan. 1966. Т. 86, № 1161105–1108, РЖХ.
42. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений: учебное пособие. Нальчик: Каб.-Балк ун-т, 2003. 62 с.

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИАЗОМЕТИНЭФИРОВ С ТРИАРИЛМЕТАНОВЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ

*Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Маламатов А.Х., Кяров А.А., Кишева С.М.

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

*boruk-chemical@mail.ru

Показано, что полимеры, содержащие триарилметановые фрагменты, химически активны в реакциях замещения атома водорода триарилметановой группировки. Для направленного замещения подвижного атома водорода метановой группы использован бромсукцинимид. Получены бром- и гидроксилзамещенные полиазометинэфиры и подтверждены химические структуры полученных соединений.

Ключевые слова: полиазометинэфиры, триарилметановые фрагменты, реакционность, химическая модификация, строение.

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF POLYAZOMETHINE ESTERS WITH TRIARILMETHANE FRAGMENTS IN THE MAIN CHAIN

Borukayev T.A., Shaov A.Kh., Malamатов A.Kh., Kyarov A.A., Kisheva S.M.

Kabardino-Balkarian State University

It was shown that the polymers containing triarylmethane fragments are chemically active in the substitution reactions of the hydrogen atom of triarylmethane grouping. For the directed substitution of the mobile atom of hydrogen of the methane group, broomsuccinimide is used. Broom- and hydroxysubstituted polyazomethine esters were obtained and the chemical structures obtained by the compounds were confirmed.

Key words: polyazomethine esters, triarylmethane fragments, reactivity, chemical modification, structure.

Полимерным макромолекулам присущи химические реакции, которые известны в органической химии для насыщенных и ненасыщенных алифатических и ароматических углеводородов и их производных, других низкомолекулярных аналогов соответствующих полимеров [1]. В этом плане полимерные азометины, содержащие достаточно реакционноспособные фрагменты —C=N— группы, могут участвовать в реакциях восстановления, гидролиза, комплексообразования и т.д. [2, 3].

Полученные в работе [4] полиазометинэфиры с триарилметановыми фрагментами в основной цепи также могут участвовать в различных химических превращениях. В частности, синтезированные полиазометинэфиры содержат в основной цепи не только азометиновую группу, но и другие реакционноспособные центры – лабильный атом водорода триарилметановой группы, сложноэфирную или ненасыщенную связи.

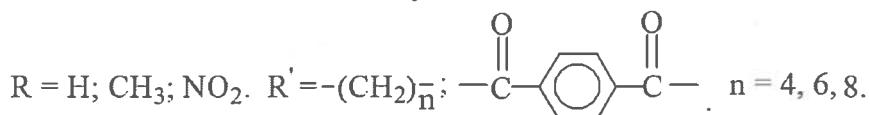
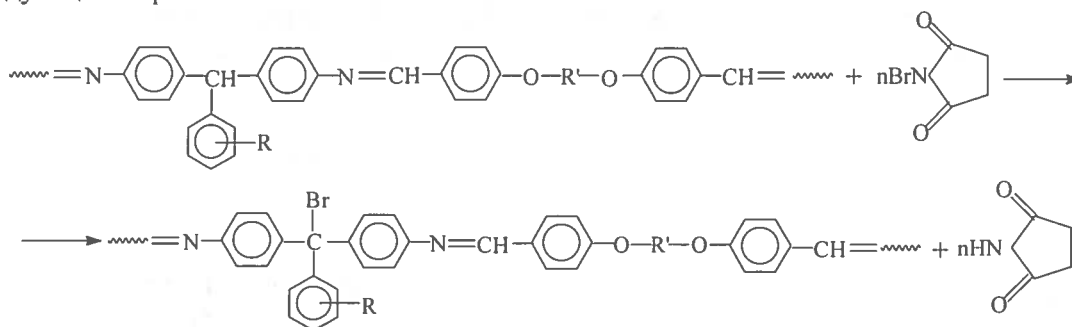
Настоящая работа посвящена направленной химической модификации полиазометинэфиров с триарилметановыми фрагментами в основной цепи с целью получения галоген- и гидроксилсодержащих полимерных азометинов.

Известно, что реакционная способность азометиновой группы основывается на полярности связи, являющейся следствием I-эффекта атома азота и поляризуемости азометиновой группы: $\text{>C}^{\delta+}=\text{N}^{\delta-}\text{—R}$. При этом азометиновую группу можно рассматривать как гетероаналог карбонильных соединений [5], что определяет их реакционную способность.

Для введения атома галогена в различные органические соединения наиболее часто используют молекулярные галогены, а также N-галогенпроизводные различных аминов и амидов. Среди этих соединений наиболее часто используют N-бромсукцинимид, т.к. он легко синтезируется из сукцинимид, а также позволяет замещать в первую очередь имеющиеся подвижные атомы водорода в органических соединениях [6]. Именно из-за способности направленно замещать подвижные атомы водорода, в нашем случае это атом водорода триарилметанового фрагмента, в исследовании для бромирования был выбран N-бромсукцинимид. Кроме того, немаловажный аспект – при использовании

N-бромсукцинимид отсутствует выделение низкомолекулярного вещества – бромоводорода, что позволяет относить его к «зеленым» реагентам.

Процесс бромирования полиазометинэфира проводили следующим образом. В двухгорлой колбе емкостью 100 мл растворяли в 10 мл хлороформа 0,1 г (0,18 ммоль) полимера, полученного на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксигексана. Затем в смесь при перемешивании добавляли 0,032 г (0,18 ммоль) бромсукцинимид. Раствор при этом постепенно окрашивается в малиновый цвет. Реакцию проводили при комнатной температуре в течение 3 часов. Смесь выливали в гептан. Выпавший осадок, имевший кремовый цвет, отфильтровывали и промывали несколько раз метанолом. Продукт сушили до постоянного веса в вакууме при температуре 60–70 °С. Выход бромированного полимера составлял 90 % от теоретического. Схему реакции можно представить следующим образом:



Полученный бромсодержащий полиазометинэфир представлял собой аморфное вещество кремового цвета, растворимое в органических растворителях (ацетон, хлороформ, диметилсульфоксид и т.д.).

Строение полученных бромсодержащих полиазометинэфиров подтверждали с помощью ^1H -ЯМР, ИК-спектроскопии и элементного анализа. При этом ^1H -ЯМР спектры (CDCl_3) записывали на приборе MSL-300 «Брукер» с Фурье-преобразователем. ИК-спектры снимали на приборе «Sprekord-M-82» в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr.

Элементный анализ бромпроизводного полимера близок к расчетному (найденное и расчетное количество Br соответственно 13,3 и 12,4 %).

На рис. 1 приведен ПМР-спектр бромсодержащего полиазометинэфира (спектр 1) на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформил-дифеноксигексана, где наблюдается исчезновение сигнала, соответствующего атому водорода трифенилметановой группы.

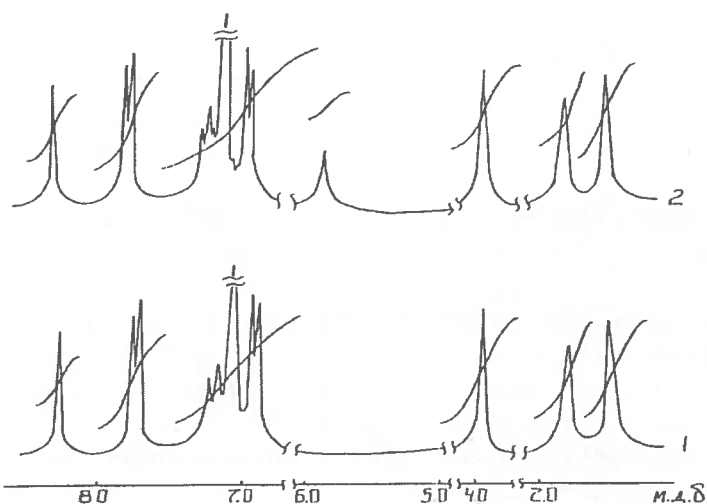


Рис. 1. ^1H -ЯМР спектры полимеров: 1) бромсодержащего полиазометинэфира; 2) гидроксилсодержащего полиазометинэфира

Дальнейший анализ спектра показывает наличие следующих полос, соответствующих сигналам протонов ароматических ядер 6,7–8,0 м.д., пик с хим. сдвигом 8,3 м.д., принадлежащий азометиновой группировке, а протонам метиленовых групп соответствуют сигналы с хим. сдвигом 4,0; 1,8 и 1,5 м.д.

В ИК-спектре полученного бромпроизводного полимера С Br-группе соответствует полоса в области 650 см^{-1} (рис. 2).

Как отмечалось выше, бромсодержащие полиазометинэфиры хорошо растворяются в органических растворителях. Это позволило провести его дальнейшее превращение, замещение атома брома в полиазометинэфире. Так, добавлением спиртового раствора щелочи к раствору бромсодержащего полимера в тетрагидрофуране получен полиазометинэфир, содержащий вместо брома гидроксильную группу. Реакция протекает по следующей схеме:

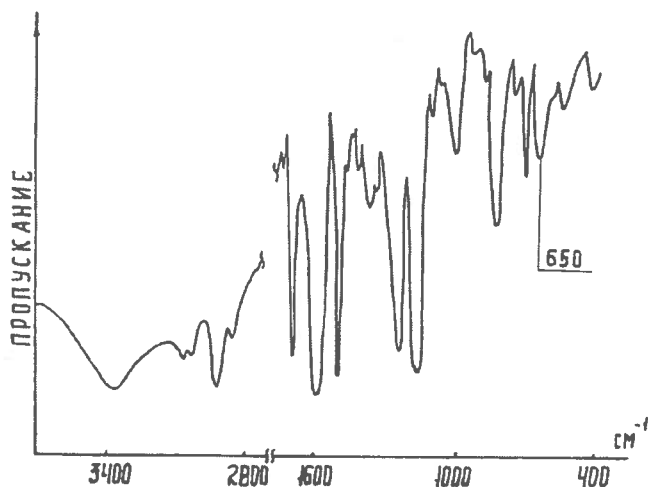
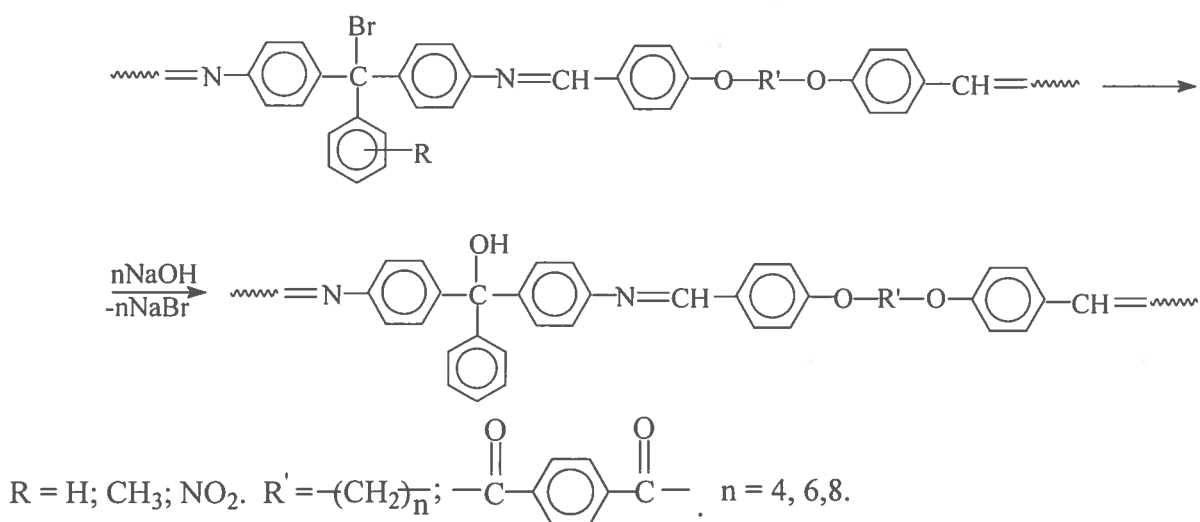


Рис. 2. ИК-спектр бромзамещенного полиазометинэфира

Указанную реакцию проводили при комнатной температуре в течение 2 часов. Концентрация полимера составляла 0,036 моль/л. В процессе реакции замещения атома брома на гидроксильную группу наблюдалось изменение окраски раствора от кремовой до бледно-желтой. Продукт хорошо растворим в органических растворителях (тетрагидрофуране, ацетоне, хлороформе, диметилформамиде и т.д.).

Строение гидроксилсодержащих полиазометинэфиров подтверждали с помощью ^1H -ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Элементный состав полученных продуктов близок расчетному.

На рис. 1 приведен ^1H -ЯМР-спектр гидроксилсодержащего полиазометинэфира (спектр 2). Анализ спектра позволяет обнаружить наличие протонов следующих групп: сигналы с хим. сдвигом 4,0; 1,8 и 1,5 м.д., соответствующие протонам метиленовых групп, система пиков в области 6,5–8,0 м.д., характеризующая ароматические протоны. К азометиновой группе относится сигнал с хим. сдвигом 8,3 м.д., а протону гидроксильной группы принадлежит пик с хим. сдвигом 5,7 м.д.

Таким образом, показана возможность химического превращения полиазометинэфиров с триарилметановыми фрагментами в основной цепи. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей модификации полиазометинэфиров с целью создания высокоспиновых материалов, которые найдут применение в электронике и электротехнике.

Работа выполнена в рамках ГЗ № 4.5516.217/БЧ.

Библиография

1. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Шитов Д.Ю., Костягина В.А., Горбунова И.Ю. Химические реакции полимеров. Некоторые принципы современной классификации // Пластические массы. 2014. № 1–2. С. 10–18.
2. Cordes E.N., Jencks W.R. On the Mechanism of Schiff Base Formation and Hydrolysis // J. Amer. Chem. Soc. 1962. V. 84. P. 832–834.
3. Терентьев А.П., Родэ В.В., Рухадзе Е.Г. Исследование в ряду хелатных полимеров // Высокомолек. соед. 1990. Т. 2. С. 1557–1563.
4. Борукаев Т.А. Тленкопачев М.А., Бондаренко Т.Н., Филатова М.П., Дзюбина М.А., Паренаго О.П., Микитаев А.К. Термические свойства полиазометинэфиров на основе диаминов триарилметанового ряда // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38, № 3. С. 503–507.
5. Дрюк В.Г. Реакционная способность органических соединений. Днепропетровск: ДГУ, 1979. 100 с.
6. Зубанова Е.А., Вирзум Л.В., Белякова М.В., Крылов Е.М. Бромирование этилбензола N-бромсукцинимидом в среде уксусной кислоты // Мат. XIV молодеж. конф. по орган. хим. Екатеринбург, 2011. С. 363–364.

СИЛА ВАНДЕРВААЛЬСОВА ПРИТЯЖЕНИЯ НАНОЧАСТИЦЫ К ПЛОСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Канаметов А.А.

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

kanametov_a@mail.ru

В рамках аддитивного приближения для парных межатомных потенциалов с дополнительной перенормировкой константы взаимодействия получено выражение для силы Ван-дер-Ваальса между сферической наночастицей и пластиной. Рассмотрено влияние оксидных и водных пленок на константу силового взаимодействия (константу Гамакера). Показано, что в случае наночастицы золота и толстой золотой пластины, покрытой пленкой диоксида кремния, сила Ван-дер-Ваальса уменьшается примерно в 1,5–10 раз. В случае водной пленки уменьшение составляет несколько десятков процентов.

Ключевые слова: флуктуационно-электромагнитное взаимодействие, сила вандерваальсова притяжения, наночастица, диэлектрическая поверхность, тонкие пленки.

ATTRACTIONAL VAN DER WAALS FORCE ON A NEUTRAL PARTICLE NEAR A FLAT SURFACE

Kanametov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

In the additive approximation for paired interatomic potentials with additional renormalization of the interaction constant, an expression is obtained for the Van-der-Waals force between a spherical nanoparticle and a plate. The influence of oxide and water films on the force interaction constant (Hamaker constant) is considered. It is shown that in the case of a gold nanoparticle and a thick gold plate coated with a silicon dioxide film, the Van-der-Waals force decreases by about 1.5–10 times. In the case of an aqueous film, the reduction is a few tens of percent.

Key words: fluctuating electromagnetic interaction, attractional Van-der-Waals force, nanoparticle, dielectric surface, thin films.

Введение

В настоящее время большое внимание специалистов в области физики и химии обращено к таким сложным и в то же время играющим в природе и в технике достаточно важную роль системам, как коллоидные взвеси органических и неорганических микро- и наночастиц и аэрозолей. Помимо важного прикладного значения в области создания искусственных композиционных материалов с заданными свойствами и значительной роли, которую они могут играть в качестве наполнителей и смазывающих составов в подвижных узлах различных систем (в том числе и нано- и микромеханических систем), изучение таких систем имеет важнейшее значение для определения фундаментальных механизмов формирования и эволюции коллоидных систем и аэрозолей, находящихся в различных условиях.

Одной из ключевых проблем, требующих решения в этой области, на сегодняшний день является проблема устойчивости аэрозолей. Решение данной проблемы напрямую связано с пониманием механизмов бесконтактного взаимодействия наноструктурных включений в коллоидах и золях с корректным учетом влияния поверхностей, ограничивающих саму систему. Здесь, как и во многих наносистемах, в полном соответствии с размерным эффектом стенки, ограничивающие систему, вносят все возрастающий вклад в свойства системы по мере уменьшения ее размеров. В этой связи представляется актуальным рассмотреть взаимодействие наночастиц с поверхностями на наномасштабном уровне расстояний между ними.

По своей природе взаимодействия, ответственные за образование связей в коллоидах и золях, являются электромагнитными. В простейшем случае их можно разделить на взаимодействия заряженных тел и нейтральных кластеров и молекул органических и неорганических соединений. До не-

давнего времени адекватное описание взаимодействий между нейтральными телами представляло собой сложную задачу даже для простейших геометрических конфигураций, а корректный учет влияния диэлектрических слоев на поверхностях взаимодействующих материалов был затруднен. В настоящей статье предпринята попытка определения влияния пленок диэлектрических материалов на взаимодействия нейтральных макроскопических тел с наночастицами.

Цель работы: разработка аналитической и численной модели силового взаимодействия нейтральной наночастицы с плоской поверхностью, покрытой диэлектрической пленкой.

Теоретическая модель

Известно, что основной вклад в силу взаимодействия между нейтральными телами вносят силы Ван-дер-Ваальса, которые являются дальнедействующими (от единиц нанометров до нескольких десятков нанометров) в сравнении с химическими силами. В общем случае сила вандерваальсова взаимодействия складывается из трех слагаемых: 1) силы Кеезома (взаимодействие, обусловленное вращением молекулярных диполей); 2) силы Дебая (взаимодействие перманентных диполей с индуцированными ими диполями нейтральных атомов и молекул) и 3) силы Лондона (дисперсионное взаимодействие), обусловленных спонтанными дипольными моментами (см., например, [1]). Наибольший вклад в силы Ван-дер-Ваальса вносят силы Лондона. Все разновидности вандерваальсовых сил диполь-дипольного типа объединяются формулой:

$$U_{vdW}(R) = -\frac{C_L + C_D + C_K}{R^6}, \quad (1)$$

где C_L , C_D и C_K – константы взаимодействия соответственно для механизмов Лондона, Дебая и Кеезома [1]. Для сферически-симметричных изотропных частиц и атомов константа C_L (C_6) обычно выражается через соответствующие поляризуемости $\alpha_{1,2}(i\omega)$ частиц на мнимых частотах:

$$C_6 = \frac{3\hbar}{\pi} \int_0^\infty \alpha_1(i\omega) \alpha_2(i\omega) d\omega. \quad (2)$$

Для силы взаимодействия малых частиц вещества (атомов), пренебрегая вкладами C_D и C_K в выражении (1), можно записать:

$$F_{vdW} = -\frac{dU_{vdW}}{dR} = -\frac{6C_6}{R^7}, \quad (3)$$

где R – расстояние между частицами (атомами). Для расчета взаимодействия между протяженными телами сложной формы, обладающими произвольными материальными свойствами, применяются различные упрощения, поскольку практически на сегодняшний день нет единого теоретического подхода, основанного на решении общей электродинамической задачи для конкретной геометрии взаимодействующих объектов. Исключение составляют простейшие случаи: взаимодействие плоско-параллельных пластин с вакуумной щелью [2] или с щелью, заполненной третьим веществом [3], и взаимодействие малой сферической частицы с толстой пластиной [4]:

$$F_{vdW} = -\frac{AR}{6z^2}. \quad (4)$$

Формула (4) справедлива для случая $R \gg z$, где R – радиус сферического тела, z – расстояние между частицей и поверхностью пластины. Одним из методов, с помощью которого можно получить данное выражение, является метод аддитивного суммирования парного потенциала (1), в котором не учитываются вклады Дебая и Кеезома.

В практически важных задачах соотношение $R \gg z$ часто не выполняется, поэтому целесообразно провести расчет, который учитывает соотношение между R и z вида $R \approx z$. Для этого используем метод суммирования парного потенциала взаимодействия. Рассмотрим вандерваальсово взаимодействие протяженной сферической наночастицы с толстой пластиной. Сначала найдем взаимодействие одного атома с бесконечной тонкой пластиной, характеризующейся однородной поверхностной плотностью атомов, n_s (рис. 1).

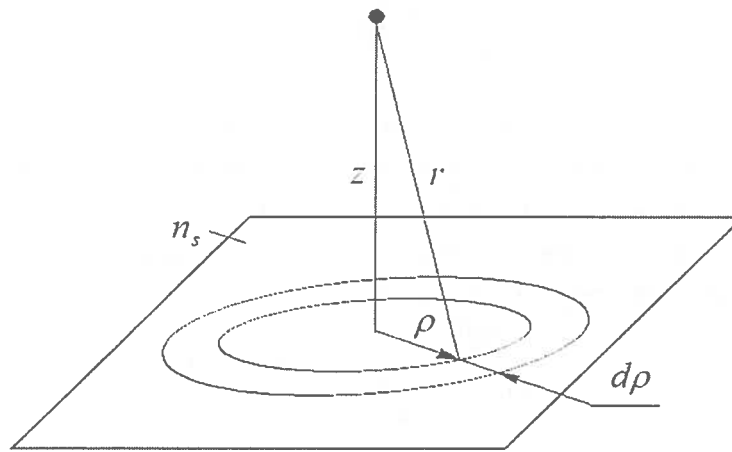


Рис. 1. Схематическое изображение атома над бесконечно тонкой плоскостью: z – расстояние между атомом и плоскостью, r – расстояние между атомом и текущей точкой на плоскости, ρ – радиус текущего кольца и $d\rho$ – бесконечно малое приращение радиуса текущего кольца

$$u_1(z) = -C_6 \int_0^{\infty} \frac{2\pi n_s \rho d\rho}{(z^2 + \rho^2)^3} = -\frac{2\pi C_6 n_s}{5z^4}. \quad (5)$$

Используя (5), легко также найти энергию взаимодействия атома с толстой пластиной, характеризующейся объемной плотностью атомов n_2 , разбивая ее на тонкие слои с поверхностной концентрацией n_s . Для этого полагаем $n_s \rightarrow n_2 dz'$ и интегрируем $u_1(z')$ в пределах от z до ∞ :

$$u_2(z) = n_2 \int_z^{\infty} u_1(z') dz' = -\frac{2\pi}{15} C_6 n_2 \frac{1}{z^3} = -\frac{C_3}{z^3}. \quad (6)$$

На следующем этапе расчета заменяем атом протяженной сферой, характеризующейся однородным распределением атомов с плотностью n_1 (рис. 2). Результирующий потенциал вандерваальсова взаимодействия зонда с пластиной будет выражаться однократным интегралом по высоте z' зонда:

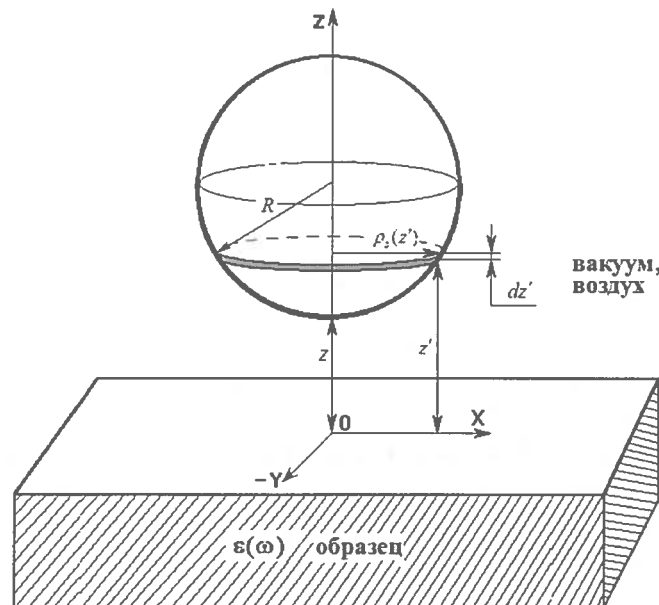


Рис. 2. Схематическое изображение сферической наночастицы над поверхностью толстой пластины: z' – текущее значение переменной интегрирования (формула 7); dz' – соответствующее бесконечно малое приращение. Параметры: z – расстояние между наночастицей и поверхностью, $z + 2R$ – верхний предел интегрирования в (7); $\rho_s^2(z')$ – разъясняется далее по тексту

$$U_{vdW}(z) = C_3 n_2 \int_z^{z+2R} \frac{\pi \rho_s^2(z')}{z'^3} dz', \quad (7)$$

где R – радиус закругления сферы (рис. 2). Смысл подынтегральных функций в (7) очевиден: $\pi \rho_s^2(z') dz'$ представляет элементарный объем сферической наночастицы, все атомы которой удалены на одинаковое расстояние z' от поверхности пластины. Для сферы можно записать $\rho_s^2(z') = R^2 - (R + z - z')^2$. Сила взаимодействия находится дифференцированием (7): $F_{vdW}(z) = -dU_{vdW}/dz$. После элементарного интегрирования и последующего дифференцирования по переменной z выражений в правой части (7) окончательно находим:

$$F_{vdW}(z) = -C_6 \frac{3\hbar}{4\pi} \left[\frac{R^3}{z^2(z+2R)^2} \right], \quad (8)$$

где C_6 модифицируется для частицы и толстой пластины заменой $\alpha_2(i\omega)$ на $\Delta(i\omega) = \frac{\varepsilon_2(i\omega) - 1}{\varepsilon_2(i\omega) + 1}$, $\varepsilon_2(i\omega)$ – диэлектрическая функция (от мнимой частоты) материала пластины. Если в (8) принять условие $R \gg z$ и произвести предельный переход $\lim_{z/R \rightarrow 0} [F_{vdW}(z)]$, то приходим к формуле (4). Таким образом, подтверждается, что (4) является предельным случаем (8).

В практически важных случаях взаимодействие наночастицы с поверхностью происходит либо на воздухе, либо в атмосфере буферного газа. В этом случае на поверхности пластины всегда имеется небольшая водная пленка толщиной около 1 нм. Кроме того, поверхность может быть покрыта пленкой окисла. Поэтому сила Ван-дер-Ваальса между протяженной наночастицей и поверхностью также должна отличаться от таковой в случае контакта чистых материалов. Для оценки этого влияния воспользуемся методом, применявшимся в работе [5]. Запишем общее выражение для силы Ван-дер-Ваальса между малой сферической частицей радиуса R и плоской поверхностью, ограничивающей однородную поляризующую среду (толстую пластину) [4]:

$$F = -\frac{2\hbar}{\pi} \int_0^\infty dk k^3 \exp(-2kz) \int_0^\infty d\omega \alpha(i\omega) \Delta(i\omega); \quad (9)$$

$$\alpha(i\omega) = R^3 \frac{\varepsilon_1(i\omega) - 1}{\varepsilon_1(i\omega) + 2}; \quad (10)$$

$$\Delta(i\omega) = \frac{\varepsilon_2(i\omega) - 1}{\varepsilon_2(i\omega) + 1}, \quad (11)$$

где $\varepsilon_{1,2}(i\omega)$ – диэлектрические функции (от мнимой частоты) материалов зонда и пластины, $\alpha(\omega)$ – поляризуемость частицы. Формула (9) предполагает наличие вакуумной (воздушной) щели между частицей и плоскостью и справедлива при условии $R/z \ll 1$, где z – расстояние центра частицы от поверхности. После очевидного интегрирования по волновым векторам из (9) вытекает хорошо известный результат [6]:

$$F = -\frac{3\hbar}{4\pi z^4} \int_0^\infty d\omega \alpha(i\omega) \Delta(i\omega). \quad (12)$$

При наличии на образце адсорбированной пленки толщиной d , как было показано в [7], формула (9) модифицируется заменой:

$$\Delta(\omega) \rightarrow D(\omega, k) = \frac{\Delta_1(\omega) - \Delta_2(\omega) e^{-2kd}}{1 - \Delta_1(\omega) \Delta_2(\omega) e^{-2kd}}, \quad (13)$$

где $\Delta_1 = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 1}$, $\Delta_2 = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$, $\varepsilon_{1,2} = \varepsilon_{1,2}(\omega)$. Для упрощения расчетов представим (13) в следующем виде:

$$D(\omega, k) = (\Delta_1(\omega) - \Delta_2(\omega) \exp(-2kd)) \sum_{n=0}^{\infty} (-\Delta_1(\omega) \Delta_2(\omega))^n \exp(-2kdn). \quad (14)$$

Подставляем (14) в (9) для того, чтобы выполнить интегрирование по волновому вектору k . Выражение для взаимодействия наночастицы с пластиной находится следующим образом: формула (12) рассматривается как локальное соотношение для малого объема вещества наночастицы dV , а величина суммарной силы Ван-дер-Ваальса находится интегрированием по объему наночастицы (в аддитивном приближении). В частности, для сферической частицы с радиусом R , отделенной узкой щелью z от пластины (z – минимальное расстояние сферической частицы от поверхности), в (12) нужно сделать замену $R^3 \rightarrow \frac{3}{4\pi} dV = \frac{3}{4\pi} 2\pi R(z' - z)dz$ и выполнить интегрирование по z в пределах $(z, z + 2R)$. В результате получим:

$$F_{vdW}(z, d) = -\frac{3\hbar}{4\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{A_{1n} R^3}{z_1^2 (z_1 + 2R)^2} - \frac{A_{2n} R^3}{z_2^2 (z_2 + 2R)^2} \right); \quad (15)$$

$$A_{1n} = \int_0^{\infty} d\omega \Delta_1(i\omega)^{n+1} \Delta_2(i\omega)^n \frac{\varepsilon_1(i\omega) - 1}{\varepsilon_1(i\omega) + 2}; \quad (16)$$

$$A_{2n} = \int_0^{\infty} d\omega \Delta_1(i\omega)^n \Delta_2(i\omega)^{n+1} \frac{\varepsilon_1(i\omega) - 1}{\varepsilon_1(i\omega) + 2}. \quad (17)$$

Как и в предыдущем случае, совершая предельный переход $\lim_{z/R \rightarrow 0} [F_{vdW}(z, d)]$ в (15), можно убедиться, что мы приходим к выражению, полученному в [5], вида:

$$F(z, d) = -\frac{3\hbar R}{16\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{A_{1n}}{(z + dn)^2} - \frac{A_{2n}}{(z + d(n+1))^2} \right). \quad (18)$$

Результаты расчета

Представляет интерес сравнить (8) и (15) для пленок различных материалов с разной толщиной d . Для диэлектрической функции металла воспользуемся приближением Друде:

$$\varepsilon(i\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega/\tau}, \quad (19)$$

где ω_p и τ – плазменная частота и время релаксации электронов. Примем (для золота) $\omega_p = 1.37 \cdot 10^{16}$ рад/с и $\tau = 1.88 \cdot 10^{-14}$ с. Для прослойки воды используем аппроксимацию [8] ($\omega_0 = 3.3 \cdot 10^{15}$ рад/с):

$$\varepsilon(i\omega) = \left(1 + \frac{\omega_0}{\omega} \right)^2, \quad (20)$$

а для диоксида кремния, соответственно,

$$\varepsilon(i\omega) = 1 + \frac{2.513}{0.775 + (\omega/\omega_1)^2 + 0.522(\omega/\omega_1)} + \frac{3.727}{5.845 + (\omega/\omega_1)^2 + 0.751(\omega/\omega_1)}, \quad (21)$$

где $\omega_1 = 8.5 \cdot 10^{13}$ рад/с. Формула (20) успешно применялась в [9].

На рис. 3 и 4 показаны результаты расчета отношения сил Ван-дер-Ваальса, вычисленных по формулам (18) и (8) для пленок воды на золоте и пленок диоксида кремния на золоте в зависимости от величины отношения z/d , при $R = 15$ нм. Как видно из рисунков, наличие диэлектрических пленок существенно уменьшает силу взаимодействия наночастицы с образцом. Влияние пленки воды, в отличие от влияния пленки диоксида кремния, менее значительно, поскольку вода обладает более высокой диэлектрической проницаемостью, что делает ее свойства ближе к свойствам чистой металлической поверхности.

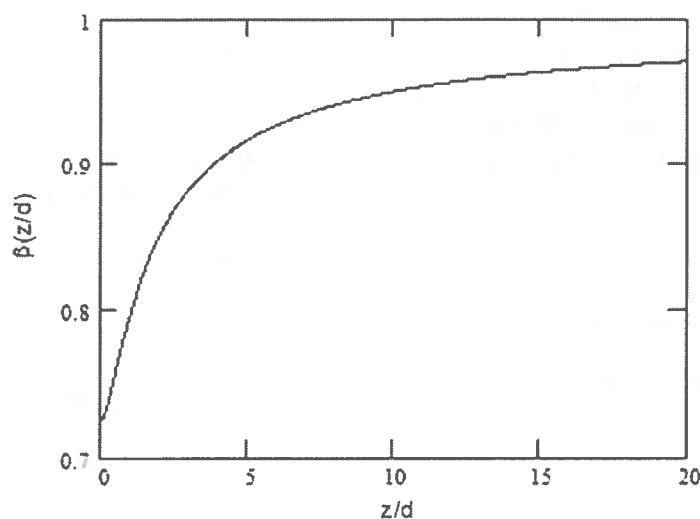


Рис. 3. Относительная величина силы Ван-дер-Ваальса между сферической наночастицей и пластиной золота, покрытой пленкой воды разной толщины (при отсутствии пленки $\beta(z/d) = 1$)

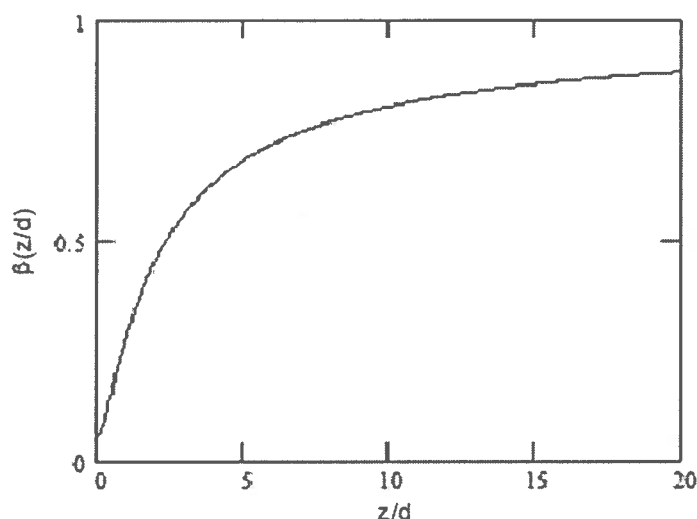


Рис. 4. Относительная величина силы Ван-дер-Ваальса между сферической наночастицей и пластиной золота, покрытой пленкой диоксида кремния

Выводы

В аддитивном приближении получено выражение для силы вандерваальсова притяжения сферической наночастицы к гладкой плоской поверхности. В качестве исходного использовалось выражение для силы взаимодействия нейтральных частиц, полученное в рамках теории флуктуационно-электромагнитного взаимодействия в незапаздывающем приближении. Численные оценки выполнены для сферической наночастицы и материала поверхности, характеризующихся зависящей от частоты диэлектрической проницаемостью в модели Дебая. При расчете силы притяжения учтено влияние тонкой диэлектрической пленки, образующейся на поверхности пластины. По результатам расчета можно сделать вывод о том, что наличие диэлектрических пленок в значительной степени влияет на величину силы взаимодействия.

Библиография

1. Butt H., Cappella B., Kappl M. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications // *Surf. Science Rep.* 2005. V.59. P. 1–152.
2. Лифшиц Е.М. Теория молекулярных сил притяжения между твердыми телами // *ЖЭТФ*. 1955. Т. 29, № 1(7). С. 94–110.

3. Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Общая теория вандерваальсовых сил // УФН. 1961. Т. 73, № 3. С. 381–422.
4. Дедков Г.В., Кясов А.А. Флуктуационно-электромагнитное взаимодействие движущихся тел // Наноструктуры. Математическая физика и моделирование. 2009. Т. 1, № 2. С. 5–58.
5. Дедкова Е.Г. Контактная атомно-силовая спектроскопия металлических пленок и диэлектрических материалов: дисс. ... канд. физ. мат. наук. Нальчик, 2008. 166 с.
6. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука, 1988. 344 с.
7. Дедков Г.В., Кясов А.А., Дедкова Е.Г. О бесконтактном трении и теплообмене в наноструктурах // Нано- и микросистемная техника. 2005. № 6. С. 2–8.
8. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. 400 с.
9. Дедков Г.В., Кясов А.А. Радиационный теплообмен сферической частицы с пластиной // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36, № 18. С. 32–39.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ИНГИБИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Мазлоева А.М., *Лабазанова К.Х., Дурсинова А. А., Хадаева М.З.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*karina.labazanova.1995@mail.ru

Получены азометиновые соединения на основе мочевины и 4-гидрокси-3,5-дитретбутилбенальдегида, которые использованы в качестве стабилизирующих добавок к полиолефинам. Показаны возможные механизмы ингибирования термо- и фотоокислительной деструкции полиолефинов синтезированными азометиновыми соединениями.

Ключевые слова: полиолефины, азометины, ингибиторы термо- и фотоокислительной деструкции, полимерные материалы, механизмы стабилизации.

MULTIFUNCTIONAL INHIBITING ADDITIVES FOR POLYMER MATERIALS

Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Mazloyeva A.M., Labazanova K.Kh., Dursinova A.A., Khadaeva M.Z.

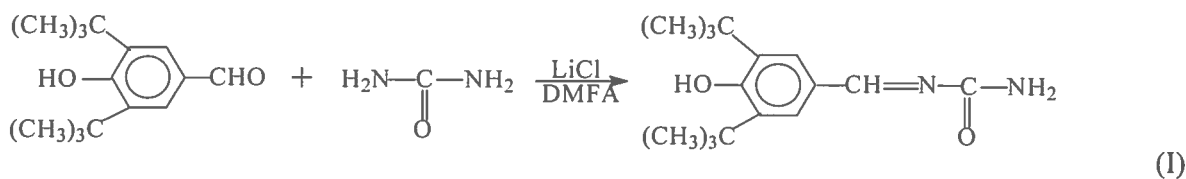
Kabardino-Balkarian State University

Possibility of increase of stability of polyolefins to harmful effects of heat and UF-sveta by means of low-molecular azomethines on the basis of melamine and 4-gidroksi-3,5-ditretbutilbenzaldegida is considered. Mechanisms of inhibition thermooxidizing polymers are shown by various multipurpose antioxidants.

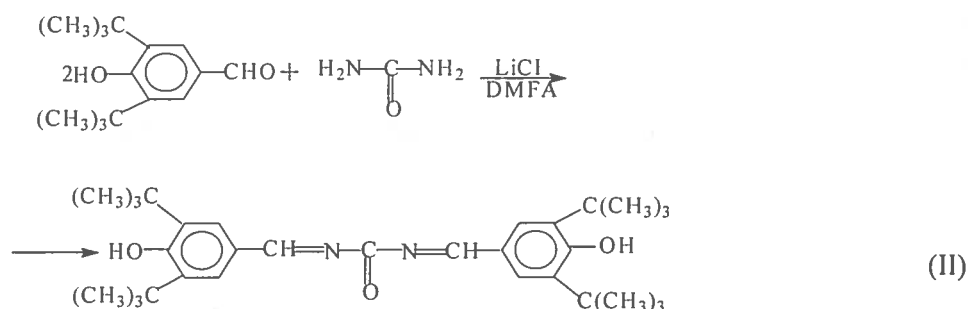
Key words: polyolefins, azomethines, inhibitoros of the thermal- and photooxidative degradation, polymeric materials, stabilization mechanisms.

В последние годы мы являемся свидетелями непрерывного роста объемов производства полимерных материалов. Как следствие, чрезвычайно большое значение приобретают вопросы повышения качества, надежности и долговечности получаемых из них изделий. Введение различных стабилизаторов в полимерные материалы позволяет не только увеличить сроки эксплуатации изделий, но и уменьшает многие потребительские свойства (прочность, эластичность, цвет, термостойкость и т.д.) [1–2].

Целью настоящей работы является поиск новых соединений с антиоксидантной активностью, изучение их физико-химических свойств и ингибирующую активность в процессе деструкции полимера. При этом в качестве перспективных стабилизаторов могут оказаться органические соединения, содержащие одновременно amino-, гидроксильную и азометиновую группы [3–4]. Для их получения с сохранением комплекса ценных свойств, характерных для антиоксидантов и в дополнение обладавших бы несколькими механизмами ингибирования деструктивных процессов, в работе использованы 4-гидрокси-3,5-дитретбутилбенальдегид и мочевины. Схемы реакций приведены ниже:



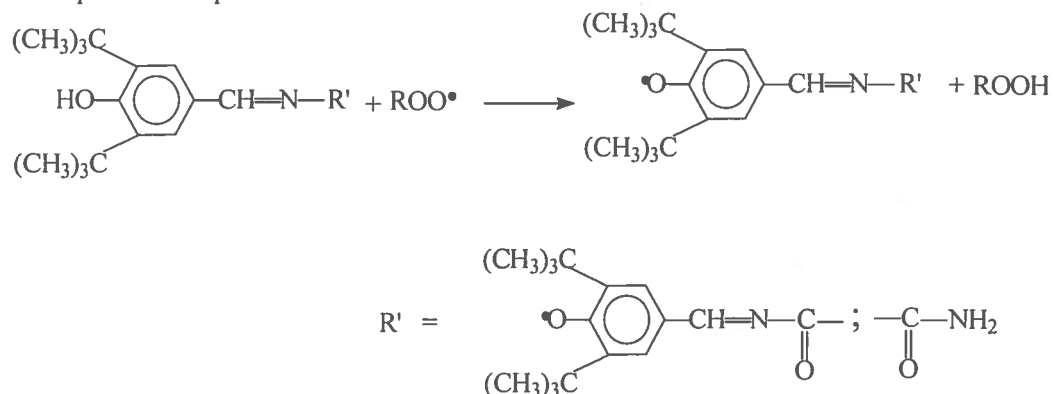
4-гидрокси-3,5-дитретбутилфенилазометинамид (азоаминофенол)



бис-(4-гидрокси-3,5-дитретбутилфенилазومتин)-кетон (диазодифенол)

Как видно из химического строения молекул, синтезированные соединения азоаминофенол (ААФ), диазодифенол (ДАДФ) имеют реакционноспособные центры, каждый из которых может участвовать в радикальных процессах. В частности, являясь пространственно затрудненными фенолами (антиоксиданты фенольного типа), в их структуру также входят азометиновые связи и аминогруппы, которые могут участвовать в радикальных процессах.

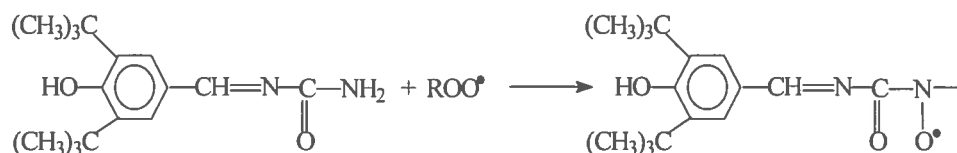
Известно [5–6], что активность фенольных антиоксидантов сильно зависит от их химического строения. Так, наличие в ядре в положениях 3 и 5 различных заместителей (например, алифатических групп) приводит к увеличению его активности. В нашем случае при окислительных процессах синтезированные антиоксиданты могут переходить в соответствующие феноксильные радикалы. Последние способствуют увеличению их антиокислительной активности и ингибированию процессов деструкции полимерного материала по схеме:



Следующая реакционноспособная группа, которая может участвовать в радикальных процессах – аминогруппа. Механизм действия аминогруппы в случае термоокислительной деструкции (ТОД) заключается в отрыве от него одного атома водорода, при котором образующийся радикал стабилизируется за счет его делокализации [7]:



В случае воздействия света аминогруппы азометинфенилмеламинов превращаются в нитроксильные радикалы, которые ещё более эффективно выступают в качестве УФ-стабилизаторов, чем исходные соединения. При этом наблюдаются высокая скорость образования макрорадикалов и ограниченный доступ кислорода.

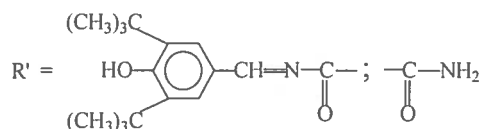
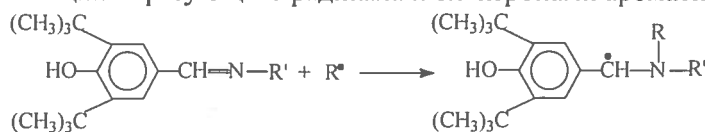


Механизм ингибирования ТОД полимеров полученными соединениями определяется также наличием азометиновых ($-\text{CH}=\text{N}-$) связей, способных акцептировать свободные радикалы, образующиеся при термо- и фотоокислении. Электроны таких систем способны при возбуждении переходить на более высокие энергетические уровни, что обуславливает эффективность этих соединений как акцепторов свободных радикалов, особенно при повышенных температурах.

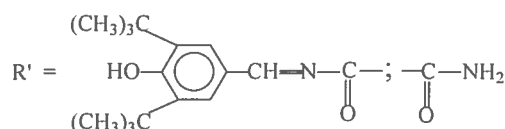
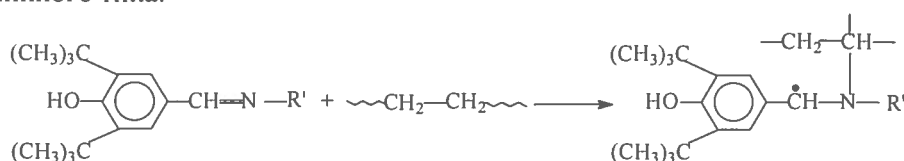
Принимая во внимание общепринятые механизмы действия ингибиторов термического окисления и учитывая результаты исследований [8], ингибирующее действие полученных в настоящей

работе соединений обусловлено еще и взаимодействием азометиновой группы с полимерной матрицей следующим образом:

1) взаимодействие свободных радикалов, образующихся при окислении полимеров с азометиновой связью и делокализации образующего радикала π -электронами ароматического кольца:

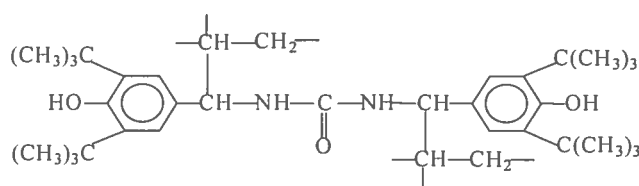
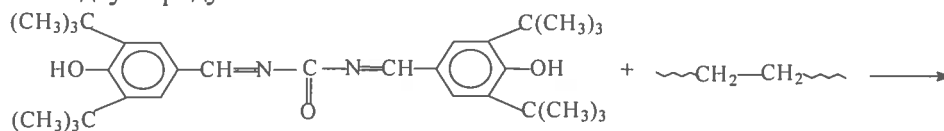


2) азометинфенилы, являясь чрезвычайно реакционно-активными химическими соединениями, могут реагировать непосредственно с полимерной матрицей с образованием в структуре макромолекул аминогрупп, которые способны взаимодействовать со свободными радикалами как обычные стабилизаторы аминного типа:

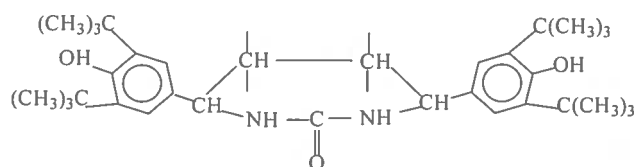
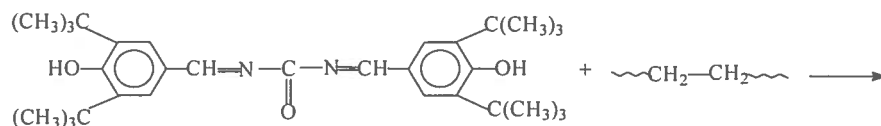


Установлено, что чем более электроноакцепторными являются заместители в бензольном кольце при $-\text{CH}=\text{N}-$ связи, тем большую ингибирующую активность они проявляют.

Следует отметить, что азометинфенилы, содержащие в своем составе две и более азометиновые группы, могут участвовать в реакциях с макромолекулой полимера, которые, возможно, приводят к образованию двух продуктов:



или



Азометиновые группы, являясь также хромофорными группами, могут поглощать УФ-излучение. В свою очередь, это дает основание использовать их как ингибиторов фотоокислительной деструкции.

Таким образом, приведенные механизмы стабилизации полиэтилена азометинфенильными антиоксидантами показывают, что данные соединения являются достаточно перспективными стабилизаторами, которые можно использовать в качестве многофункциональных ингибиторов термо- и фотоокислительной деструкции для различных полимерных материалов.

Библиография

1. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. и др. Стабилизаторы полимерных материалов // Пласт. массы. 2013. № 2. С. 37–43.
2. Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Begretov M.M., Mikitaev A.K. The degradation of polyethylene and mechanisms of its stabilisation by azomethinephenylmelamine compounds // Internat. Polymer Science and Technology. 2014. Т. 41. № 11. С. 43–48.
3. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. Эффективные системы стабилизаторов для ПЭВП // Материаловедение. 2012. № 9. С. 17–20.
4. Калинин Э.Л., Соковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 284 с.
5. Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Mikitaev A.K. Improving the resistance of high-density polyethylene to uv light // International Polymer Science and Technology. 2013. Т. 40, № 9. С. 29–32.
6. Ахмадулин Р.М. и др. Особенности стабилизирующего действия фенольного антиоксиданта 4,4'-бис(2,6-дитретбутилфенол) в процессах старения каучуков // Каучук и резина. 2006. № 3. С. 17–19.
7. Борукаев Т.А., Шкаленко Л.В., Машуков Н.И. и др. Ингибирование термоокислительной деструкции полибутилентерефталата полиазометинами // Пласт. массы. 2002. № 7. С. 16–17.
8. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Микитаев А.К. Новые ингибиторы термоокислительной деструкции для полимерных материалов // Материаловедение. 2010. № 8. С. 40.
9. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Мазлоева А.М. и др. Разработка эффективных многофункциональных ингибирующих добавок для полимерных добавок // Новые полимерные композиционные материалы: мат. XIII межд. науч.-практ. конф. 2017. С. 185–190.

СИНТЕЗ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ ПРАЗЕОДИМА ИЗ ХЛОРИДНОГО РАСПЛАВА

Тетова М.А., Шавлиева П.М., Шхагапсоева Р.Ж., Жаникаева З.А., Шогенова Д.Л., Кушхов Х.Б.

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

Золь-гель-методом получены оксиды празеодима и молибдена. Методом твердофазного синтеза получены вольфрамат и молибдат празеодима. Исследована зависимость состава полученных порошков от температуры и времени.

Ключевые слова: твердофазный синтез, золь-гель-технология, вольфраматы, молибдаты, фазовый состав.

SYNTHESIS OF MOLYBDATES AND TUNGSTATES OF PRASEODYMIUM FROM A CHLORIDE MELT

Tetova M.F., Shavlieva P.M., Shkhagapsoeva R.Zh., Zhanikaeva Z.A., Shogenova D.L., Kushkhov Kh.B.

Kabardino-Balkarian State University

Sol-gel-method produced powders of oxides of praseodymium and molibdenum. Powders of molybdates and tungstates of praseodymium were obtained by solid-phase synthesis. The dependense of the composition on the ratio of components, tempersture and calcination time was investigated.

Key words: solid-phase synthesis, sol-gel technology, tungstates, molybdates, phase composition.

Синтез вольфраматов и молибдатов празеодима проводили методом твердофазного синтеза, используя соответствующие реактивы. В качестве источника празеодима использовали безводный хлорид, в качестве источника молибдена (вольфрама) – молибдат (вольфрамат) натрия.

Сухие соли тщательно перемешивали, перетирали в определенных соотношениях и спекали при температуре 1173 К в атмосфере аргона.

Результаты рентгенофазового анализа полученного порошка показали наличие оксида празеодима (табл. 1).

Таблица 1

Фазовый состав порошка $\text{PrCl}_3 : \text{Na}_2\text{MoO}_4$ (1:1)

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern #
Yes			1	DIF (obr-7 bimi)	Pattern List #3	obr-7 bimi #1	DIF (obr-7 bimi)
Yes			2	COD 1010260	Pattern List #3	obr-7 bimi #1	COD 1010260
Yes			3	COD 9008511	Pattern List #3	obr-7 bimi #1	COD 9008511
Yes			4	COD 9011611	Pattern List #3	obr-7 bimi #1	COD 9011611
Yes			5	COD 9009031	Pattern List #3	obr-7 bimi #1	COD 9009031
Yes			6	COD 9008479	Pattern List #3	obr-7 bimi #1	COD 9008479

Compound Name	Formula	Y-Scale	Wt DB	Wt User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
Commander Sample ID		100 0000 %					1 0000	Yes
	O3 Pr2	33 7248 %	18 130				1 0000	Yes
Praseodymium	Pr	23 5238 %	21 050				1 0000	Yes
Tungsten	W	13 6933 %	41 790				1 0000	Yes
PrO2	O2 Pr	22 6754 %	17 930				1 0000	Yes
Praseodymium	Pr	20 1313 %	22 360				1 0000	Yes

Wavelength	System	Space Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume
1 54060										
1 54060	Hexagonal	P 3 2 1 (150)	3 65000		6 00000				1	77 02
1 54060	Hexagonal	P 63/m m c (194)	3 66900		5 92000					69 02
1 54060	Cubic	I m -3 m (229)	3 15800							31 49
1 54060	Cubic	F m -3 m (225)	5 46940							163 61
1 54060	Cubic	F m -3 m (225)	5 16100							137 47

Спекание при температуре 1173 К

При увеличении концентрации молибдата натрия на рентгенограммах наблюдается фаза свободного молибдена (табл. 2).

Таблица 2

Фазовый состав порошка $\text{NdCl}_3 : \text{Na}_2\text{MoO}_4$ (0,5:0,4)

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern#
Yes			1	DIF (obr-3.brml)	Pattern List #3	obr-3.brml #1	DIF (obr-3.brml)
Yes			2	COD 9611684	Pattern List #3	obr-3.brml #1	COD 9611684
Yes			3	COD 1010988	Pattern List #3	obr-3.brml #1	COD 1010988
Yes			4	COD 2201539	Pattern List #3	obr-3.brml #1	COD 2201539
Yes			5	COD 1011023	Pattern List #3	obr-3.brml #1	COD 1011023
Yes			6	COD 2101942	Pattern List #3	obr-3.brml #1	COD 2101942
Yes			7	COD 9687281	Pattern List #3	obr-3.brml #1	COD 9687281

Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by
Comander Sample ID		100.0000 %					1.0000
Molybdenum	Mo	33.6141 %	22.090				1.0000
	O3Pr2	56.9284 %	11.130				1.0000
	MoO3	26.3319 %	4.480				1.0000
	O5Mo2	24.0945 %	3.200				1.0000
	Mo3O12Pr	18.9208 %	2.280				1.0000

Спекание при температуре 1173 K

Далее нами проводились исследования зависимости от температуры и времени состава продукта, полученного с использованием твердофазного синтеза из оксидов вольфрама и празеодима, полученных золь-гель-методом.

Образцы синтезировали методом совместного осаждения в кипящей воде, используя в качестве реагентов разбавленные водные растворы смеси хлорида празеодима и вольфрамата (молибдата) натрия (х.ч.). Растворы смешивали непосредственно перед осаждением. В качестве осадителя применяли водный раствор аммиака (ч.д.а.).

К 300 мл кипящей воды медленно прибавляли 20 мл смеси растворов хлорида празеодима и вольфрамата натрия.

После введения солей кипячение продолжали еще 2–3 мин. При этом раствор приобретал коричнево-красный цвет и не изменялся при охлаждении. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры, а затем к нему при перемешивании добавляли 8 %-ный раствор гидроксида аммиака в количестве, необходимом для полного осаждения катионов Pr^{3+} и MoO_4^{3-} . Совместно осажденные гели перемешивали в течение 25–30 минут. После отделения на вакуум-фильтре гелевидные осадки прокаливали при различных температурах с различной продолжительностью.

Гравиметрический анализ полученных аморфных осадков сложных оксидов приведен на рис. 1а и рис. 1б. Как видно из рисунка, синтезированный порошок состоит преимущественно из празеодима и молибдена кислорода. На рис. 2 приведена рентгенограмма этого же порошка.

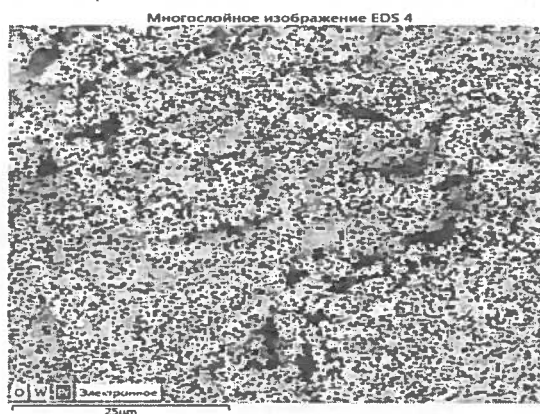


Рис. 1а. Многослойная микрофотография образца, полученного твердофазным синтезом

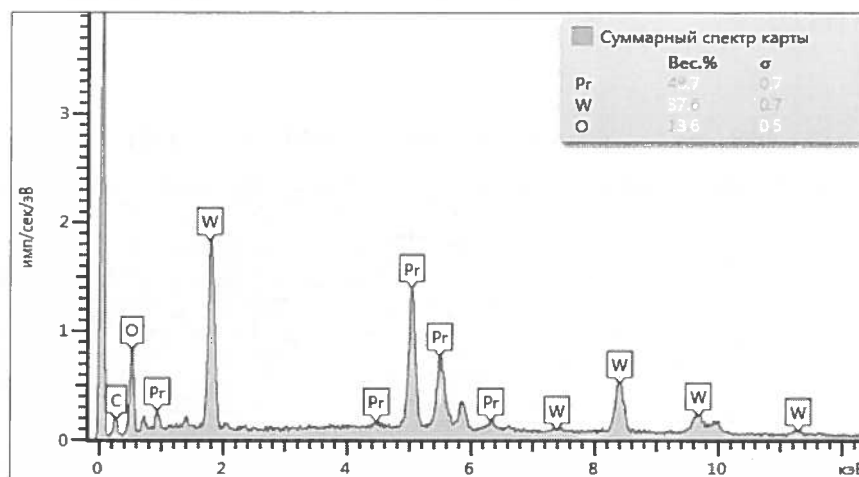


Рис. 16. Многослойная микрофотография образца, полученного твердофазным синтезом

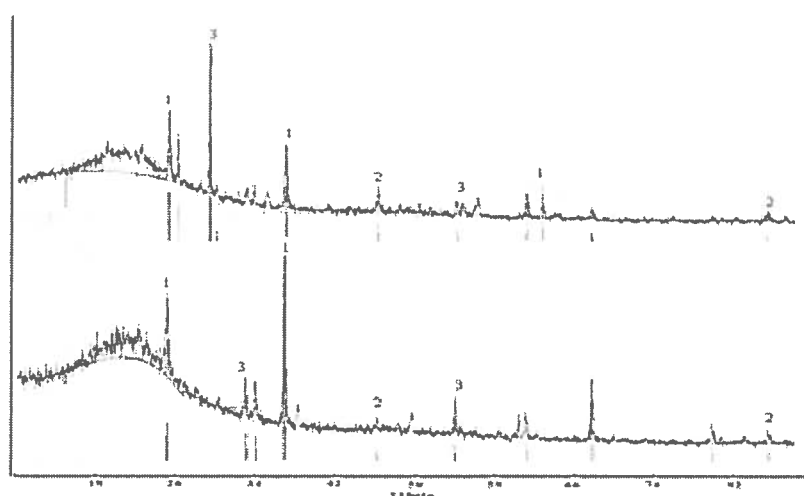


Рис. 2. Зависимость состава продуктов твердофазного синтеза от соотношения компонентов раствора: 1 – MoO_3 ; 2 – Pr_2O_3 .
Время прокаливании – 60 мин

Далее полученный порошок тщательно перетирали и прокаливали в атмосфере осушенного аргона при различных режимах.

На рис. 3 представлены монослойные микрофотографии продукта твердофазного синтеза. Как видно из рисунка, порошок состоит из неодима, молибдена и кислорода. Идентичные области свечения свидетельствуют об образовании соединения между компонентами.

Фазовый анализ полученных образцов после прокаливании показал, что порошок состоит в основном из одной кристаллической фазы, соответствующей фазе PrMo_5O_8 (табл. 3). На рис. 3 приведен снимок морфологии осадка.

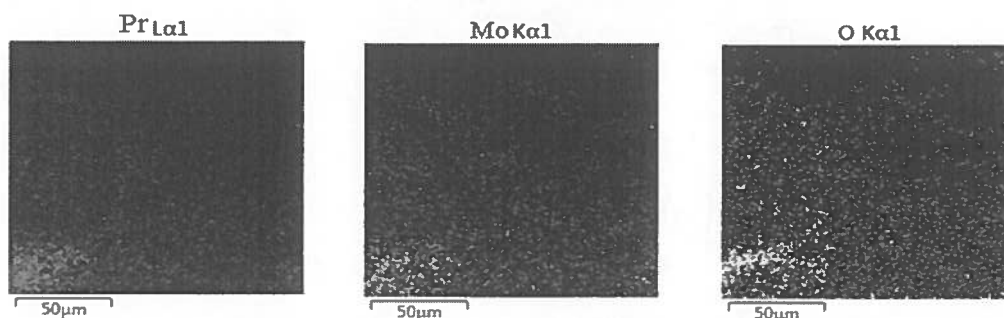


Рис. 3. Монослойные микрофотографии продукта твердофазного синтеза расплава PrCl_3 : Na_2MoO_4

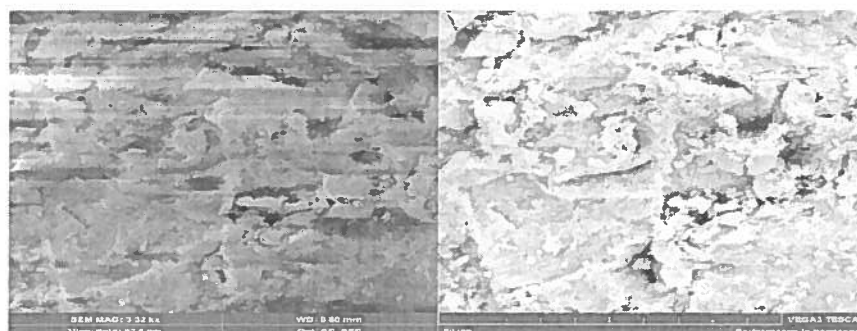


Рис. 4. Снимок продукта твердофазного синтеза, полученный на сканирующем эмиссионном микроскопе

Получение молибдатов и вольфраматов неодима возможно также золь-гель-методом. Однако продукт состоит из молибдатов различного состава (табл. 3):

Таблица 3

Фазовый состав порошка $\text{PrCl}_3 : \text{Na}_2\text{MoO}_4$ (1:1)

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Scan	Pattern#
Yes			1	DIF (obr-4.brml)	Pattern List #3	obr-4.brml #1	DIF (obr-4.brml)
Yes			2	COD 9008543	Pattern List #3	obr-4.brml #1	COD 9008543
Yes			3	COD 2201757	Pattern List #3	obr-4.brml #1	COD 2201757
Yes			4	COD 1010280	Pattern List #3	obr-4.brml #1	COD 1010280

Compound Name	Formula	Y-Scale	I/Ic DB	I/Ic User	S-Q	Added Reference	d x by	Scan WL
Comander		100.0000 %					1.0000	Yes
Sample ID								
Molybdenum	Mo	26.2774 %	22.110				1.0000	Yes
	MoO7Pr3	16.1525 %	7.730				1.0000	Yes
	O3Pr2	50.8550 %	18.130				1.0000	Yes

Wavelength	System	Scape Group	a	b	c	alpha	beta	gamma	Z	Volume
1.54060										
1.54060	Cubic	I m -3 m (229)	3.14730		6.00000					31.18
1.54060	Orthorhombic	P 21 21 21 (19)	7.50870	7.64120	5.92000				4	625.12
1.54060	Hexagonal	P 3 2 1 (150)	3.85000						1	77.02

Спекание при температуре 1173 K

На рис. 5 приведено распределение частиц порошка по размерам. Как видно из рисунка, размеры частиц лежат в пределах 100 nm.

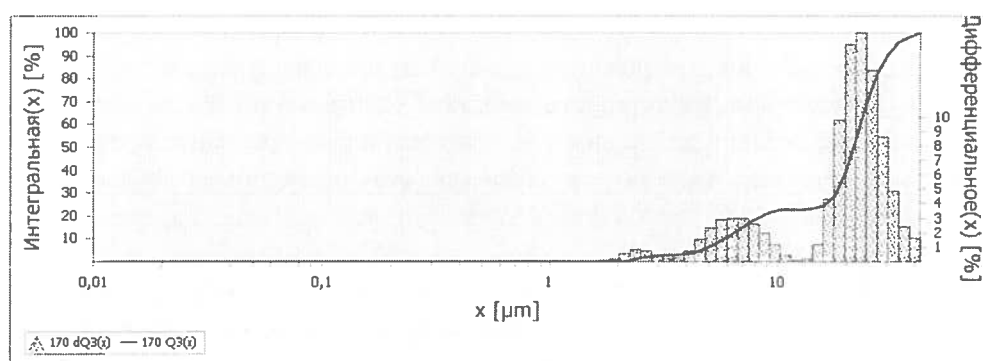


Рис. 5. Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных твердофазным синтезом в системе $\text{PrCl}_3 - 3,5$; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - 48,9$ массовых частей при 1173K

Выводы

Золь-гель-методом получены порошки смеси оксидов празеодима и молибдена (вольфрама). Посредством твердофазного синтеза получены порошки молибдатов и вольфраматов празеодима. Исследована зависимость состава продукта твердофазного синтеза от соотношения компонентов. Исследована зависимость состава продукта от температуры и времени прокаливании порошка.

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНАТА ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА
НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОСТАРЕНИЯ**

***Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шустов Г.Б., Бажева Р.Ч., Бесланеева А.Н., Таов Р.Х.**

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

***ah_shaov@mail.ru**

Показано, что широко распространенными стабилизаторами полимерных материалов различного строения и класса являются соединения фосфора. Исследована возможность использования производных пентавалентного фосфора в качестве стабилизаторов полимеров.

Изучено поведение гидроциклогексилфосфоната трехвалентного железа в полимерной матрице полиэтилена высокой плотности при проведении термостарения.

Ключевые слова: гидроциклогексилфосфонат трехвалентного железа, полиэтилен высокой плотности, реология, термостарение.

**INFLUENCE HYDRO CYCLOHEXYL PHOSPHONATE
OF TRIVALENT IRON ON RHEOLOGICAL PROPERTIES
OF POLYETHYLENE OF HIGH DENSITY IN PROCESS THERMO AGEING**

Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Kharaev A.M., Shustov G.B., Bazheva R.Ch., Beslaneeva A.N., Taov R.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

It is shown that phosphorus compounds are widely used stabilizers of polymer materials of different structure and class. The possibility of using pentavalent phosphorus derivatives as stabilizers of polymers has been investigated.

The behavior of ferric hydro cyclohexyl phosphonate trivalent iron in the polymer matrix of high-density polyethylene was studied in the course of thermo ageing.

Key words: hydro cyclohexyl phosphonate trivalent iron, polyethylene of high density, rheological, thermo ageing.

Традиционно модификация полимеров малыми добавками с целью получения специфических свойств позволяет производителям материалов и изделий из пластмасс решать задачи получения изделий с новыми или улучшенными характеристиками, необходимыми в той или иной области применения. Наиболее известные добавки для полимеров – это стабилизаторы, антипирены, пластификаторы, смазки и т.п. Рынок добавок постоянно развивается, возникают новые добавки, расширяющие области применения традиционных полимеров (полиолефинов, поливинилхлорида, полистирольных пластиков и т.д.).

Целью настоящей работы ставилось исследование стабилизирующих и модифицирующих свойств гидроциклогексилфосфоната железа по отношению к полиэтилену высокой плотности как к широко распространенному промышленному термопласту.

Настоящая работа является частью исследований, проведенных в данном направлении и результаты которых опубликованы в работах [1–11].

Оценку эффективности стабилизации расплава полиэтилена и композиций на его основе в режиме термостарения проводили по изменению значений показателя текучести расплава после трехкратного экструдирования ($n = 1–3$) образцов.

Показатель текучести расплава для полиэтилена и композиций на его основе определяли на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 °С и нагрузке

2,16 кг (ГОСТ 11645-73). Термостарение проводили в канале вискозиметра. Время экспозиции составляло 60 минут, а интервал фиксации показателя текучести расплава 15 мин. Вычисления проводили по формуле $\text{ПТР} = (m_{\text{ср.}} \times \tau_0) / \tau$, где τ_0 (600 с) – стандартное время испытаний для полиэтилена; τ – время истечения расплава в эксперименте; $m_{\text{ср.}}$ – средняя масса из трех измерений.

Значения M_w определяли по формуле $\lg M_w = \lg 129000 - 0,263 \times \lg \text{ПТР}^{190}_{2,16}$, где $\text{ПТР}^{190}_{2,16}$ – значение индекса расплава при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг. Стабилизированные гидроциклогексилфосфонатом железа (ФОС) составы на основе полиэтилена высокой плотности готовились предварительным сухим смешением порошкообразных исходных компонентов. Содержание фосфорорганического соединения в полимере составляла 0,05–0,5 массовых процентов (конкретно 0,05, 0,1, 0,3 и 0,5 %). Приготовленные таким образом образцы затем экструдировали, и затем определяли показатель текучести расплава.

Полученные результаты по определению характера влияния гидроциклогексилфосфоната железа на показатель текучести расплава и молекулярную массу приведены в табл. 1–2.

Таблица 1

Изменение показателя текучести расплава ПЭВП после термостарения

№ п/п	Состав	n	τ , мин	ПТР, г/10 мин (2,16 кг)	$M_w \times 10^{-3}$	ΔM_w , %
1	ПЭВП	1	5	0,142	215	–
2			15	0,087	245	14
3			30	0,054	278	29
4			45	0,043	296	38
5			60	0,022	352	64
6	ПЭВП	2	5	0,061	269	–
7			15	0,054	278	3
8			30	0,035	311	16
9			45	0,070	259	–4
10			60	0,085	247	–8
11	ПЭВП	3	5	0,090	243	–
12			5	0,086	245	1
13			30	0,083	248	2
14			45	0,071	258	6
15			60	0,046	290	19

Таблица 2

Изменение показателя текучести расплава ПЭВП+ФОС после термостарения

№ п/п	Состав	n	τ , мин	ПТР, г/10 мин (2,16 кг)	$M_w \times 10^{-3}$	ΔM_w , %
1	ПЭВП+0,05 % ФОС	1	5	0,0093	441	–
2			15	0,007	475	8
3			30	0,0067	481	9
4			45	0,0047	527	20
5			60	0,0033	579	31
6	ПЭВП+0,1 % ФОС	1	5	0,03	324	–
7			15	0,0083	457	41
8			30	0,01	433	34
9			45	0,01	433	34
10			60	0,0058	501	55
11	ПЭВП+0,3 % ФОС	1	5	0,0125	408	–
12			15	0,0055	506	24
13			30	0,0068	479	17
14			45	0,0056	504	24
15			60	0,0058	501	23
16	ПЭВП+0,5 % ФОС	1	5	0,038	305	–
17			15	0,0073	470	54
18			30	0,006	494	62
19			45	0,0078	461	51

20			60	0,0115	417	37
21			5	0,029	327	—
22			15	0,018	372	14
23			30	0,017	376	15
24			45	0,011	422	29
25			60	0,005	519	59
26			5	0,030	324	—
27			15	0,025	342	6
28			30	0,015	393	21
29			45	0,010	433	34
30			60	0,005	527	63
31			5	0,033	316	—
32			15	0,0215	355	12
33			30	0,0133	398	26
34			45	0,01	433	37
35			60	0,007	468	48
36			5	0,017	380	—
37			15	0,012	414	9
38			30	0,007	479	26
39			45	0,003	575	51
40			60	0,003	585	54
41			5	0,015	389	—
42			15	0,011	422	8
43			30	0,009	445	14
44			45	0,005	513	32
45			60	0,003	603	55
46			5	0,017	376	—
47			15	0,014	398	6
48			30	0,009	445	18
49			45	0,007	475	26
50			60	0,005	519	38
51			5	0,01	433	—
52			15	0,0095	439	1
53			30	0,0072	472	9
54			45	0,0058	501	15
55			60	0,0033	579	34
56			5	0,008	457	—
57			15	0,007	472	3
58			30	0,002	670	47
59			45	0,0007	865	89
60			60	0,0005	951	108

Примечание: n – кратность экструдирования

Полученные результаты показывают (табл. 1), что термостарение образцов исходного полиэтилена после однократного экструдирования приводит к повышению молекулярной массы на 64 %. Данный факт мы связываем с прохождением процесса сшивания макромолекул полиэтилена за счет образующихся при термообработке кратных связей.

Что касается изменения молекулярной массы образцов полиэтилена при термостарении после двух- и трехкратного экструдирования, то оно не столь заметное, т.е. максимально на 19 %.

Присутствие фосфорорганического соединения при термостарении в количестве 0,05–0,5 % после одно-, двух- и трехкратного экструдирования приводит к значительному повышению молекулярной массы полимера, вплоть до 108 % (табл. 2). Такое «поведение» образцов полиэтилена высокой плотности, содержащих гидроциклогексилфосфонат трехвалентного железа, мы объясняем двумя причинами: 1) как и в случае с контрольным образцом полиэтилена – образованием ненасыщенных связей в макроцепи полимера; 2) выполнением фосфорорганическим соединением роли дополнительного сшивающего фактора, а также «коагулирующего» эффекта железа как элемента-комплексобразователя.

Библиография

1. Shaov A.Kh., Sarieva Z.I., Gurdaliev Kh.Kh. The Research of the Character of the Influence of Phosphinates and Phosphinoxyde on Mechanical Properties of Polyethylene High Density // Nova Sci. Publ. Aging of polymers, polymer blends and polymer composites. New York. 2002. V. 2. P. 167–170.
2. Ozden S., Borukaev T.A., Shaov A.Kh. Inhibition of Thermal Oxidation Destruction of PBT/HDPE Blends by Organic Compounds of Five-valent Phosphorus // J. Polymer Processing Society. 2008. V. 23. N 3. P. 339–344.
3. Shaov A.Kh., Shetov R.A., Tegaev R.I., Balkizova L.H., Beslaneeva A.N. Investigation of physicochemical and morphological properties of structures based on HDPE and cyclohexyl phosphonic acid // J. of the Balkan Tribological Association. 2011. V. 17, N 2. P. 230–239.
4. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Микитаев А.К. Эффективные системы стабилизаторов для полиэтилена высокой плотности // Материаловедение. 2012. № 9. С. 17–20.
5. Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Микитаев А.К., Шетов Р.А., Балкизова Л.Х. Исследование физико-механических свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности и фосфорорганических соединений // Материаловедение. 2014. № 9. С. 14–20.
6. Shaov A.Kh., Beslaneyeva A.N., Mikitaev A.K., Shetov R.A., Balkizova L.Kh. Study of Physical and Mechanical Properties of Compositions Based on High Density Polyethylene and Organophosphorus Compounds // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. V. 6, N 1. P. 67–72.
7. Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Шетов Р.А. Исследование характера влияния циклогексилфосфоната кальция на показатель текучести расплава ПЭВП // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2015. Т. V, № 6. С. 39–42.
8. Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В. Фотостабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислотой и ее калиевыми солями // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т. VI, № 3. С. 58–63.
9. Шаов А.Х., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В., Моллаева Ж.М., Шогенов Р.Р., Абрегов Р.А., Гажев И.З. Исследование термостабильности полиэтилена высокой плотности, содержащего фосфорорганические соединения, как инструмент мониторинга возможности рециклинга полимера // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 1. С. 54–58.
10. Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Микитаев А.К., Бесланеева А.Н. Исследование фотостарения полиэтилена высокой плотности, содержащего циклогексилфосфоновую кислоту и ее никелевые соли // Материаловедение. 2017. № 8. С. 15–19.
11. Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И. Стабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфонатом кальция // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 2. С. 70–74.

Авторский указатель Т. VI, 2016 г.

А

- Абазова А.Х., см. Кушхов Х.Б.
 Абазова А.Х., см. Кушхов Х.Б.
 Айгубова А.Ч., см. Долбин И.В.
 Алтуева А.М., Шустов Г.Б., Машуков Н.И. № 1, с. 10-11
 Модификация ПЭВП трубных марок
 Аль Хауляни Я.Ф.М., Жазаева Е.М., Тхакахов Р.Б., № 2, с. 5-13
 Карамурзов Б.С., Жанситов А.А.
 Ориентационная кристаллизация изопренового
 эластомера, наполненного наночастицами алюминия
 Амшокова Д.Б., см. Бегиева М.Б.
 Антипов Е.М., см. Герасин В.А.
 Асташкина О.В., см. Свешникова Е.С.
 Ахполова З.А., Кокоева З.Т. № 2, с. 39-43
 Компьютерные программы в оптимизации
 преподавания высшей математики

Б

- Бажев А.З., см. Бажева Р.Ч.
 Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Бажев А.З., № 3, с. 5-11
 Хараев А.М., Шаов А.Х. Сополизфиркетоны на основе
 п-дигидроксibenзола и бисфенолов различного строения
 Бажева Р.Ч., см. Хараев А.М.
 Бажева Р.Ч., см. Шаов А.Х.
 Байказиев А.Э., см. Шахмурзова К.Т.
 Байказиев А.Э., см. Шахмурзова К.Т.
 Балаева М.О., см. Мусаев Ю.И.
 Балаева М.О., см. Мусаев Ю.И.
 Балаева С.М. № 3, с. 12-14
 Адгезивы для заливочных компаундов на основе гексахлорэтана
 Балаева С.М., Беева Д.А. № 3, с. 15-18
 Эпоксидные олигомеры и условия их отверждения
 Барокова Е.Б., см. Беева Д.А.
 Барокова Е.Б., см. Беева Д.А.
 Бегиева М.Б., Амшокова Д.Б., Малкандуев Ю.А., Хараев А.М. № 4, с. 35-48
 N,N-диаллиламиноэтановая кислота и комплексообразующие
 свойства полимера на ее основе
 Беев А.А., см. Беева Д.А.
 Беев А.А., Микитаев А.К., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., № 1, с. 12-15
 Черкесова Р.А., Цурова А.Т., Хакулова Д.М., Саламов А.Х.
 Синтез полисульфонов в условиях негомогенной поликонденсации
 Беева Д.А., см. Балаева С.М.
 Беева З.А., см. Беева Д.А.
 Беева Д.А., Лигидов М.Х., Беев А.А., Саламов А.Х., Барокова Е.Б. № 1, с. 18-21
 Полимерные композиты на основе бытовых отходов
 полиэтилентерефталата (ПЭТФ)
 Беева Д.А., Хараева З.Ф., Беева З.А., Барокова Е.Б. № 1, с. 16-17
 Полигидроксифир в качестве субстрата биологически активных веществ
 Бесланеева А.Н., см. Шаов А.Х.
 Борисова Н.В., см. Моругова О.А.

- Борукаев Т.А., Отарова Р.М., Орлов А.В.,** № 3, с. 19-23
Киселева С.Г., Карпачева Г.П., Маламатов А.Х.
 Новые мономерные вещества – бензилиденфенилендиамины
 для окислительной полимеризации
- Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Маламатов А.Х., Кяров А.А., Кишева С.М.** № 4, с. 49-52
 Химические превращения полиазометинэфиров
 с триарилметановыми фрагментами в основной цепи
- Борукаев Т.А., см. Кожаева З.Т.**
Борукаев Т.А., см. Мурзаканова М.М.
Борукаев Т.А., см. Отарова Р.М.
Борукаев Т.А., см. Шаов А.Х.
Борукаев Т.А., см. Шаов А.Х.

В

- Виндижева М.К., см. Кушхов Х.Б.**
Виндижева М.К., см. Кушхов Х.Б.

Г

- Гавашели Ю.О., см. Савинцев А.П.**
Гашаева Ф.А., см. Мусаев Ю.И.
Гашаева Ф.А., см. Мусаев Ю.И.
Герасин В.А., Менделеев Д.И., Куренков В.В., Антипов Е.М. № 2, с. 50-62
 Адсорбция четвертичных аммониевых солей
 кальциевым и натриевым монтмориллонитами
- Гукова М.А., см. Отарова Р.М.**
Гучинов В.А., см. Шахмурзова К.Т.

Д

- Девицкий О.В.** № 2, с. 14-18
 Синтез пленок $Al_xGa_{1-x}As/Si$ методом
 импульсного лазерного напыления и исследование их свойств
- Денего А.С., см. Дудник А.Е.**
Дзейтова А.Ю., см. Мусаев Ю.И.
Долбин И.В., Айгубова А.Ч., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. № 3, с. 24-26
 Исследование влияния структуры нанокомпозитов
 ПЭВП/УНТ на их огнестойкость
- Долбин И.В., Козлов Г.В.** № 1, с. 22-25
 Фрактальный анализ модифицированного полистирола
- Долбин И.В., Молоканов Г.О., Хаширова С.Ю.** № 1, с. 26-36
 Исследование огне- и теплостойкости полисульфонов
- Дудник А.Е., Языев Б.М., Чепурненко А.С., Денего А.С.** № 1, с. 37-40
 Напряженно-деформированное состояние многослойной
 полимерной трубы при нелинейной ползучести
- Думаева Л.В., см. Темирганова Х.М.**
Дурсинова А.А., см. Мурзаканова М.М.
Дышекова А.Х., см. Кармоков А.М.

Е

- Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Лесев В.Н.,** № 4, с. 16-23
Манукянц А.Р., Понежев М.Х., Созаев В.А.
 Поверхностные свойства бессвинцовых припоев
 на основе олова для пайки алюминия, полупроводников, керамик

Ж

Жазаева Е.М., см. Аль Хауляни Я.Ф.М.
 Жаникаева З.А., см. Тетова М.А.
 Жанситов А.А., см. Аль Хауляни Я.Ф.М.
 Жанситов А.А., см. Исупова З.Ю.
 Жанситов А.А., см. Исупова З.Ю.
 Жанситов А.А., см. Шахмурзова К.Т.
 Жанситов А.А., см. Шахмурзова К.Т.

И

Инаркиева З.И., см. Бажева Р.Ч.
 Инаркиева З.И., см. Хараев А.М.
 Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Жанситов А.А., Хаширов А.А. № 1, с. 41-44
 Исследование новых композитных материалов на основе
 диальдегидцеллюлозы и акрилата гуанидина с ионами кобальта
 Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Жанситов А.А., № 1, с. 45-48
 Хаширова С.Ю., Тленкопачев М.Р.
 Получение и исследование новых комплексных соединений
 полиакрилата гуанидина с ионами железа

К

Казанчева Ф.К., см. Хараев А.М.
 Калажоков З.Х., см. Савинцев А.П.
 Калажоков Х.Х., см. Савинцев А.П.
 Калмыков Р.М., Кармоков А.М. № 4, с. 31-34
 Методические особенности синтеза полупроводниковых сплавов
 на основе теллурида свинца
 Калмыков Ш.А., Каров Б.Г., Лосанов Х.Х., Канаметов А.А. № 4, с. 24-26
 Исследование влияния низкоэнергетического рентгеновского облучения
 на электрофизические свойства межфазной границы Al-Si
 Канаметов А.А. № 4, с. 53-59
 Сила вандерваальсова притяжения наночастицы к плоской поверхности
 Канаметов А.А., см. Калмыков Ш.А.
 Канаметов А.А., см. Кармоков А.М.
 Карамурзов Б.С., см. Аль Хауляни Я.Ф.М.
 Кармоков А.М., Дышекова А.Х., Канаметов А.А. № 4, с. 27-30
 Межфазное взаимодействие жидкого свинца
 с монокристаллом кварца при фазовом переходе
 Кармоков А.М., см. Калмыков Р.М.
 Каров Б.Г., см. Калмыков Ш.А.
 Карпачева Г.П., см. Борукаев Т.А.
 Касумов Ю.Н., см. Елекоева К.М.
 Квашин В.А., см. Мусаев Ю.И.
 Киселева С.Г., см. Борукаев Т.А.
 Кишева Д.Б., см. Кунижев Б.И.
 Кишева С.М., см. Борукаев Т.А.
 Козлов Г.В., см. Долбин И.В.
 Козлов Г.В., см. Долбин И.В.
 Козлов Г.В., см. Микитаев М.А.
 Кожаева З.Т., Борукаев Т.А., Кяров А.А. № 3, с. 49-51
 Конверсия гидроксильных и карбоксильных групп
 в процессе получения полиэфиров на основе
 алифатических дикарбоновых кислот и гликолей

- Кожемова К.Р., см. Мусаев Ю.И.
 Кокоева З.Т., см. Ахполова З.А.
 Куготова А.М., см. Кунижев Б.И.
 Кунижев Б.И., Куготова А.М., Кумышев М.А., № 4, с. 5-7
 Кишева Д.Б., Матуева Р.А., Цечоева А.Х.
 Исследование лазерного воздействия
 на процессы диэлектрической релаксации оргстекла
 Кунижев Б.И., см. Темирханова Х.М.
 Кумышев М.А., см. Кунижев Б.И.
 Курданова Ж.И., см. Беев А.А.
 Курданова Ж.И., см. Шахмурзова К.Т.
 Курданова Ж.И., см. Шахмурзова К.Т.
 Карданова Ю.Л., см. Шурдумов Г.К.
 Куренков В.В., см. Герасин В.А.
 Кушхов Х.Б., Абазова А.Х., Виндижева М.К., № 1, с. 60-66
 Мукожева Р.А., Кяров А.А., Кярова З.Х.
 Исследование процесса совместного электровосстановления ионов
 церия с ионами кобальта и бора и электрохимический синтез
 двойных боридов церия и кобальта из галогенидных расплавов
 Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Абазова А.Х., Кярова З.Х. № 1, с. 52-59
 Исследование механизма электровосстановления ионов церия
 и фторборат-ионов на вольфрамовом электроде и синтез соединений
 на их основе в эвтектическом расплаве K, Na, Cs/Cl при 823 К
 Кушхов Х.Б., см. Тетова М.А.
 Кяров А.А., см. Борукаев Т.А.
 Кяров А.А., см. Кожаева З.Т.
 Кяров А.А., см. Кушхов Х.Б.
 Кяров А.А., см. Мирзоев Р.С.
 Кяров А.А., см. Хочуев И.Ю.
 Кяров А.Х., Люев В.К. № 2, с. 34-38
 Влияние отжига на электронную структуру кремния,
 легированного фосфором и мышьяком
 Кяров А.Х., Люев В.К. № 2, с. 27-33
 Морфология, состав и электрофизические свойства
 поверхности кремния n-типа
 Кярова З.Х., см. Кушхов Х.Б.
 Кярова З.Х., см. Кушхов Х.Б.

Л

- Лабазанова К.Х., см. Мурзаканова М.М.
 Лесев В.Н., см. Елекоева К.М.
 Лигидов М.Х., см. Беева Д.А.
 Лигидов М.Х., см. Мирзоев Р.С.
 Лигидов М.Х., см. Цутова А.Т.
 Лосанов Х.Х., см. Калмыков Ш.А.
 Лысенко А.А., см. Свешникова Е.С.
 Люев В.К., см. Кяров А.Х.
 Люев В.К., см. Кяров А.Х.

М

- Магомедов Г.М., см. Долбин И.В.
 Мазлоева А.М., см. Мурзаканова М.М.

Мазлоева А.М., см. Отарова Р.М.	
Маламатов А.Х., см. Борукаев Т.А.	
Маламатов А.Х., см. Борукаев Т.А.	
Малкандуев Ю.А., см. Бегиева М.Б.	
Малкандуева Л.М., см. Темирханова Х.М.	
Мамхегов Р.М., см. Цурова А.Т.	
Манукянц А.Р., см. Елекоева К.М.	
Матуева Р.А., см. Кунижев Б.И.	
Машуков Н.И., см. Алтуева А.М.	
Менделеев Д.И., см. Герасин В.А.	
Микитаев А.К., см. Беев А.А.	
Микитаев А.К., см. Микитаев М.А.	
Микитаев А.К., см. Слонов А.Л.	
Микитаев М.А., Козлов Г.В., Микитаев А.К.	№ 1, с. 6-9
Структурный анализ газопроницаемости композиций поливинилацетат/двуокись титана	
Микитаев М.А., см. Чуков Н.А.	
Мирзоев Р.С., Шетов Р.А., Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Лигидов М.Х.	№ 3, с. 27-31
Оценка свободной энергии образования двойных солей в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{Э}_2\text{MoO}_4\text{--}\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Э} = \text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$) при 25 °С	
Мирзоев Р.С., см. Хочуев И.Ю.	
Молоканов Г.О., см. Долбин И.В.	
Моругова О.А., Борисова Н.В., Устинова Т.П.	№ 1, с. 67-71
Изучение свойств разноокисленных отходов окси-ПАН и возможностей их использования	
Мукожева Р.А., см. Кушхов Х.Б.	
Мукожева Р.А., см. Кушхов Х.Б.	
Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Мазлоева А.М., Лабазанова К.Х., Дурсинова А.А., Хадаева М.З.	№ 4, с. 60-63
Многофункциональные ингибирующие добавки для полимерных материалов	
Мусаева Э.Б., см. Мусаев Ю.И.	
Мусаева Э.Б., см. Мусаев Ю.И.	
Мусаев Ю.И., Балаева М.О., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Гашаева Ф.А., Дзейтова А.Ю., Сулаева М.Р.	№ 3, с. 32-35
Перспективы создания новых структур на основе ароматических кетоксимонов различного строения	
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р.	№ 1, с. 72-75
Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата и его использование в качестве модифицирующей добавки к ПБТФ и ПВХ	
Мусов И.В., см. Слонов А.Л.	

О

Орлов А.В., см. Борукаев Т.А.	
Отарова Р.М., Мазлоева А.М., Гукова М.А., Борукаев Т.А.	№ 1, с. 80-83
Оценка антипиренирующих свойств соли на основе меламин и борной кислоты	
Отарова Р.М., см. Борукаев Т.А.	

П

Понежев М.Х., см. Елекоева К.М.	
Перминов Я.О., см. Свешникова Е.С.	

Р

- Ржевская Е.В.**, см. Слонов А.Л.
Ржевская Е.В., см. Слонов А.Л.
Рустамова Л.Р. № 2, с. 44-49
 Одна нелокальная краевая задача для уравнения
 смешанного типа третьего порядка с кратными характеристиками

С

- Савинцев А.П., Гавашели Ю.О., Калажиков З.Х., Калажиков Х.Х.** № 4, с. 8-12
 Анализ поверхностного слоя кратера
 термомеханической абляции хлорида натрия
Саламов А.Х., см. Беев А.А.
Саламов А.Х., см. Беева Д.А.
Саламов А.Х., см. Шахмурзова К.Т.
Свешникова Е.С., Перминов Я.О., Асташкина О.В., Лысенко А.А. № 3, с. 36-42
 Многослойные углеволокнистые, пористые
 композиционные материалы для теплоизоляции
Слонов А.Л., Мусов И.В., Ржевская Е.В. № 1, с. 76-79
 Исследование влияния полиэтилена высокой плотности
 на свойства полипропилена и наполненных композитов на его основе
Слонов А.Л., Ржевская Е.В., Микитаев А.К. № 3, с. 43-46
 Влияние способа введения наполнителя на механические свойства
 в системе полипропилен/тальк/сэвилен
Созаев В.А., см. Елекоева К.М.
Сулаева М.Р., см. Мусаев Ю.И.

Т

- Таов Р.Х.**, см. Шаов А.Х.
Темирханова Х.М., Думаева Л.В., Малкандуева Л.М., Кунижев Б.И. № 2, с. 19-26
 Результаты анализа изменений режима атмосферных осадков
 в предгорной части территорий Чеченской и Ингушской республик
Тетова М.А., Шавлиева П.М., Шхагапсоева Р.Ж., № 4, с. 64-67
Жаникаева З.А., Шогенова Д.Л., Кушхов Х.Б.
 Синтез молибдатов и вольфраматов празеодима из хлоридного расплава
Тленкопачев М.Р., см. Исупова З.Ю.
Тхакахов Р.Б., см. Аль Хауляни Я.Ф.М.

У

- Устинова Т.П.**, см. Моругова О.А.

Х

- Хадаева М.З.**, см. Мурзаканова М.М.
Хакулова Д.М., см. Беев А.А.
Хакяшева Э.В., см. Шаов А.Х.
Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Казанчева Ф.К. № 1, с. 84-87
 Синтез и свойства галогенсодержащих полиарилэнэфиркетон
Хараев А.М., см. Бажева Р.Ч.
Хараев А.М., см. Бегиева М.Б.
Хараев А.М., см. Шаов А.Х.

- Хараев А.М., см. Шаов А.Х.
Хараева З.Ф., см. Беева Д.А.
Хаширов А.А., см. Исупова З.Ю.
Хаширова С.Ю., см. Долбин И.В.
Хаширова С.Ю., см. Исупова З.Ю.
Хаширова С.Ю., см. Шахмурзова К.Т.
Хаширова С.Ю., см. Шахмурзова К.Т.
Хочуев И.Ю., Кяров А.А., Мирзоев Р.С., Шустов Г.Б. № 3, с. 47-51
О взаимодействии вольфрамата лития с хлоридом аммония
в насыщенных водных растворах при 25 °С
Хочуев И.Ю., см. Мирзоев Р.С.

Ц

- Цечоева А.Х., см. Кунижев Б.И.
Цурова А.Т., Мамхегов Р.М., Лигидов М.Х. № 3, с. 52-55
Свойства слоистосиликатных нанокмполитов на основе полиамида-6
и модифицированного монтмориллонита, полученных методом *in situ*
Цурова А.Т., см. Беев А.А.

Ч

- Чепурненко А.С., см. Дудник А.Е.
Черкесова Р.А., см. Беев А.А.
Чуков Н.А., Микитаев М.А. № 3, с. 56-57
Создание концентратов красителей для полимерных материалов

Ш

- Шаов А.Х., см. Бажева Р.Ч.
Шаов А.Х., см. Борукаев Т.А.
Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шустов Г.Б., № 4, с. 68-71
Бажева Р.Ч., Бесланеева А.Н., Таов Р.Х.
Влияние гидроциклогексилфосфоната трехвалентного железа
на реологические свойства полиэтилена высокой
плотности в процессе термостарения
Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., № 3, с. 58-63
Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В.
Фотостабилизация полиэтилена высокой плотности
циклогексилфосфоновой кислотой и ее калиевыми солями
Шавлиева П.М., см. Тетова М.А.
Шахмурзова К.Т., см. Беев А.А.
Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., № 3, с. 64-66
Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю.
Исследование влияния молекулярной массы
на физико-химические свойства полифениленсульфонов
Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., № 3, с. 67-69
Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю.
Синтез и свойства сополиэфирэфиркетонов
на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дигидроксидифенила
Шебзухова М.А. № 4, с. 13-15
Размерные зависимости энтропии и теплоты плавления
Шетов Р.А., см. Мирзоев Р.С.
Шетов Р.А., см. Шаов А.Х.
Шогенова Д.Л., см. Тетова М.А.

Шурдумов Г.К., Карданова Ю.Л.

№ 2, с. 63-71

Химическая эволюция систем типа $\text{MeSO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Mo(W)O}_4$ при их термической обработке и разработка на их основе обобщенного оптимизированного твердофазного способа синтеза молибдатов и вольфраматов элементов d-семейства (Me–d-элемент)

Шустов Г.Б., см. Алтуева А.М.

Шустов Г.Б., см. Хочуев И.Ю.

Шустов Г.Б., см. Шаов А.Х.

Шустов Г.Б., см. Шаов А.Х.

Шхагапсоева Р.Ж., см. Тетова М.А.

Э

Эльчепарова С.А., см. Исупова З.Ю.

Эльчепарова С.А., см. Исупова З.Ю.

Я

Языев Б.М., см. Дудник А.Е.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman 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);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

- подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.3. 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 редакции – **Шогенова Марина Чашифовна**.

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

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

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письменную заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 250 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

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 0000000000000000130

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ VI, № 4, 2016

Редактор *Т.П. Ханиева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 23.12.2016. Формат 60х84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная.
9,76 усл.п.л. 10,0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 8125 .
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Издательство КБГУ.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.