

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM XII, № 2, 2022

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

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

Редакционная коллегия

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

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

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2022

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2022

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

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

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2022

© Kabardino-Balkarian State University, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Влияние поверхностей раздела на структуру углеродных нанотрубок в полимерных нанокompозитах	5
Дышеков А.А., Савинцев А.П., Барашев М.Н. Новый подход к описанию отражения и преломления электромагнитных волн, излученных точечным источником. I. Основные уравнения и граничные условия	10
Жирикова З.М., Алоев В.З. Исследование механизмов структурных изменений сверхвысокомолекулярного полиэтилена при твердофазной экструзии	17
Пшуков А.М. О возможности применения низкофонового германиевого полупроводникового гамма-детектора для подбора низкофоновых конструкционных материалов, применяемых в современных больших подземных детекторах нейтрино	23
Сулейманова М.Д., Шарафутдинов Р.Ф. О моделировании термогидродинамических процессов в неоднородных нефтегазовых пластах	32

ХИМИЯ

Албагачиев Ш.И., Осмиев Р.М., Точиев Д.С., Хамчиев Б.А., Арчакова Р.Д., Темирханов Б.А. Спектрофотометрический анализ фуллеренсодержащей сажи, полученной методом электродугового синтеза	39
Афаунов Ш.А., Ржевская Е.В., Хаширов А.А. Протонпроводящие мембраны на основе суперконструкционных полимерных материалов	44
Машуков Н.И. Механизмы формирования термопластичных кристаллизующихся нанокompозитов с адаптивными антиокислительными свойствами	49
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Мамхегова М.Р., Хаширова С.Ю. Полиэтилентерефталат, синтез, свойства, применение	54
Слонов А.Л., Мусов И.В., Жанситов А.А., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Хаширова С.С. Исследование влияния олигомерных добавок на свойства угленаполненного полифенилсульфида	61
Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Калмыкова Г.З., Слонов А.Л., Беев А.А., Хаширова С.Ю. Модификация поверхности стекловолокна высокотемпературными аппретирующими веществами	67
Эльчепарова С.А., Хаширова С.С., Квашин Вад.А., Татрокова И.А., Татрокова А.А. Комплексы европия с нолицином в мицеллярной среде	75
Эльчепарова С.А., Квашин Вад.А., Хаширов А.А., Татрокова И.А., Татрокова А.А. Люминисцентные свойства ионов комплекса лантанид-фторхинолон	80
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	88

CONTENTS

PHYSICS

Atlukhanova L.B., Dolbin I.V. The effect of division surfaces on structure of carbon nanotubes in polymer nanocomposites	5
Dyshekov A.A., Savintsev A.P., Barashev M.N. A new approach to description of the reflection and refraction of electromagnetic waves radiated by a point source. i. basic equations and boundary conditions	10
Zhirikova Z.M., Aloev V.Z. Investigation of mechanisms of structural changes of ultra-high molecular weight polyethylene in solid-phase extrusion	17
Pshukov A.M. On the possibility of application of a low-background semiconductor gamma detector for the selection of low-background structural materials, used in modern large underground neutrino detectors	23
Suleymanova M.D., Sharafutdinov R.F. On simulation of thermohydrodynamic processes in heterogeneous reservoir	32

CHEMISTRY

Albagachiev Sh.I., Osmiev R.M., Tochiev J.S., Khamchiev B.A., Archakova R.D., Temirkhanov B.A. Spectrophotometric analysis of fullerene-containing soot obtained by electric arc synthesis	39
Afaunov Sh.A., Rzhetskaya E.V., Khashirov A.A. Proton-conducting membranes based on superconstructive polymer materials	44
Mashukov N.I. Mechanisms of formation of thermoplastic crystallizing nanocomposites with adaptive antioxidant properties	49
Murzakanova M.M., Mamkhegov R.M., Mamkhegova M.R., Khashirova S.Yu. Polyethylene terephthalate, synthesis, properties, application	54
Slonov A.L., Musov I.V., Zhansitov A.A., Musov Kh.V., Tlupov A.F., Khashirova S.S. Effect of oligomeric additives on the properties of carbon-filled polyphenylene sulfide	61
Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Kalmykova G.Z., Slonov A.L., Beev A.A., Khashirova S.Yu. Surface modification of fiberglass with high temperature sizing agents	67
Elcheparova S.A., Khashirova S.S., Kvaschin Vad.A., Tatrokova I.A., Tatrokova A.A. Europium complexes with nolicin in micellar environment	75
Elcheparova S.A., Kvashin Vad.A., Khashirov A.A., Tatrokova I.A., Tatrokova A.A. Luminescent properties of lanthanide-nolycine complex ions	80
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	88

ФИЗИКА

УДК 541.64: 546.26

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ РАЗДЕЛА НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Атлуханова Л.Б.¹, *Долбин И.В.²

¹Дageстанский государственный медицинский университет

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

*i_dolbin@mail.ru

В рамках фрактального анализа исследована взаимосвязь поверхностей раздела нанонаполнитель-полимерная матрица и структуры нанонаполнителя в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна). Увеличение доли поверхностей раздела приводит к росту фрактальной размерности агрегатов (кольцеобразных формирований) нанотрубок. Получение прямолинейных агрегатов (пучков) нанонаполнителя в рассматриваемых нанокompозитах невозможно.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, поверхности раздела, кольцеобразные формирования, структура, фрактальная размерность.

THE EFFECT OF DIVISION SURFACES ON STRUCTURE OF CARBON NANOTUBES IN POLYMER NANOCOMPOSITES

Atlukhanova L.B.¹, Dolbin I.V.²

¹Dagestan State Medical University

²Kabardino-Balkarian State University

The interconnection of division surfaces nanofiller-polymer matrix and structure of nanofiller in nanocomposites polymer/carbon nanotube (nanofiber) was studied within the frameworks of fractal analysis. The increasing of division surfaces fraction leads to growth of fractal dimension of aggregates (annular formations) of nanotubes. Obtaining of rectilinear aggregates (bundles) of nanofiller in the considered nanocomposites is impossible.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotube, division surfaces, annular formations, structure, fractal analysis.

Введение

Как известно [1], концепция наноматериалов вообще основана на решающей роли многочисленных поверхностей раздела в указанных материалах как основе для существенного изменения свойств твердых тел, в том числе и полимерных нанокompозитов. В соответствии с этими принципами предполагается, что наноматериалом может считаться такой материал, в котором доля поверхностей раздела $\varphi_{разд}$ составляет в общем объеме материала от 0,5 и выше [1]. Величину $\varphi_{разд}$ можно оценить согласно следующему соотношению [1]:

$$\varphi_{разд} = \frac{3s}{L}, \quad (1)$$

где s – ширина приграничной области, L – размер зерна в наноматериалах.

Также хорошо известно [2], что углеродные нанотрубки (нановолокна) обладают очень высоким продольным модулем упругости (1000–2000 ГПа) и низкой поперечной жесткостью. Эти факторы совместно с большим отношением длина/диаметр, характерным для указанных нанонаполнителей, приводят к формированию ими кольцеобразных структур, внешне похожих на макромолекулярные клубки [2, 3]. Это обстоятельство уже отмечалось в литературе. Так, авторы [2] предположили, что кольцеобразные структуры углеродных нанотрубок можно рассматривать как макромолекулярные клубки в полуразбавленных растворах. Авторы [4] использовали формулу Флори для стержнеобразных макромолекул в случае определения порога перколяции углеродных нанотрубок в полимерном нанокompозите. Тем не менее, такие примеры являются достаточно редкими и не носят систематический характер. Целью настоящей работы является исследование влияния доли поверхностей раздела на структуру нанонаполнителя в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна).

Эксперимент

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

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

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

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-2017. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (Тайвань), при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

Долю поверхностей раздела $\varphi_{\text{разд}}$ для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) можно оценить согласно уравнению (1) при условии $s=l_{\text{мф}}$ и $L=r_{\text{УНТ}}$, где $l_{\text{мф}}$ – толщина межфазного слоя на границе раздела полимерная матрица-нанонаполнитель, $r_{\text{УНТ}}$ – радиус углеродной нанотрубки (нановолокна). Величину $l_{\text{мф}}$ можно оценить с помощью уравнения [5]:

$$\varphi_{\text{мф}} = \varphi_n \left[\left(\frac{r_{\text{УНТ}} + l_{\text{мф}}}{r_{\text{УНТ}}} \right)^3 - 1 \right], \quad (2)$$

где $\varphi_{\text{мф}}$ и φ_n – относительные доли межфазных областей и нанонаполнителя, соответственно.

Величина φ_n определена согласно хорошо известной формуле [5]:

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

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, оцениваемая для наночастиц следующим образом [5]:

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

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

Далее можно определить величину ϕ_{mf} с помощью следующего перколяционного соотношения [5]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\phi_n + \phi_{mf})^{1.7}, \quad (5)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита).

Структуру кольцеобразных формирований УНТ (УНВ) наиболее точно можно охарактеризовать ее фрактальной размерностью D_f , которая является строгой структурной характеристикой, поскольку описывает распределение ее элементов в пространстве [5]. Для расчета размерности D_f использована следующая методика [3]. Сначала определяется радиус кольцеобразных структур УНТ (УНВ) $R_{УНТ}$ с помощью следующего перколяционного соотношения [6]:

$$\phi_n = \frac{\pi L_{УНТ} r_{УНТ}^2}{(2R_{УНТ})^3}, \quad (6)$$

где $L_{УНТ}$ и $r_{УНТ}$ – длина и радиус углеродной нанотрубки (нано волокна), соответственно.

Расчет величины $R_{УНТ}$ согласно уравнению (6) показал ее снижение по мере роста ϕ_n . При наибольших из использованных значениях ϕ_n , соответствующих $W_n=3,0$ масс. %, указанные зависимости имеют тенденцию выхода на асимптотическую ветвь, что предполагает достижение кольцеобразными структурами УНТ или УНВ своих минимальных значений $R_{УНТ}$. По аналогии с макромолекулярными клубками это означает достижение максимально плотной кольцеобразной структуры с максимальным предельным значением ее фрактальной размерности $D_f (D_f^{np})$, которая определяется согласно уравнению [7]:

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

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

Далее для оценки величины D_f можно использовать модель необратимой агрегации, которая описывает процессы полимеризации (формирования макромолекулярного клубка) и дает следующее соотношение для определения радиуса агрегата частиц $R_{агр}$ [8]:

$$R_{агр} \sim c_0^{-1/(d-D_f)}, \quad (8)$$

где c_0 – исходная концентрация агрегирующихся частиц.

Коэффициент в соотношении (8) можно определить при следующих условиях: $R_{агр}=R_{УНТ}$, $c_0=\phi_n$ и $D_f=D_f^{np}$. Значения $R_{УНТ}$ и ϕ_n приняты для $W_n=3$ масс. %. Как показали оценки согласно указанному соотношению, величина D_f растет по мере увеличения ϕ_n (и снижения $R_{УНТ}$) от 1,91 до 2,29 для нанокомпозитов ПП/УНТ и от 1,76 до 2,21 для нанокомпозитов ПП/УНВ.

На рис. 1 приведена зависимость $D_f (\phi_{разд}^{-0,25})$ для рассматриваемых нанокомпозитов (такая форма указанной зависимости выбрана с целью ее линеаризации). Зависимость $D_f (\phi_{разд}^{-0,25})$ действительно оказалась линейной и аналитически описывается следующим простым эмпирическим уравнением:

$$D_f = 1 + 1,25\phi_{разд}^{-0,25}. \quad (9)$$

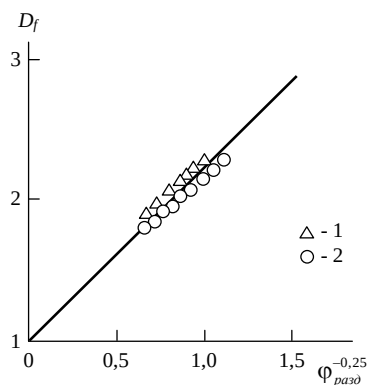


Рис. 1. Зависимость размерности кольцеобразных структур УНТ (УНВ) D_f от доли поверхностей раздела $\phi_{разд}$ для нанокомпозитов ПП/УНТ (1) и ПП/УНВ (2)

Далее рассмотрим характеристические точки этой зависимости. Величина $D_f=1,0$, что означает прямолинейные УНТ (УНВ), может быть достигнута при $\phi_{разд}^{-0,25}=0$ или $\phi_{разд}=\infty$, что не имеет физического смысла. Иначе говоря, в реальных нанокомпозитах углеродные нанотрубки (нановолокна) всегда имеют конечный радиус изгиба $R_{УНТ}$. Этот тезис подтверждают данные работы [4], где на электронных микрофотографиях видны изогнутые УНТ, несмотря на очень малые их концентрации (W_n порядка 0,01 масс. %) и применение ультразвуковой обработки. Граничное значение $\phi_{разд}=0,5$, соответствующее переходу от нано- к микрома- териалам [1], достигается при $D_f=2,5$. Отметим, что в рамках используемой аналогии между кольцеобраз- ными структурами УНТ (УНВ) и макромолекулярными клубками указанная величина D_f соответствует точке гелеобразования [9]. Таким образом, нанокомпозиты полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна), имеющие кольцеобразные структуры УНТ (УНВ) с размерностью $D_f>2,5$, не являются истинными нанома- териалами.

Для макромолекулярных клубков размерность $D_f=2,0$ определяет особое состояние, в котором взаи- модействия отталкивания и притяжения элементов макромолекулярного клубка между собой и молекулами растворителя полностью сбалансированы [10]. Размерность D_f связана с параметром взаимодействия ε сле- дующим уравнением [10]:

$$D_f = \frac{2}{\varepsilon + 1}. \quad (10)$$

Для реальных макромолекулярных клубков величина ε варьируется в пределах $-1/3 \div 1,0$ [10]. В интер- вале $\varepsilon=-1/3 \div 0$ ($D_f>2$) реализуются взаимодействия притяжения, а в интервале $\varepsilon=0-1,0$ ($D_f<2$) – взаимодей- ствия отталкивания. Рассмотрим физическую основу указанного перехода для исследуемых нанокомпози- тов. Порог перколяции ϕ_c для углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице можно опреде- лить согласно уравнению [6]:

$$\phi_c = \frac{\pi}{12} \left(\frac{D_{УНТ}}{2R_{УНТ}} \right). \quad (11)$$

Величина $D_f=2,0$ достигается при $\phi_n=0,0075$ для нанокомпозитов ПП/УНТ и $\phi_n=0,0184$ для наноком- позитов ПП/УНВ. В то же время расчет согласно уравнению (11) дает $\phi_c=0,0150$ для нанокомпозитов ПП/УНТ и $\phi_c=0,0190$ для нанокомпозитов ПП/УНВ при использовании значений $R_{УНТ}$, соответствующих указанным выше величинам ϕ_n . Таким образом, объемное содержание УНТ (УНВ) ϕ_n при $D_f=2,0$ и порог перколяции ϕ_c хорошо согласуются. Это означает, что переход от взаимодействий отталкивания к взаимо- действиям притяжения при $D_f=2,0$ обусловлен образованием перколяционного каркаса углеродных нанот- рубок (нановолокон) в полимерной матрице.

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что доля поверхностей раздела в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки (нановолокна) определяет структуру кольцеобразных формирований нанонаполнителя, характеризуемую ее фрактальной размерностью. Получение полностью прямолинейных углеродных нанотрубок (нановолокон) в реальных полимерных нанокompозитах невозможно. Переход от взаимодействий отталкивания к взаимодействиям притяжения кольцеобразных структур нанонаполнителя обусловлен формированием перколяционного каркаса углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерной матрице.

Библиография

1. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // Российский химический журнал. 2002. Т. 46, № 5. С. 50–56.
2. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // Macromolecules. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
3. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Жирикова З.М., Алоев В.З., Карнет Ю.Н. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц // Механика композиционных материалов и конструкций. 2012. Т. 18, № 1. С. 131–153.
4. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Ряуенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксисаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53, № 6. С. 897–905.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
6. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // J. Mater. Sci. Lett. 1989. V. 8, № 2. P. 102–103.
7. Family F. Fractal dimension and grand universality of critical phenomena // J. Stat. Phys. 1984. V. 36, N 5/6. P. 881–896.
8. Шогенов В.Н., Козлов Г.В. Фрактальные кластеры в физико-химии полимеров. Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2002. 268 с.
9. Botet R., Jullien R., Kolb M. Gelation in kinetic growth models // Phys. Rev. A. 1984. V. 30, N 4. P. 2150–2152.
10. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. Fractal physical chemistry of polymer solutions // Polymers Research J. 2007. V. 1, N 1/2. P. 167–210.

НОВЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ОТРАЖЕНИЯ И ПРЕЛОМЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН, ИЗЛУЧЕННЫХ ТОЧЕЧНЫМ ИСТОЧНИКОМ I. ОСНОВНЫЕ УРАВНЕНИЯ И ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ

*Дышеков А.А.¹, Савинцев А.П.¹, Барашев М.Н.²

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет*

*dyshekov@yandex.ru

Представлен новый формализм описания отражения и преломления электромагнитных волн, излученных точечным источником, на границе раздела вакуум – однородная среда. Вторичные волны, возникающие в результате взаимодействия излучения со средой, рассматриваются как излученные фиктивными источниками, координаты которых связаны с координатами источника излучения.

Ключевые слова: точечный источник излучения, фундаментальное решение, граничные условия.

A NEW APPROACH TO DESCRIPTION OF THE REFLECTION AND REFRACTION OF ELECTROMAGNETIC WAVES RADIATED BY A POINT SOURCE. I. BASIC EQUATIONS AND BOUNDARY CONDITIONS

Dyshekov A.A.¹, Savintsev A.P.¹, Barashev M.N.²

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Saint-Peterburg State University of architecture and civil engineering*

A new formalism for describing the reflection and refraction of electromagnetic waves emitted by a point source at the vacuum-homogeneous medium interface is presented. Secondary waves arising as a result of the interaction of radiation with the medium are considered as emitted by fictitious sources whose coordinates are related to the coordinates of the radiation source.

Keywords: point source of radiation, fundamental solution, boundary conditions.

Введение

Задача отражения и преломления электромагнитной волны от однородной среды относится к классическим задачам оптики и электродинамики. Традиционно такую задачу рассматривают в предположении падающей плоской монохроматической волны, которая позволяет получать результат элементарными методами, приводящими к классическим формулам Френеля. Успех такого подхода обусловлен соответствием симметрии граничных условий для электрического и магнитного полей на плоской границе вакуум-среда и плоской волны как однородно делокализованного объекта. В итоге граничные условия приводят к непрерывности тангенциальных компонент волновых векторов падающей, отраженной и преломленной волн и задача определения амплитуд волн сводится к решению элементарной алгебраической системы.

Ситуация, однако, существенно осложняется, если рассматривается падение волны на среду из некоторого локализованного в вакууме источника. В простейшем случае предполагается, что точечный источник излучает сферическую волну. При этом обычно пренебрегают векторным характером волны и считают волну скалярной. Пример такого подхода рассмотрен в [1]. Очевидно, что при таком упрощении неизбежно упрощаются и граничные условия.

В данной работе рассматривается первая часть задачи отражения и преломления электромагнитной волны, излученной точечным источником, в двумерном приближении, считая, что поле не зависит от одной из координат вдоль поверхности раздела среда–вакуум. При этом в такой постановке базовыми понятиями оказываются фундаментальное решение уравнения Гельмгольца и (нелокальные) амплитуды отраженной и преломленной волн.

Векторное уравнение Гельмгольца

Материальное уравнение

$$D(\mathbf{r}) = \varepsilon E(\mathbf{r}) = (1 + \chi)E(\mathbf{r}) \quad (1)$$

для системы однородная среда–вакуум со ступенчатой границей раздела распадается на два:

$$\begin{aligned} D(\mathbf{r}) &= E(\mathbf{r}), \\ D(\mathbf{r}) &= (1 + \chi)E(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (2)$$

Из уравнений Максвелла в отсутствие источников при обычном условии гармонической зависимости полей от времени стандартными преобразованиями получим волновые уравнения для поля $\mathbf{E}$ в среде и в вакууме:

$$(\Delta + k_0^2)\mathbf{E} = 0, \quad (3)$$

$$(\Delta + k^2)\mathbf{E} = 0, \quad (4)$$

где

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}, \quad k_0^2 = (1 + \chi)k^2. \quad (5)$$

– волновые числа в вакууме и в среде, соответственно, ω – циклическая частота. Уравнения (3), (4) представляют собой векторные уравнения Гельмгольца.

Постановка задачи

Примем следующие основные предположения: 1) рассматривается двумерная задача $\mathbf{E} = \mathbf{E}(x, y)$, т. е. поле от координаты z , направленной вдоль границы раздела среда–вакуум не зависит; 2) ориентация амплитуд полей не зависит от координат и направлена вдоль оси z (аналог σ -поляризации для плоских волн), т. е. $\mathbf{E} \rightarrow \mathbf{E} \cdot \mathbf{v}(x, y)$.

Поверхность раздела среда–вакуум задается уравнением $y = 0$, т. е. начало координат лежит на поверхности раздела. Среда занимает полупространство $y > 0$.

Рассмотрим следующую задачу. Пусть в вакууме в точке с координатами $\mathbf{R}_0 = a_0 \mathbf{t} + b_0 \mathbf{n}$ находится точечный (дельтаобразный) источник излучения заданной амплитуды. Единичные векторы $\mathbf{t}$ и $\mathbf{n}$ направлены вдоль осей x и y , соответственно. Волна, распространяясь в вакууме от источника, падает на поверхность раздела вакуума и диэлектрической среды, частично отражается, частично преломляется. Все процессы рассеяния предполагаются упругими, а также считаем, что среда прозрачна (нет поглощения). Требуется найти отраженную и преломленную волны. В отличие от традиционной постановки задачи характер падающей волны не задается априори, а определяется источником излучения; кроме того, также появляется новый параметр – координаты источника.

В такой постановке уравнение (4) для излученной (падающей) волны амплитуды $\mathbf{E}_m$ становится неоднородным и приобретает вид:

$$(\Delta + k^2)\mathbf{E} = \mathbf{E}_m \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0), \quad (6)$$

где $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)$ – дельта-функция Дирака, сосредоточенная в точке с координатами источника $\mathbf{R}_0$.

Покажем, что принятое упрощение (аналог σ -поляризации) позволяет рассматривать задачу нахождения решения (6) как скалярную. Как известно, решение неоднородного уравнения находится как свертка фундаментального решения с правой частью (источником). В случае векторного уравнения (6) фундаментальное решение $\mathbf{G}(\mathbf{r})$ представляет собой тензор Грина и удовлетворяет следующему уравнению

$$(\Delta + k^2)\mathbf{G}(\mathbf{r}) = \mathbf{I} \delta(\mathbf{r}), \quad (7)$$

где $\mathbf{I}$ – единичный тензор.

В [2] с помощью преобразования Фурье

$$\mathbf{G}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \int \mathbf{G}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{q} \quad (8)$$

построен тензор Грина для векторного волнового уравнения (7) в трехмерном случае. Если воспроизвести вывод [2] в интересующем нас случае двух измерений, то Фурье-образ тензора $\mathbf{G}(\mathbf{q})$ оказывается равным

$$\mathbf{G}(\mathbf{q}) = \frac{1}{k^2(k^2 - q^2)} \begin{pmatrix} k^2 - q_1^2 & & \\ & k^2 - q_2^2 & \\ & & k^2 \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где $q^2 = q_1^2 + q_2^2$.

Поле излучения $\mathbf{E}_0(\mathbf{r})$ определяется сверткой тензора Грина $\mathbf{G}(\mathbf{r})$ с источником $\mathbf{E}_s(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = \mathbf{G}(\mathbf{r}) * \mathbf{E}_s(\mathbf{r}). \quad (10)$$

В обратном пространстве поле излучения $\mathbf{E}_0(\mathbf{q})$ от источника $\mathbf{E}_s(\mathbf{q})$ определяется скалярным произведением $\mathbf{G}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{E}_s(\mathbf{q})$. Если принять во внимание принятое нами предположение об ориентации поля вдоль оси z , то $\mathbf{E}_0(\mathbf{q})$, согласно (9), примет вид:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{q}) = \mathbf{G}(\mathbf{q}) \cdot \mathbf{E}_s(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{E}_s(\mathbf{q})}{k^2 - q^2} = \varepsilon(\mathbf{q}) \mathbf{I} \cdot \mathbf{E}_s(\mathbf{q}) = \varepsilon(\mathbf{q}) \mathbf{E}_s(\mathbf{q}), \quad (11)$$

где $\mathbf{I}$ – единичный тензор, $\varepsilon(\mathbf{q})$ – фундаментальное решение скалярного уравнения Гельмгольца вида (4). Таким образом, условие ортогональности электрического поля плоскости (xy) приводит к скалярной задаче отражения и преломления волн.

Фундаментальным решением скалярного аналога уравнения (4) являются цилиндрические функции Ханкеля первого и второго рода нулевого порядка [3]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\mathbf{r}) = \varepsilon_1(kr) &= -\frac{i}{4} H_0^{(1)}(kr), \\ \varepsilon_2(\mathbf{r}) = \varepsilon_2(kr) &= \frac{i}{4} H_0^{(2)}(kr). \end{aligned} \quad (12)$$

Эти функции представляют собой цилиндрические волны, радиально расходящиеся от источника в пространстве, или сходящиеся к нему. Функции Ханкеля в (12) выражаются через функции Бесселя первого $J_0(p)$ и второго $Y_0(p)$ рода (функции Неймана) нулевого порядка следующим образом:

$$H_0^{(1,2)}(p) = J_0(p) \pm Y_0(p). \quad (13)$$

Асимптотика функций Ханкеля при $p \rightarrow \infty$ имеет вид [3]:

$$H_0^{(1,2)}(p) = \sqrt{\frac{2}{\pi p}} \exp(\pm i(p - \frac{\pi}{4})) + O(p^{-3/2}). \quad (14)$$

Это в нашем случае соответствует удаленному источнику.

Вид асимптотики (14) показывает, что первое фундаментальное решение дает волну, распространяющуюся от источника, а второе, наоборот, приходящее к источнику. Поэтому выбираем в дальнейшем первое фундаментальное решение. В дальнейшем будем опускать индекс у величины $\varepsilon_{1,2}(kr)$, а также верхний индекс у функции Ханкеля $H_0^{(1,2)}$, имея ввиду первое из фундаментальных решений (12).

Поскольку излученная волна порождается дельтаобразным источником с амплитудой E_0 свертка (10) вычисляется элементарно:

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = E_0(\mathbf{I} \cdot (\mathbf{t} \times \mathbf{n}))\varepsilon(k|\mathbf{r}|) * \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_0) = E_0\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}). \quad (15)$$

Все возникающие в результате взаимодействия падающей волны со средой вторичные волны можно рассматривать как испускаемые фиктивными источниками, расположенными в вакууме в точке с координатами $\mathbf{R}_r = a_r\mathbf{t} + b_r\mathbf{n}$ (отраженная волна) или же в среде в точке с координатами $\mathbf{R}_d = a_d\mathbf{t} + b_d\mathbf{n}$ (преломленная волна). Электрический вектор каждой из этих волн представляет собой свертку фундаментального решения $\varepsilon(\mathbf{r})\mathbf{I}$ с амплитудой $\mathbf{u}_r(\mathbf{r}_s)$ (отраженная волна) или $\mathbf{u}_d(\mathbf{r}_s)$ (преломленная волна). Амплитуды $\mathbf{u}_r(\mathbf{r}_s)$ и $\mathbf{u}_d(\mathbf{r}_s)$ имеют, таким образом (формальный) смысл поверхностных токов, служащих источниками отраженной и преломленной волн.

Согласно принятому предположению, амплитуды $\mathbf{u}_r(\mathbf{r}_s)$ и $\mathbf{u}_d(\mathbf{r}_s)$ ориентированы вдоль вектора падающей волны $\mathbf{E}_0$:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_r(\mathbf{r}) &= (\mathbf{t} \times \mathbf{n})u_r(\mathbf{r}), \\ \mathbf{u}_d(\mathbf{r}) &= (\mathbf{t} \times \mathbf{n})u_d(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (16)$$

Рассеянная и преломленная волны, в итоге, приобретают следующий вид:

$$\mathbf{E}_r(\mathbf{r}) = (\mathbf{t} \times \mathbf{n})\varepsilon(k|\mathbf{r}|) * u_r(\mathbf{r} - \mathbf{R}_r) = (\mathbf{t} \times \mathbf{n})\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_r|) * u_r(\mathbf{r}), \quad (17)$$

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = (\mathbf{t} \times \mathbf{n})\varepsilon(k_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_d|) * u_d(\mathbf{r}). \quad (18)$$

Таким образом, задача в такой постановке сводится к нахождению амплитуд рассеянной u_r и преломленной u_d волн, а также координат их фиктивных источников $\mathbf{R}_r$ и $\mathbf{R}_d$.

Граничные условия и основные уравнения

Граничные условия для бесконечной однородной среды, занимающей полупространство, как известно, заключаются в непрерывности тангенциальных составляющих электрического и магнитного полей на границе вакуум–среда.

Непрерывность электрических полей на границе вакуум – среда согласно (15), (17), (18) приводит к уравнению:

$$E_0\varepsilon(k|\mathbf{r}_s - \mathbf{R}_0|) + \varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_r|) * u_r(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s} = \varepsilon(k_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_d|) * u_d(\mathbf{r}) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s}. \quad (19)$$

Здесь $\mathbf{r}_s = x\mathbf{t}$ – линия раздела.

Второе граничное условие – равенство тангенциальных компонент магнитных векторов волн на линии $\mathbf{r}_s$:

$$\mathbf{t} \cdot \mathbf{H}_0(\mathbf{r}_s) + \mathbf{t} \cdot \mathbf{H}_r(\mathbf{r}_s) = \mathbf{t} \cdot \mathbf{H}_d(\mathbf{r}_s). \quad (20)$$

Перепишем условие (20) через электрические поля, воспользовавшись уравнением Максвелла:

$$\text{rot} \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = \frac{i\omega}{c} \mathbf{H} = ik\mathbf{H}.$$

Имеем:

$$\begin{aligned} E_0 \mathbf{t} \cdot \text{rot}(\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n})) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s} + \mathbf{t} \cdot \text{rot}(\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_r|) * u_r(\mathbf{r})(\mathbf{t} \times \mathbf{n})) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s} = \\ \mathbf{t} \cdot \text{rot}(\varepsilon(k_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_d|) * u_d(\mathbf{r})(\mathbf{t} \times \mathbf{n})) \Big|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s}. \end{aligned} \quad (21)$$

Уравнения (19), (21) образуют систему для определения амплитуд u_r , u_d отраженной и преломленной волн, а также координат фиктивных источников $\mathbf{R}_r$, $\mathbf{R}_d$.

Граничные условия для Фурье-образов полей

Структура системы (19), (21) указывает на то, что для ее решения необходимо применить интегральное преобразование, чтобы свести операцию свертки к умножению. Обратимся вначале к граничному условию для электрических полей (19). Применим к входящим в (19) полям преобразование Фурье:

$$F_q[f(\mathbf{r})] = f(\mathbf{q}) = \int f(\mathbf{r}) \cdot \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (22)$$

Имеем для поля падающей волны:

$$E_0 F[\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)|]_{\mathbf{q}} = E_0 F\left[-\frac{i}{4} H_0^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0)|\right]_{\mathbf{q}} = \quad (23)$$

$$E_0 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_0) \varepsilon(k, q) = E_0 \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_0)}{k^2 - q^2}.$$

Аналогично для отраженной и преломленной волн:

$$F_q[\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_r)| * u_r(\mathbf{r})] = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_0) F_q[\varepsilon(kr)] F_q[u_r(\mathbf{r})] = \quad (24)$$

$$\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_r) \varepsilon(k, q) u_r(\mathbf{q}) = \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_r) u_r(\mathbf{q})}{k^2 - q^2},$$

$$F_q[\varepsilon(k_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_d)| * u_d(\mathbf{r})] = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_d) \varepsilon(k_0, q) u_d(\mathbf{q}) = \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_d) u_d(\mathbf{q})}{k_0^2 - q^2}. \quad (25)$$

В (23)–(25) мы применили свойство преобразования Фурье сдвига.

Чтобы сформулировать граничное условие (19) для Фурье-образов полей, применим следующее преобразование. Пусть известен Фурье-образ функции $f(\mathbf{q})$. Требуется найти значение Фурье-образа функции $f(\mathbf{q}_s, y=0)$, сосредоточенной на линии $y=0$. Для этого применим обратное преобразование Фурье по y и найдем его значение при $y=0$, используя свойство непрерывности преобразования Фурье:

$$f(\mathbf{q}_s) = (F_y^{-1}[f(\mathbf{q})])_{y=0} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\int f(\mathbf{q}) \exp(iq_2 y) dq_2 \right)_{y=0} = \quad (26)$$

$$\frac{1}{4\pi^2} \int f(\mathbf{q}) \exp(i0 \cdot y) dq_2 = \frac{1}{4\pi^2} \int f(\mathbf{q}) dq_2.$$

С помощью (26) найдем тангенциальную компоненту Фурье-образа электрического вектора падающей волны:

$$\begin{aligned} \frac{E_0}{4\pi^2} \int \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_0) \varepsilon(k, q) dq_2 &= \frac{E_0}{4\pi^2} \int \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_0)}{k^2 - q^2} dq_2 = \\ \frac{E_0}{4\pi^2} \exp(iq_1 a_0) \int \exp(iq_2 b_0) \varepsilon(k, q) dq_2 &= \\ = \frac{E_0}{4\pi^2} \exp(iq_1 a_0) F_{b_0}[\varepsilon(k, q)] &= \frac{E_0}{4\pi^2} \exp(iq_1 a_0) \varepsilon(k, b_0, q_1), \end{aligned} \quad (27)$$

которая, как видно из (27), выражается через преобразование Фурье

$$F_{b_0}[\varepsilon(k, q)] = \varepsilon(k, b_0, q_1)$$

по q_2 для сопряженной координаты b_0 .

Преобразование Фурье $\varepsilon(k, b_0, q_1)$, согласно [4], имеет вид:

$$\varepsilon(k, b_0, q_1) = 2\pi^2 \frac{\sin(|b_0| \sqrt{k^2 - q_1^2})}{\sqrt{k^2 - q_1^2}}. \quad (28)$$

Аналогично определяются и преобразования Фурье тангенциальных компонент электрических полей отраженной и преломленной волн.

В итоге получаем граничное условие для Фурье-образов электрических полей:

$$E_0 \exp(iq_1 a_0) \varepsilon(k, b_0, q_1) + \exp(iq_1 a_r) F_{b_r} [\varepsilon(k, q) u_r(\mathbf{q})] = \exp(iq_1 a_d) F_{b_d} [\varepsilon(k_0, q) u_r(\mathbf{q})]. \quad (29)$$

Обратимся теперь к граничному условию для Фурье-образов магнитных полей. Предварительно найдем преобразование Фурье тангенциальной компоненты магнитного поля падающей волны:

$$E_0 F_q [\mathbf{t} \cdot \text{rot}(\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}))] = E_0 \mathbf{t} \cdot F_q [\text{rot}(\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}))] = -iE_0 \mathbf{t} \cdot \mathbf{q}^* F_q [\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n})] = -iE_0 \mathbf{t} \cdot \mathbf{q}^* (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_0) \varepsilon(k, q). \quad (30)$$

Здесь $\mathbf{q}^*$ – антисимметричный тензор, дуальный вектору $\mathbf{q}$ [5]; его матричное представление в двумерном случае имеет вид:

$$\mathbf{q}^* = \begin{pmatrix} 0 & 0 & q_2 \\ 0 & 0 & -q_1 \\ -q_2 & q_1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (31)$$

С учетом (31) получим:

$$\mathbf{t} \cdot \mathbf{q}^* (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) = \mathbf{t} \cdot (q_2 \mathbf{t} - q_1 \mathbf{n}) = q_2. \quad (32)$$

Подставляя (32) в (30), будем иметь:

$$E_0 F_q [\mathbf{t} \cdot \text{rot}(\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}))] = -iE_0 q_2 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_0) \varepsilon(k, q). \quad (33)$$

Теперь, для определения Фурье-образа тангенциальной компоненты магнитного поля на границе $y = 0$, воспользуемся формулой (26):

$$\begin{aligned} E_0 F_{q_1} [\mathbf{t} \cdot \text{rot}(\varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}))]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_s} &= -E_0 \int i q_2 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_0) \varepsilon(k, q) dq_2 = \\ &= -E_0 \exp(iq_1 a_0) \int i q_2 \exp(iq_2 b_0) \varepsilon(k, q) dq_2 = \\ E_0 \exp(iq_1 a_0) \int \frac{d\varepsilon(k, q)}{dq_2} \exp(iq_2 b_0) dq_2 &= \\ E_0 \exp(iq_1 a_0) \left(\varepsilon(k, q) \exp(iq_2 b_0) \Big|_{-\infty}^{\infty} - i b_0 \int \varepsilon(k, q) \exp(iq_2 b_0) dq_2 \right) &= \\ -iE_0 b_0 \exp(iq_1 a_0) \varepsilon(k, b_0, q_1). \end{aligned} \quad (34)$$

При выводе (34) мы воспользовались свойством преобразования Фурье производной, а также тем, что, согласно (23), величина $\varepsilon(k, q)$ исчезает на бесконечности. Очевидно, для отраженной и преломленной волн результат будет аналогичен.

Таким образом, для Фурье-образов магнитных полей граничное условие (21) приобретает следующий вид:

$$E_0 b_0 \exp(iq_1 a_0) \varepsilon(k, b_0, q_1) + b_r \exp(iq_1 a_r) F_{b_r} [\varepsilon(k, q) u_r(\mathbf{q})] = b_d \exp(iq_1 a_d) F_{b_d} [\varepsilon(k_0, q) u_r(\mathbf{q})]. \quad (35)$$

Уравнения (29) и (35) образуют систему для определения Фурье-образов амплитуд $u_r(\mathbf{q})$ и $u_d(\mathbf{q})$ отраженной и преломленной волн. При этом зависимость этих величин от $\mathbf{q}$ приводит, вообще говоря, к нелокальной связи волнового поля и амплитуды, т. е. к пространственной дисперсии. Однако полное решение

задачи в рамках данного формализма включает в себя не только решение системы (29), (35), но и определение связи координат фиктивных источников $\mathbf{R}_r$, $\mathbf{R}_d$ с координатами точечного излучателя $\mathbf{R}_0$. Решению этих вопросов будет посвящена вторая часть настоящей работы.

Заключение

Рассмотрена плоская задача отражения и преломления электромагнитной волны, излучаемой точечным источником, на плоской границе раздела вакуум-однородная диэлектрическая среда. Особенностью представленного здесь подхода является то, что возникающие в результате взаимодействия излученной точечным источником волны со средой отраженная и преломленная волны рассматриваются как испущенные некоторыми фиктивными источниками, расположенными в вакууме (для отраженной волны) или же в среде (для преломленной волны). Такое представление обеспечивается введением амплитуд соответствующих волн, которые являются источниками отраженной и преломленной волн. Соответственно, векторное уравнение Гельмгольца, описывающее волновые поля, становится неоднородным, и его решения ищутся в виде свертки фундаментального решения с амплитудами.

Решение поставленной задачи сведено к решению системы линейных алгебраических уравнений относительно Фурье-образов амплитуд отраженной и преломленной волн, а также определению координат фиктивных источников волн. Решение этих проблем, определение амплитуд в прямом пространстве, а также установление соответствия получаемых результатов классической теории в частном случае плоских волн, рассматривается во второй части настоящей работы.

Библиография

1. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. М.: Наука, 1973. 343 с.
2. Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Барашев М.Н. Тензор Грина для векторного волнового уравнения и модифицированное первое борновское приближение теории рассеяния. I. Тензор Грина векторного уравнения Гельмгольца // Известия КБГУ. 2019. Т. IX, № 1. С. 5–10.
3. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981. 512 с.
4. Брычков Ю.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования обобщенных функций. М.: Наука, 1977. 288 с.
5. Федоров Ф.И. Теория гиротропии. Минск: Наука и техника, 1976. 456 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРУЗИИ**

***Жирикова З.М., Алоев В.З.**

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

*zaira.dumaeva@mail.ru

Исследовано влияние экструзионной степени вытяжки на структуру и механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композитов на его основе. Получены абсолютные значения степени кристалличности, определенные по плотности и данным рентгеноструктурного анализа, увеличивающиеся линейно по мере роста степени вытяжки. Показано, что долю кристаллической фазы, обусловленной молекулярной ориентацией, можно определить как разность величин степени кристалличности, соответствующих произвольной степени вытяжки и исходного экструдата. Результаты работы позволяют описать структурные изменения, происходящие в сверхвысокомолекулярном полиэтилене при твердофазной экструзии в рамках трехкомпонентной модели аморфно-кристаллических полимеров, предполагающей наличие в них кроме кристаллической и аморфной фаз, межфазных областей.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, экструзия, степень кристалличности, межфазная область, степень вытяжки, модуль упругости, термоусадка, кристаллическая и аморфная фаза.

**INVESTIGATION OF MECHANISMS OF STRUCTURAL CHANGES
OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE IN SOLID-PHASE EXTRUSION**

Zhirikova Z.M., Alov V.Z.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

The influence of extrusion stretch on the structure and mechanical properties of ultra-high molecular weight polyethylene and composites based on it was investigated. It is obtained that absolute values of crystallinity degree determined by density and X-ray diffraction analysis increase linearly as the draw degree increases. It has been shown that the proportion of the crystalline phase due to molecular orientation can be determined as the difference between the values of the degree of crystallinity corresponding to the arbitrary draw degree and the initial extrudate. The results of the work allow describing structural changes occurring in ultra-high molecular weight polyethylene during solid-phase extrusion within the framework of a three-component model of amorphous-crystalline polymers, which assumes the presence of interfacial regions in addition to crystalline and amorphous phases.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene, extrusion, degree of crystallinity, interfacial region, degree of drawing, modulus of elasticity, heat shrinkage, crystalline and amorphous phase.

Введение

В настоящее время экструзия полимеров в твердом состоянии, при которой осуществляется одновременное воздействие на полимер высокого давления и сдвиговых напряжений, является одним из наиболее интенсивно развивающихся методов получения высокоориентированных материалов [1]. Обычно экструзии подвергают монолитизированные полимерные заготовки, что усложняет процесс получения необходимых изделий, повышает его энергоемкость и снижает производительность. Поэтому рядом авторов был предложен новый способ переработки порошкового полимерного сырья – плунжерная экструзия порошковой заготовки, основанный на совмещении процессов монолитизации и ориентационной вытяжки [2–4].

Его применение наиболее эффективно для полимеров с высокой вязкостью расплава, когда применение традиционных способов невозможно. К таким полимерным материалам, в частности, относится сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Исследование свойств экструдатов сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) показало, что при таком способе переработки можно значительно повысить упругие и прочностные характеристики материалов по сравнению с достигаемыми методом прессования [3]. Повышение упругих и прочностных свойств полимерных материалов связано с возникновением ориентированной структуры, механизм образования которой изучен недостаточно.

Целью настоящей работы является изучение механизмов структурных изменений сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) при их твердофазной экструзии.

Эксперимент

В качестве объекта исследования использован сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой $\sim 1,5 \times 10^6$. Образцы для испытаний получали методом твердофазной экструзии по той же схеме, что и в работе [3], при температуре 393 К. Экструзионную степень вытяжки λ изменяли за счет использования фильер различного диаметра и рассчитывали по формуле $\lambda = d_3^2/d_\phi^2$, где d_3 , d_ϕ – соответственно диаметры заготовки и калибрующего пояска фильеры.

Механические свойства изучали при трехточечном изгибе на образцах цилиндрической формы диаметром 4,5 мм с базовой длиной 30 мм. Испытания выполняли при температуре 293 К и скорости ползуна 5 мм/мин, что соответствовало максимальной скорости деформации $\sim 2,5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на приборе ДРОН-3 по методу Брэгга-Бренетано в интервале углов $2\theta = 10^\circ\text{--}28^\circ$. Использовали CuK_α -излучение, фильтрованное Ni -фильтром. Для коррекции положения рентгеновских линий съемки проводили с использованием эталона из порошка никеля. Рентгенографическую степень кристалличности K_p определяли по отношению площадей, занимаемых пиками и аморфным гало на кривой рентгеновского рассеяния с последующим уточнением по методике [5]. Для исключения влияния текстуры измерения на экструдатах выполняли после их измельчения.

Плотность образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в смеси изопропанол-вода. Объемную степень кристалличности K_n определяли из измерения плотности по методу [6].

Термическую усадку осуществляли выдержкой образцов в глицерине при фиксированной температуре измерения. Величину усадки ψ рассчитывали по формуле $\psi = (d_n^2 - d^2)/d_n^2$, где d_n и d – диаметры экструдата до и после нагревания.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования зависимости степени кристалличности СВМПЭ от кратности вытяжки λ , полученные разными методами приведены на рис. 1. Можно видеть, что абсолютные значения степени кристалличности определенные по плотности образцов (K_n) и рентгеноструктурным анализом (K_p) растут по мере увеличения экструзионной степени вытяжки λ , при сохранении условия $K_n > K_p$. Наблюдаемое различие величин K_n и K_p уменьшается с увеличением степени вытяжки λ . Подобные изменения различия K_n и K_p согласуются с результатами работ [7, 8] и могут быть связаны с разным пониманием понятия степени кристалличности.

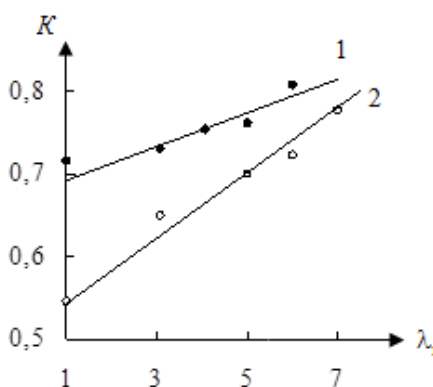


Рис. 1. Зависимости степени кристалличности K для СВМПЭ от степени вытяжки λ , полученные по данным измерений плотности K_n (1) и рентгеновской дифракции K_p (2)

Согласно работе [7] с помощью рентгеноструктурного анализа определяют геометрическую степень кристалличности, так как макромолекулы, расположенные параллельно друг другу и не образующие трехмерной упорядоченности воспринимаются этим методом как неупорядоченные области. Однако при дилатометрических измерениях эти области дают вклад в рассчитываемую величину кристаллической фазы. Согласно Манделькерну [8] указанное различие объясняется присутствием межфазных областей, обладающих частичным порядком в отличие от аморфной фазы. В этих областях происходит плавный переход от дальнего порядка (кристаллическая фаза) к беспорядку (аморфная фаза).

Таким образом, исходя из указанных объяснений можно считать что величина $\Delta K = K_n - K_p$ определяет либо долю ориентированных макромолекул в некристаллических областях, либо долю межфазных областей.

Как можно видеть из *рис. 1* увеличение λ приводит к увеличению степени кристалличности K , т. е. имеет место ориентационная кристаллизация. Величину доли кристаллической фазы, обусловленной молекулярной ориентацией, можно определить как разность величин степени кристалличности, соответствующих произвольной степени вытяжки λ и $\lambda = 1$.

На *рис. 2* показана зависимость ΔK от доли кристаллической фазы $\alpha_{ор}$, рассчитанная по данным рентгеновской дифракции. Можно видеть линейное снижение ΔK по мере увеличения $\alpha_{ор}$. Применение K_p для определения $\alpha_{ор}$ обусловлено тем, что величина K_p дает истинную характеристику орторомбической кристалличности без учета частичной упорядоченности в некристаллических областях и в связи с этим является более точной, чем K_n . Сравнение зависимостей $K_n(\lambda)$, $K_p(\lambda)$ и $\Delta K(\alpha_{ор})$, приведенных на *рис. 1* и *2* свидетельствуют о маловероятности снижения доли натянутых проходных цепей с увеличением степени вытяжки и значения ΔK недеформированных образцов СВМПЭ, если под ним понимать долю межфазных областей, близких к установленным ранее Манделькерном [8].

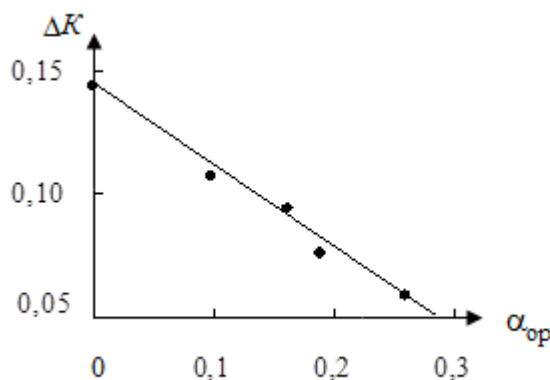


Рис. 2. Зависимость $\Delta K = K_n - K_p$ от увеличения доли кристаллической фазы $\alpha_{ор}$, вычисленной из рентгеновских измерений для СВМПЭ

Известно [6], что все нерегулярные строения макромолекул в процессе кристаллизации отторгаются из формирующихся кристаллитов в некристаллические области.

Таковыми нерегулярностями могут быть молекулярные сетки зацепления различного типа [9]. Согласно [6, 9] сетка таких зацеплений в СВМПЭ очень плотная вследствие его большой молекулярной массы ($\sim 10^6$).

Сравнение результатов измерений плотностей СВМПЭ и ПЭВП [10] со сравнительно небольшой молекулярной массой показали, что в данном ПЭВП практически отсутствуют межфазные области [11]. Так, для СВМПЭ плотность экструдатов при изменении λ от 4 до 6 возрастет на 10 кг/м^3 , а для ПЭВП она не превышает 4 кг/м^3 при изменении λ от 5 до 11,3.

Таким образом, указанное изменение ΔK в зависимости от $\alpha_{ор}$ и различные интенсивности увеличения плотности СВМПЭ и ПЭВП с ростом λ свидетельствуют с большей вероятностью в пользу того, что ΔK характеризует величину относительной доли межфазных областей [12].

Известно, что при твердофазной экструзии СВМПЭ возникают ориентированные структуры с повышенными упругими и прочностными характеристиками. В связи с этим важную информацию об особенностях перестройки структуры СВМПЭ можно получить из результатов измерений модуля упругости и сопоставления их со структурными параметрами.

На рис. 3 приведена зависимость модуля упругости E для СВМПЭ, полученные при сжатии (1) и изгибе (2) и для ПЭВМ, полученная при растяжении (3) от степени вытяжки λ . Данные для ПЭВМ с индексом расплава 0,6 взяты из работы [11]. Как видно, эти зависимости имеют сходный характер нелинейного возрастания модуля упругости с увеличением λ .

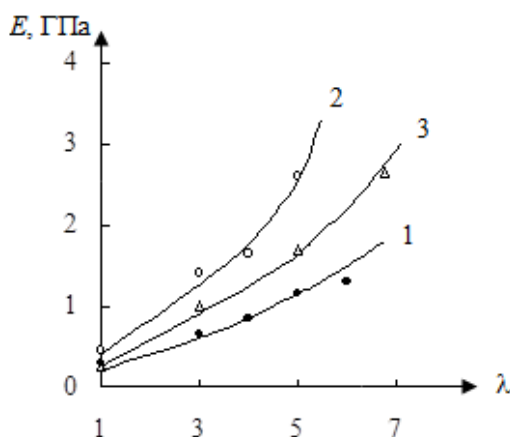


Рис. 3. Зависимость модуля упругости E для СВМПЭ, полученная при сжатии (1) и изгибе (2), и для ПЭВМ, полученная при растяжении (3), от степени вытяжки λ

Как показано в работе [13], такой характер зависимости $E(\lambda)$ соответствует модели, предполагающей существование однородного распределения напряжений в кристаллическом блоке, когда проходные цепи достаточно равномерно распределены по образованным в процессе вытяжки микрофибрилам. В этом случае объемная доля β , занятая проходными цепями, рассчитывается по упрощенной модели Такаянаги [13]:

$$\beta = \frac{E}{E_{\text{кр}}(1 - K_p)}, \quad (1)$$

где $E_{\text{кр}}$ – аксиальный модуль упругости кристаллической компоненты, равный 225 ГПа [13].

На рис. 4 показана зависимость величины β от доли закристаллизовавшихся межфазных областей $\Delta\alpha$, которую определяли как разность значений ΔK при $\lambda=1$ и произвольном λ . В качестве E использовали значения модуля упругости, рассчитанные из результатов испытаний на сжатие [3].

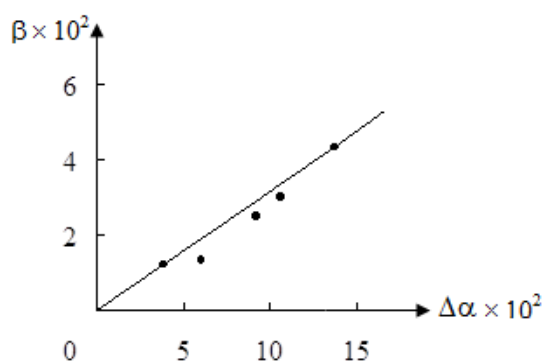


Рис. 4. Зависимость доли проходных цепей β , вычисленной по формуле (1), от доли закристаллизованных межфазных областей $\Delta\alpha$ для СВМПЭ

Можно видеть, что между величинами β и $\Delta\alpha$ наблюдается линейная корреляция, проходящая через начало координат. Это означает, что межфазные области принимают активное участие в формировании системы проходных цепей в экструдированном СВМПЭ. Из зависимости $\beta(\Delta\alpha)$ следует, что около 45 % макромолекул в межфазных областях являются проходными. Этот результат хорошо согласуется с теоретическими [14] и экспериментальными [14, 15] оценками Флори и Юна.

Исходя из рассмотренных выше результатов, для экструдированного СВМПЭ можно выделить две компоненты кристаллической фазы с разной степенью совершенства: исходную кристаллическую фазу, преобразованную деформированием, и кристаллическую фазу, возникшую в результате ориентационной кристаллизации ($\alpha_{ор}$). В свою очередь, последняя состоит из закристаллизованных аморфных участков и закристаллизованных межфазных областей ($\Delta\alpha$).

Корректность предложенных структурных изменений СВМПЭ при твердофазной экструзии подтверждают результаты измерений их термической усадки.

На рис. 5 представлены температурные зависимости термоусадки экструдатов СВМПЭ, соответствующие различным λ . Можно видеть, что процесс усадки начинается с 393 К, близкой к температуре экструзии и продолжается до потери формы образцов вследствие их плавления при 423 К. Следует отметить, что все исследованные образцы имеют высокую термостабильность, обусловленную тем, что процесс усадки определяют кристаллические области [16, 17].

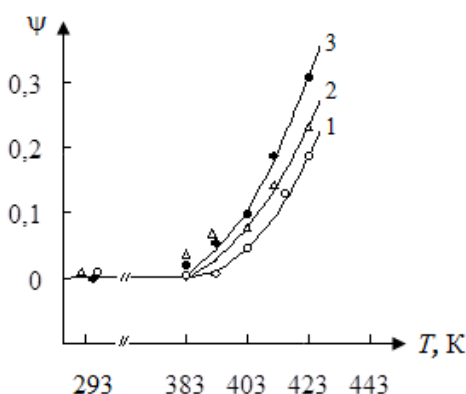


Рис. 5. Зависимости термической усадки ψ от температуры T для СВМПЭ при $\lambda_m = 3$ (1), 4 (2) и 5 (3)

Сравнение термоусадки Ψ для двух температур (403 и 413 К) при различных λ с величинами $\alpha_{ор}$ и $\Delta\alpha$ показало увеличение Ψ с ростом $\alpha_{ор}$ и $\Delta\alpha$. При этом абсолютные значения Ψ и соответствующие им $\alpha_{ор}$ и $\Delta\alpha$ примерно равны. Эти обстоятельства позволяют предположить следующую последовательность плавления разных структурных компонент кристаллической фазы экструдированного СВМПЭ. При $T = 393$ К начинается плавление с наименее совершенных кристаллических областей, которое завершается при 403 К. Относительно высокая степень их несовершенства обусловлена наличием в межфазных областях большого числа нерегулярностей цепей, отторгаемых из кристаллитов [6]. В интервале $T = 403$ – 413 К происходит плавление закристаллизованных в процессе ориентации аморфных областей, где нерегулярностей заметно меньше и, следовательно, степень их совершенства выше. И наконец, при $T = 423$ К происходит плавление части исходной кристаллической фазы, вследствие чего образцы теряют свою форму.

Выводы

Приведенные результаты позволяют описать структурные изменения СВМПЭ при экструзии в твердом состоянии в рамках трехкомпонентной модели структуры аморфно-кристаллических полимеров, предполагающей наличие у него, кроме кристаллической и аморфной фаз, межфазных областей.

Библиография

1. Фридман М.Л., Прут Э.В. Физические и физико-химические воздействия на реологические свойства полимеров в процессах переработки // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 2. С. 309–325.
2. Белошенко В.А., Слободина В.Г., Гринев В.Г., Прут Э.В. Способ изготовления пртковых изделий из компонора. А.с. 1839148. А1 СССР. 1991.
3. Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.И., Новокшенова Л.А., Слободина В.Г., Кудинова О.И., Рудаков В.М., Тарасова Г.М. Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4, № 1. С. 91–95.

4. Белошенко В.А., Слободина В.Г., Гринев В.Г., Прут Э.В. Твердофазная экструзия полимеризационно наполненного полиэтилена // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36, № 6. С. 1021–1024.
5. Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.И., Новокшенова Л.А., Слободина В.Г., Кудинова О.И., Рудаков В.М., Тарасова Г.М. Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4, № 1. С. 23.
6. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 242 с.
7. Егоров Е.А., Жиженков В.В., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Попов А. Строение неупорядоченных областей в ламелях линейного полиэтилена // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25, № 4. С. 693–701.
8. Mandelkern L. The relation between structure and properties of crystalline polymers // Polymer J. 1985. V. 17, N 1. С. 337–350.
9. Popli R., Mandelkern L. Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of polyethylene // J. Polymer Sci.: Part B: Polymers Phys. 1987. V. 25, N 3. P. 441–483.
10. Цыганков С.А., Шишкова Н.В., Береснев Б.И. Твердофазная экструзия полиэтиленов // Физика и техника высоких давлений. 1985. № 19. С. 57–62.
11. Машуков Н.И., Сердюк В.Д., Козлов Г.В., Овчаренко Е.М., Гладышев Г.П., Водахов А.Б. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода. Преп-ринт. М.: ИХФ АН СССР, 1990. 64 с.
12. Алоев В.З., Долбин И.В., Афаунова З.И., Козлов Г.В. Влияние твердофазной экструзии на структуру сверхмолекулярного полиэтилена // Новые химические технологии: производство и применение: сборник материалов III Всероссийской научно-технической конференции. Пенза, 2000. С. 6–8.
13. Петерлин А. Механические свойства и фибриллярная структура // В кн.: Сверхвысокомолекулярные полимеры. Ред. Чиферри А., Уорд И. Л.: Химия. 1983. С. 205–240.
14. Flory P.J., Yoon D.Y., Dill K.A. The interphase in lamellar semicrystalline polymers // Macromolecules. 1984. V. 17, N 4. P. 862–868.
15. Yoon D.Y., Flory P.J. Small-angle neutron scattering by semicrystalline polymers // Polymer. 1977. V. 18, N 5. P. 509–513.
16. Prut E.V. High-Pressure Chemistry and Physics of Polymers / Ed. by Kovarskii A.L. Boca Raton: CRC Press, 1994. P. 153.
17. Imada K., Yamamoto T., Shigematsu W., Takayanagi M. Crystal orientation and some properties of solid-state extrudate of linear polyethylene // J. Mater. Sci. 1971. V. 6, N 6. P. 537–546.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИЗКОФОНОВОГО ГЕРМАНИЕВОГО ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ГАММА-ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ПОДБОРА НИЗКОФОНОВЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В СОВРЕМЕННЫХ БОЛЬШИХ ПОДЗЕМНЫХ ДЕТЕКТОРАХ НЕЙТРИНО

***Пшуков А.М.^{1,2}**

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Баксанская нейтринная обсерватория ИЯИ РАН*

*pshukov1959@mail.ru

В статье описана установка по определению содержания радиоактивных элементов естественного происхождения уран-ториевого ряда в конструкционных материалах планируемых больших подземных детекторов нейтрино. Установка построена на основе низкофоновом германиевом полупроводниковом гамма-детекторе объемом 206 см³ производства компании PGT США. Все составляющие части полупроводниковом гамма-спектрометра отбирались, с точки зрения ультранизкого содержания радиоактивных примесей, фирмой изготовителем.

Тестовые измерения проводились под землей в БНО на глубине 4200 м.в.э. в специально созданной низкофоновой защите, состоящей из 20 см свинца и 8 см бескислородной меди с ультранизким содержанием радиоактивных примесей. В статье приводятся основные фоновые характеристики установки.

Определено, что установка позволяет обнаруживать содержания радиоактивных примесей на уровне 10^{-10} – 10^{-11} г/г.

Ключевые слова: низкофоновый полупроводниковый детектор, собственный радиоактивный фон детектора, подземные детекторы нейтрино, энергетическое разрешение, низкофоновые конструкционные материалы.

ON THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF A LOW-BACKGROUND SEMICONDUCTOR GAMMA DETECTOR FOR THE SELECTION OF LOW-BACKGROUND STRUCTURAL MATERIALS, USED IN MODERN LARGE UNDERGROUND NEUTRINO DETECTORS

Pshukov A.M.^{1,2}

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Branch Baksan Neutrino Observatory of INR RAS*

The article describes a facility for determining the content of naturally occurring radioactive elements of the uranium-thorium series in the structural materials of planned large underground neutrino detectors. The setup is based on a low-background germanium semiconductor gamma detector with a volume of 206 cm³ manufactured by PGT USA. All components of the semiconductor gamma spectrometer were selected, in terms of ultra-low content of radioactive impurities, by the manufacturer.

Test measurements were carried out underground in the BNO at a depth of 4200 m.w.e. in specially designed low background shielding, consisting of 20 cm of lead and 8 cm of oxygen-free copper with an ultra-low content of radioactive impurities. The article presents the main background characteristics of the installation.

It was determined that the installation allows detecting the content of radioactive impurities at the level of 10^{-10} – 10^{-11} g/g.

Keywords: low-background semiconductor detector, intrinsic radioactive background of the detector, underground neutrino detectors, energy resolution, low-background construction materials.

Основные регистрационные характеристики детектора приведены в табл. 2.

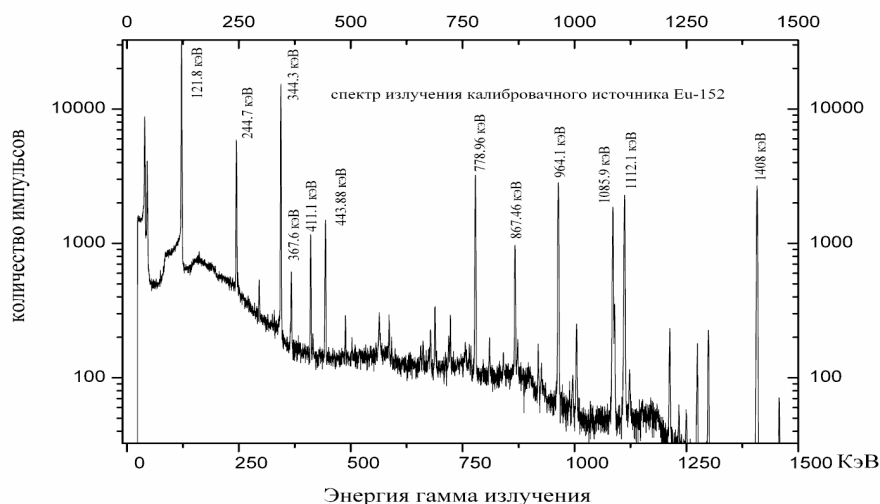
Таблица 2

Регистрационные характеристики детектора

Energy, кэВ	1333,5	1173,2	122,07	136,4
Efficiency, %	51,16			
Resolution FWHM, кэВ	1,92	1,77	0,79	0,74
FWTM, кэВ	3,57	3,33	1,47	1,38
Peak / Compton			68.64	

2. Энергетическая калибровка детектора с применением радиоактивного источника ^{152}Eu

Радиоактивный источник ^{152}Eu использовался для энергетической калибровки электронного канала системы регистрации полупроводникового детектора, а также получения экспериментальных значений абсолютной эффективности регистраций исследуемых образцов. На рис. 2 приведен энергетический спектр от гамма-линий ^{152}Eu . По оси абсциссы отложены количество событий в логарифмическом масштабе, по оси ординат – энергия в кэВ.

Рис. 2. Энергетический спектр гамма-линий калибровочного источника ^{152}Eu

Спектр получен с применением программного пакета MAESTRO фирмы ORTEC. Программный пакет предназначен для эмуляции многоканального анализатора (МКА), совместимого с системой гамма-спектроскопии в частотности полупроводниковых германиевых детекторов.

Данные, представленные в табл. 3, получены в результате обработки спектра, представленного на рис. 2. Обработка выполнена с применением стандартной программы обработки энергетических гамма-спектров, полученных с полупроводниковых детекторов OMNIGAM производства фирмы ORTEC. Из табл. 3 видно, что энергетическое разрешение ППД в области энергии от 121 до 1457 кэВ лежит в основном в диапазоне от 0,7 до 2 кэВ.

Таблица 3

Результаты обработки спектра

Нуклид	Номер пика канала АЦП	Центр гамма линий ^{152}Eu кэВ	Счет фона	Площадь под пиком	Скорость счета под пиком имп/сек	Ошибка 1σ %	FWHM кэВ
^{152}Eu	375,4	121,7	68362	98626	187,0	0,4	1,3
^{152}Eu	754,4	244,7	18366	25389	48,1	0,9	1,4

¹⁵² Eu	912,6	296,0	7321	1692	3,2	15,3	1,8
¹⁵² Eu	1015,8	329,4	2492	305	0,5	27,7	0,9
¹⁵² Eu	1061,6	344,3	5217	76666	145,3	0,4	1,5
¹⁵² Eu	1133,4	367,6	4002	2742	5,2	5,9	1,6
¹⁵² Eu	1267,5	411,1	5147	5446	10,3	2,3	1,6
¹⁵² Eu	1282,8	416,0	2702	384	0,7	19,8	1,6
¹⁵² Eu	1368,6	443,8	3220	7405	14,0	2,4	1,6
¹⁵² Eu	1506,8	488,6	2619	850	1,6	13,5	1,5
¹⁵² Eu	1553,3	503,7	2377	231	0,4	61,9	0,7
¹⁵² Eu	1739,1	564,0	4670	887	1,6	11,4	1,7
¹⁵² Eu	1746,5	566,4	3887	285	0,5	31,5	1,7
¹⁵² Eu	1807,8	586,2	5098	855	1,6	12,2	1,7
¹⁵² Eu	2023,6	656,2	2411	348	0,6	32,0	1,3
¹⁵² Eu	2093,2	678,8	2137	596	1,1	14,8	1,9
¹⁵² Eu	2402,1	778,9	3376	20146	38,2	1,0	1,9
¹⁵² Eu	2675,2	867,4	2365	5695	10,8	2,3	2,0
¹⁵² Eu	2692,9	873,2	2617	399	0,7	27,9	1,4
¹⁵² Eu	2973,4	964,1	2211	19102	36,2	0,9	2,0
¹⁵² Eu	3072,3	996,1	1525	447	0,8	21,5	2,2
¹⁵² Eu	3099,6	1005,0	1346	1513	2,8	6,6	2,2
¹⁵² Eu	3349,1	1085,9	3795	10815	20,5	1,7	2,0
¹⁵² Eu	3430,0	1112,1	1756	16540	31,3	1,0	2,2
¹⁵² Eu	3741,4	1213,0	1023	1572	2,9	6,2	2,5
¹⁵² Eu	4007,4	1299,2	519	1579	2,9	5,2	2,4
¹⁵² Eu	4343,2	1408,0	500	21280	40,3	0,7	2,3
¹⁵² Eu	4495,5	1457,3	131	526	1,0	7,9	2,0

На рис. 3 представлена зависимость положения пиков гамма линий в каналах на АЦП от их энергий, полученные с применением той же программы OMNIGAM. Из графика видно хорошая пропорциональность, два этих факта вполне удовлетворяют требованиям задач по определению (идентификации) гамма-линий от радиоактивных источников естественного происхождения, содержащихся в конструкционных материалах подземных детекторов нейтрино. В подтверждение данного факта приводятся спектры, измеренные на ППД с применением программного пакета MAESTRO и обработанные программой OMNIGAM.

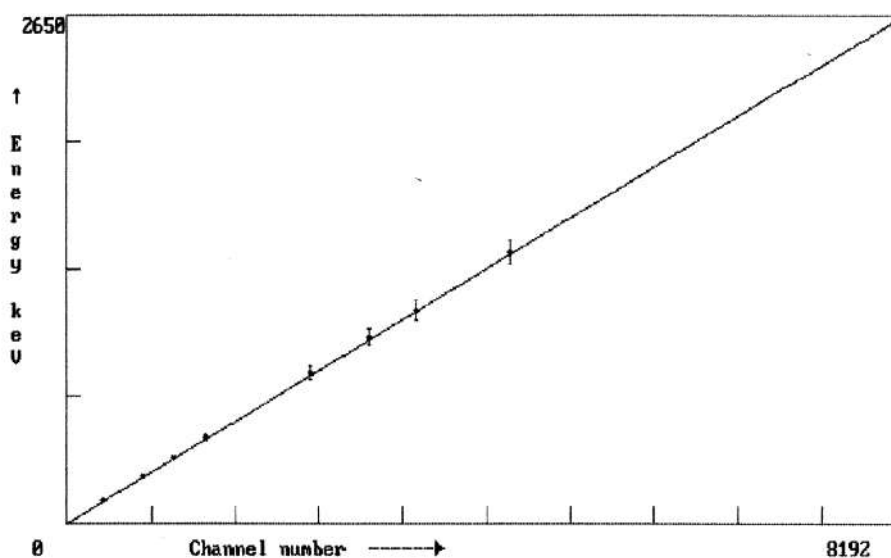


Рис. 3. Энергетическая (линейность) калибровка каналов АЦП-8192

На рис. 4 также приведены аппроксимации нормальным законом распределения случайной величины (гауссовским распределением) пиков гамма линий радиоактивного источника ^{152}Eu , отклонения незначительны.

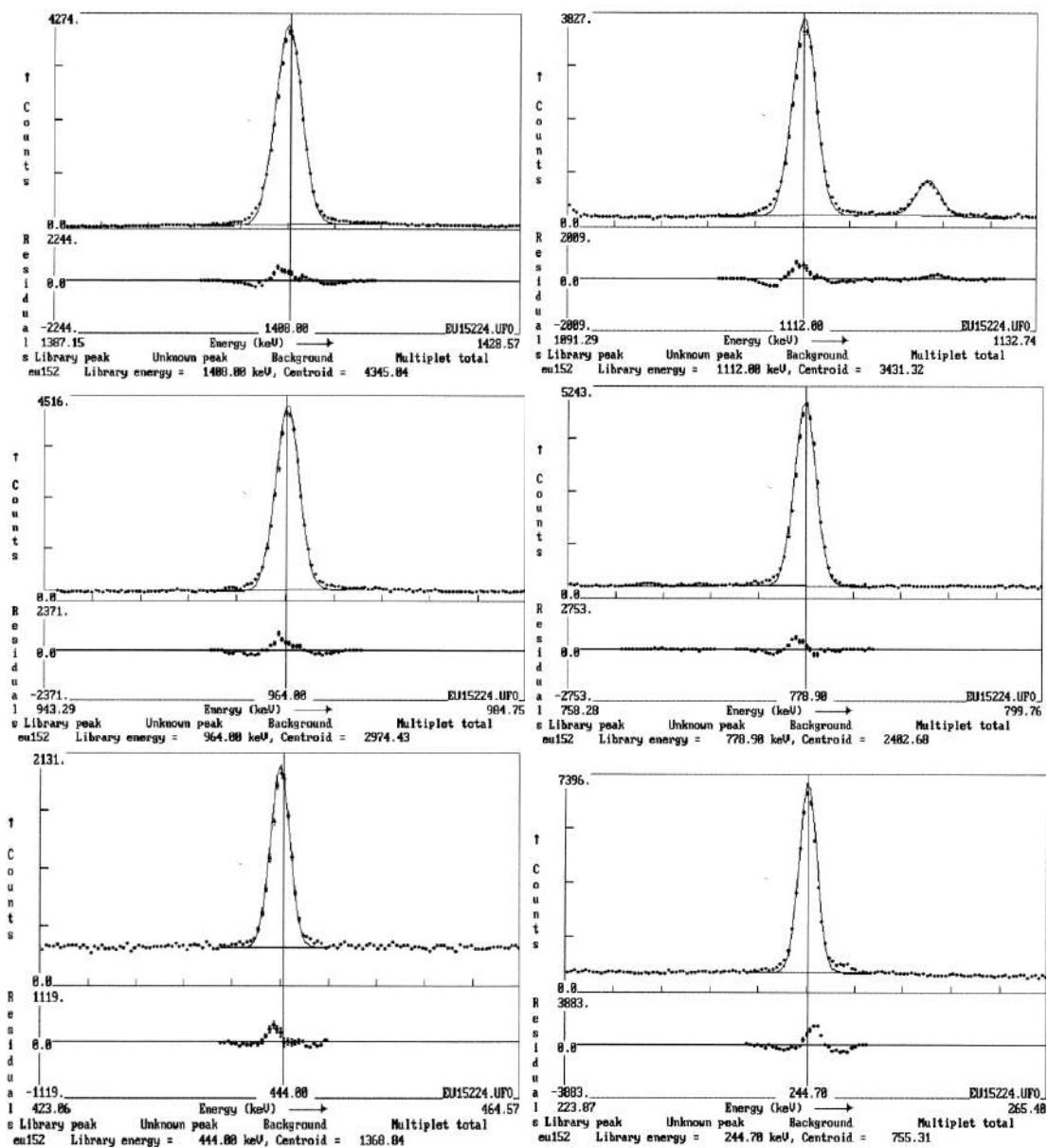


Рис. 4. Спектры отдельных гамма линий радиоактивного источника ^{152}Eu

3. Низкофоновый германиевый детектор (рис. 5)

Полупроводниковый детектор был установлен в подземной низкофоновой лаборатории галлий-германиевого нейтринного телескопа Баксанской нейтринной обсерватории Института ядерных исследований РАН.

Лаборатория, созданная под горой «Андырчи» (главный кавказский хребет, Баксанское ущелье), защищена горной породой толщиной 1900 метров, что эквивалента 4500 метров воды. На такой глубине полностью отсутствует ядерная компонента космических лучей. Единственной частицей (кроме нейтрино, которая очень слабо взаимодействует, вследствие чего не оказывает никакого влияния на такого типа измерения), проникающей на такую глубину является мюон. Однако поток мюонов в миллион раз подавляется толщиной горной породы, и его величина в лаборатории составляет $2,9 \cdot 10^{-9}$ частиц/см² в секунду, что практически не влияет на результаты этих измерений.

Основной фон детектора происходит от окружающих его материалов, в том числе горной породы. Наиболее загрязненной является горная порода, окружающая лабораторию. Концентрация урана и тория в ней достигает 10^{-6} грамм урана на грамм породы. В связи с этим подземная лаборатория окружена низкорadioактивным бетоном с содержанием урана на уровне 10^{-8} грамм урана на грамм бетона, что уменьшает гамма-фон в 20 раз. Для дальнейшего снижения гамма-фона от окружающих материалов полупроводниковый детектор был помещен дополнительно в пассивную защиту, состоящую из внешней пассивной защиты (свинца толщиной 200 мм) и внутренней пассивной защиты (бескислородной меди марки МОП толщиной 120 мм). Свинец подавил фон в 29,3 раза, а внутренний слой дополнительно в 14,2 раза во всем диапазоне регистраций (от 16,6 до 2625,13 кэВ).

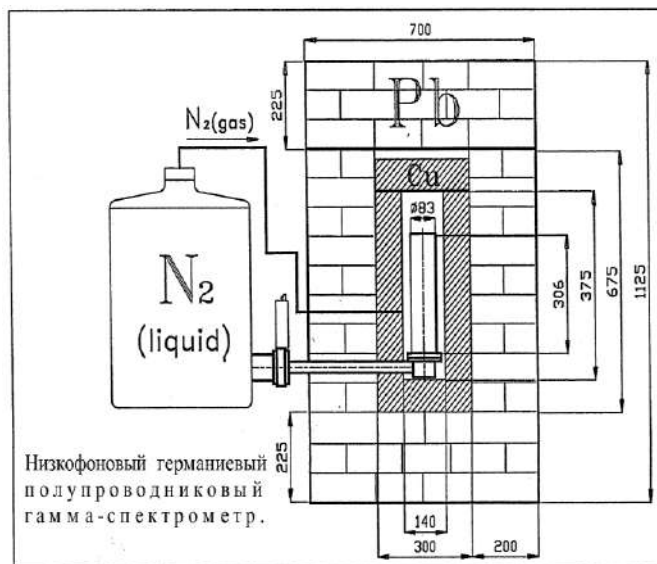


Рис. 5. Низкофоновый германиевый полупроводниковый гамма-спектрометр

Существенный вклад в остаточный фон дает радон (продукты распада), который находится во внутренних полостях защиты. Продувка защиты азотом уменьшает фон в 2 раза.

В качестве иллюстрации на рис. 6 приводятся спектры фона детектора в различных условиях фона. Из рисунка видно значительное снижение фона за счет применения пассивной металлической защиты.

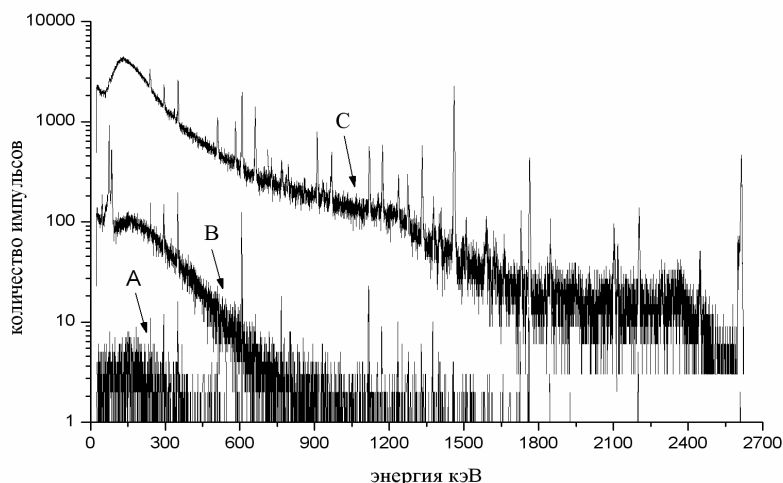


Рис. 6. Спектр фона полупроводникового детектора, расположенного под землей на глубине 4200 м.в.э.:

А – спектр фона ППД в защите, состоящей из свинца толщиной 200 мм и без кислородной меди толщиной 80 мм; В – спектр фона ППД в защите из свинца толщиной 200 мм; С – спектр фона в подземном помещении с низкофоновой стеной без металлической защиты

В табл. 4 приводятся количественные характеристики для интегральной скорости счета от 16,6 до 2625,1 кэВ.

Таблица 4

Количественные характеристики для интегральной скорости счета

Защита	Время измерения, с	Полная скорость счета	Интенсивность соб./с	Фактор подавления
Подземная лаб	54877	1.2E+6	22	1
Pb Свинец 20 см	144823	109037	0,75	29,3
Pb + Cu медь 9см	46598	2487	0,053	415
Продувка азотом	85299	3048	0,036	611
Измерение спустя 6 суток после закрытия защиты	679820	10585	0,016	1375

В табл. 5 более подробно приводится перечень идентифицированных пиков и радионуклидов, которым они принадлежат, для фона без защиты и с защитой. Из таблицы видно, что основные пики (для фона в защите) принадлежат радионуклидам уранового и ториевого рядов, радионуклиду ⁴⁰K, а также пик, соответствующий гамма-квантам аннигиляции 511 кэВ. В спектре наблюдаются также небольшие пики, принадлежащие радионуклидам ⁶⁰Co и ¹³⁷Cs.

Таблица 5

Перечень идентифицированных пиков радионуклеидов

Нуклид	Энергия, кэВ	Скорость счета импульс в сутки	Скорость счета импульс в сутки	Фактор подавления
²¹⁴ Pb	78,78	1,4	732	522
²⁰⁷ Bi	88,18	4,8		
²²⁸ Ac	93,95	4,8	260	54
²²⁸ Ac	128,75	5,6	1485	265
²²⁸ Ac	207,52	3,9	486	124,6
²¹² Pb	239,27	5,6	4719	842
²²⁸ Ac	272	4,4	524	119
²⁰⁸ Tl	277,87	3,4	521	153
²¹⁴ Pb	295,39	11,2	4620	412
²¹⁴ Pb	351,55	9,5	8510	896
²⁰⁸ Tl	508,86	6,5	4411	678
²⁰⁸ Tl	582,24	4,6	3582	778
²¹⁴ Bi	608,79	6,7	9448	1410
¹³⁷ Cs	660,44	9,3	5244	563
²⁰⁸ Tl	860,2	0,5	771	1542
²²⁸ Ac	909,43	1,78	3006	1688
²³⁴ mPa	1001,19	0,38	226	594
⁶⁰ Co	1174,25	2,3	3086	1342
²¹⁴ Bi	1237,36	1,78	1244	698
⁶⁰ Co	1332,67	2,8	3182	1136
²¹⁴ Bi	1376,64	0,89	719	807
⁴⁰ K	1459,62	4,1	13880	3385
²¹⁴ Bi	1763,56	0,38	2880	7578
²⁰⁸ Tl	2613,51	0,76	3467	4561

Выводы

В качестве тестового измерения проведено измерение образца вольфрама. На *рис. 6* приводится часть фонового спектра образца вольфрама производства завода «Победит» г. Владикавказ.

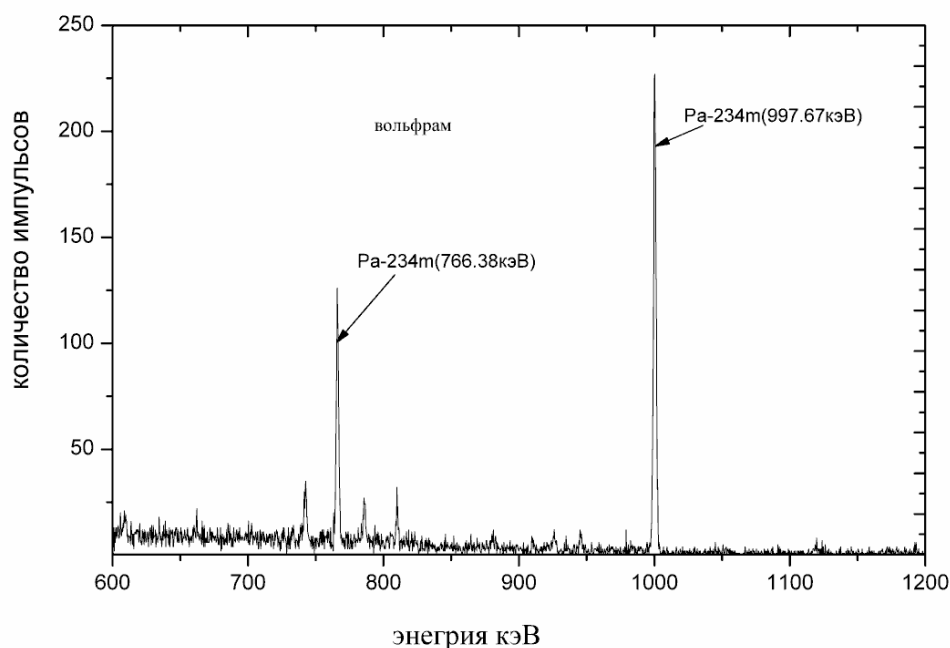


Рис. 6. Спектр фона металлического вольфрама

В табл. 6 приводятся количество событий, полученных при измерении образца вольфрама в течение 5 дней.

Таблица 6

Количество событий, полученных при измерении образца вольфрама

Нуклид	Энергия (пика), кэВ	Количество фоновых событий	Количество событий под пиком	Ошибка 1 σ
^{226}Ra	185,9	2330	9766	1,6
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766,1	126	799	5
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001,0	48	1637	2,7

Вольфрам традиционно применяется в качестве материала пассивной защиты для низкофоновых измерений, однако данный образец, как видно из *рис. 6* и табл. 6, содержание РА-234^m оказалось значительным. Естественно, такой образец не годится для применения в низкофоновых исследованиях.

Достигнутый фон детектора вполне достоин и позволяет зарегистрировать концентрацию урана и тория на уровне 10^{-10} – 10^{-11} грамм урана на грамм вещества.

Измерения абсолютной пиковой эффективности, которые позволяют увидеть полное выделение энергии в детекторе на определенном расстоянии и энергии для ППД с использованием источника ^{152}Eu и определения эффективности регистраций для конкретных образцов, а также содержания в них радиоактивных элементов, будут опубликованы в следующей работе.

Библиография

1. Wurm M., Beacon J.F., Bezrukov L.B., Dasgupta B., Horiuchi S., Ciemniak c., VonFeilitzsch F., Göger-Neff M., Hellgaltner D., Lewke T., Meindl Q., Möllenberg R., Oberauer L., Potzel W., Thorne F., Tippmann M., Winter J., Bick D., Hagner C., Lorenz S. Low-energy Neutrino Astronomy in LENA // Phys. Procedia. 2015. N 61. P. 376–383.
2. Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Синев В.В., Янович Е.А. Исследование природных потоков нейтрино при помощи сцинтилляционного детектора большого объема на Баксане: препринт № 1228. ИЯИ РАН. М., 2009. 19 с.
3. Kai L. Extending Physics Potential of Large Liquid Scintillator Neutrino Detectors // Department of Physics University of Jyväskylä Research Report. 2016. N 14. P. 1–213.
4. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина: препринт ИЯИ РАН. V 1442. М., 2019. 14 с.
5. Abe Y., Kohri H., Tokiyasu A., Minami T., Iwasaki K. Background-independent measurement of θ_{13} in Double CHOOZ // Double CHOOZ collaboration. Phys. Lett. 2014. V. 735. P. 44.
6. Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Вересникова А.В. Прототип большого сцинтилляционного детектора геонейтрино на БНО: препринт ИЯИ РАН. № 1419. М., 2016. 27 с.
7. Вересникова А.В., Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Гуренцов В.И., Синев В.В. Детектор большого объема в БНО ИЯИ РАН для изучения природных потоков нейтрино // ФЭЧ и АЯ. 2018. Т. 49, № 4. С. 1200–1210.
8. Agostini M. GERDA Collab // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120, N 132503. P. 13–18.
9. Loaiza P., Chassaing C., Hubert Ph., Nachab A., Perrot F., Reyss J.-L., Warota G. Low background germanium planar detector for gamma-ray spectrometry // Journal Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A-accelerators Spectrometers. 2011. V. 634, N 1. P. 64–70.
10. Arpesella C., Back H.O., Balata M., Beau T., Bellini G., Benziger J. Measurements of extremely low radioactivity levels in BOREXINO // Astroparticle Physics. 2002. N 18. P. 1–25.

О МОДЕЛИРОВАНИИ ТЕРМОГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НЕОДНОРОДНЫХ НЕФТЕГАЗОВЫХ ПЛАСТАХ

***Сулейманова М.Д., Шарафутдинов Р.Ф.**

Башкирский государственный университет

*malika_sul@mail.ru

Актуальность работы обусловлена развитием исследований в области изучения неизо термической фильтрации в неоднородных нефтегазовых пластах. Целью исследования является оценка современного состояния исследований температурного поля пласта-коллектора при фильтрации многокомпонентного флюида в неоднородных нефтеносных пластах. Проанализированы и описаны предложенные ранее математические модели расчета температурного поля, допущения при составлении математических моделей и учет наиболее значимых эффектов, показано как влияет наличие участков неоднородности по проницаемости на температурное поле пласта.

Ключевые слова: проницаемость, скважина, термометрия, термогидродинамические процессы, эффект Джоуля-Томсона, адиабатический эффект, неоднородный пласт.

ON SIMULATION OF THERMOHYDRODYNAMIC PROCESSES IN HETEROGENEOUS RESERVOIR

Suleymanova M.D., Sharafutdinov R.F.

Bashkir State University

The relevance of the research is due to the development of research in the field of studying non-isothermal filtration in heterogeneous oil and gas reservoirs. The purpose of the study is to assess the current state of research on the temperature field of a reservoir during filtration of a multicomponent fluid in heterogeneous oil-bearing formations. Previously proposed mathematical models for calculating the temperature field, assumptions in the preparation of mathematical models and taking into account the most significant effects are analyzed and described, it is shown how the presence of areas of heterogeneity in permeability affects the temperature field of the reservoir.

Keywords: permeability, well, thermallogging, reservoir, thermohydrodynamic processes, thermodynamic effects.

В зависимости от состава флюида, загрязненности прискважинной зоны пласта, характеристик пласта-коллектора, температурное поле изменчиво вследствие проявления термодинамических эффектов. Актуальным в настоящее время в скважинной термоиметрии, является количественная интерпретация данных термометрии в неоднородных по проницаемости нефтегазовых пластах. В этом случае инструментом для анализа данных термометрии и решения обратных задач являются численные или аналитические модели для описания термогидродинамических процессов [1–13]. Исследования в области изучения многофазных потоков в скважинах и пластах проводятся многими российскими и зарубежными учеными. Ниже приведены основные научные школы работающие в этом направлении:

- Башкирский государственный университет, в их числе аналитические решения для пласта в радиальной постановке для жесткого неоднородного пласта, численные одно- и двухмерные (r - z геометрия) модели для слабосжимаемого пласта, для сильносжимаемого пласта, двухфазные модели [8, 14];
- Stanford University. Их работы посвящены исследованию и обработке данных неизо термического тестирования скважин с целью извлечения информации о пласте, трещинах или профиле притока [15–17];

- Istanbul Technical University ориентирован на исследование и оптимизацию работы геотермальных скважин [18];
- TGT Oilfield Services – сервисная компания, ведущая собственные научные исследования в области использования нестационарных/распределенных данных температуры для получения информации о пласте, техническом состоянии скважины и профиле притока [19];
- Texas A&M University. Работы группы направлены на тестирование многопластовых систем с использованием распределенных измерений давления и температуры [20];
- Heriot-Watt University. Работы направлены на моделирование и анализ данных интеллектуальных скважин с учетом конструкции скважин [21];
- University of Calgary рассматривают в основном изотермическую фильтрацию, разработаны симуляторы неизотермической фильтрации в системе скважина-пласт [22].

Нарушение проницаемости в призабойной зоне пласта происходит вследствие вскрытия пласта при добыче углеводородов [13]. Проблемами при эксплуатации скважины, приводящими к нарушению проницаемости, являются выпадение конденсата в призабойной зоне в газоконденсатных скважинах, образование асфальтосмолопарафинистых отложений [1]. Неоднородность проницаемости призабойной зоны возникает и из-за трещиноватости нефтеносного пласта [1], гидравлического разрыва пласта [2–4, 21–23] и т. д.

Численное и аналитическое исследование фильтрационного переноса флюидов в насыщенной пористой среде базируется на использовании фундаментальных законов сохранения энергии, массы и импульса.

В основном большое значение уделялось изучению математических моделей неизотермической фильтрации для расчета температурного поля (учитывая эффект Джоуля – Томсона и адиабатический) для однородных пластов при однофазном течении (первые и простые модели), для неоднородных пластов при однофазных течениях флюидов [2, 24–28], двухфазных потоках нефти и воды [3, 29, 30], переходных процессов в неоднородных пластах при разгазировании нефти [1, 5–7, 31, 32].

При адиабатическом процессе (как термодинамическом процессе) возникает эффект падения температуры при расширении и возрастание при сжатии, вызванное нестационарным характером давления, при котором не совершается теплообмен с окружающей средой, данный эффект получил название адиабатического. Коэффициент, учитывающий адиабатический процесс, называется адиабатическим.

Зональная неоднородность рассматривается в статье [1], задается распределение по углу проницаемости призабойной зоны, исследуются температурные поля и их влияние на проницаемость призабойной зоны, выясняется характер формирования температурных аномалий [1, 33–34].

Слоистая неоднородность проницаемости и соответствующая постановка задачи рассматривается в работе [34]. Математическая модель включает уравнения сохранения массы, уравнения движения с учетом силы тяжести и уравнение притока теплоты. Математическая модель, позволяющая исследовать температурное поле с учетом зональной радиальной неоднородности по проницаемости представлена в [35], учитывая эффект Джоуля – Томсона и адиабатический эффект, математическая модель основывается на уравнениях сохранения масс фаз, притока теплоты и закона Дарси.

Эксперимент

Математическая модель неизотермической фильтрации нефти и воды при наличии радиально-угловой неоднородности проницаемости представлена в [29, 33].

Опишем математическую модель расчета радиально-углового распределения температуры в неоднородном пласте.

Уравнение сохранения масс для нефти в двумерном (r, α) случае

$$m \frac{\partial S_1}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{K(r, \alpha) \cdot k_1(S_1)}{\mu_1} \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{K(r, \alpha) \cdot k_1(S_1)}{\mu_1} \frac{\partial P}{\partial \alpha} \right). \quad (1)$$

Уравнение сохранения масс для воды в двумерном (r, α) случае:

$$m \frac{\partial S_2}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{K(r, \alpha) \cdot k_2(S_2)}{\mu_2} \frac{\partial P}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{K(r, \alpha) \cdot k_2(S_2)}{\mu_2} \frac{\partial P}{\partial \alpha} \right). \quad (2)$$

Уравнение притока теплоты в двумерном (r, α) случае:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (m[\rho_1 c_1 S_1 + \rho_2 c_2 S_2]T + [1-m]\rho_0 c_0 T) + \\ & + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r[\rho_1 c_1 v_1 + \rho_2 c_2 v_2]T) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \alpha} ([\rho_1 c_1 v_1 + \rho_2 c_2 v_2]T) = \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \lambda_r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\lambda_\alpha \frac{\partial T}{\partial \alpha} \right) + m(\rho_1 c_1 S_1 \eta_1 + \rho_2 c_2 S_2 \eta_2) \frac{\partial P}{\partial t} + \\ & + (\varepsilon_1 \rho_1 c_1 v_1 + \varepsilon_2 \rho_2 c_2 v_2) \frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} (\varepsilon_1 \rho_1 c_1 v_1 + \varepsilon_2 \rho_2 c_2 v_2) \frac{\partial P}{\partial \alpha} . \end{aligned}$$

$$S_1 + S_2 = 1. \quad (4)$$

Здесь: $\lambda_r, \lambda_\alpha$ – радиальная и угловая теплопроводности.

Начальные и граничные условия:

$$\begin{aligned} P(r, \alpha) \Big|_{\substack{t=0 \\ 0 \leq r \leq R_k \\ 0 \leq \alpha \leq 2\pi}} &= P_{pl}, \\ S_1(r, \alpha) \Big|_{\substack{t=0 \\ 0 \leq r \leq R_k \\ 0 \leq \alpha \leq 2\pi}} &= S_0, \\ T(r, \alpha) \Big|_{\substack{t=0 \\ 0 \leq r \leq R_k \\ 0 \leq \alpha \leq 2\pi}} &= T_0 \\ P(r_w, \alpha, t) \Big|_{0 \leq \alpha \leq 2\pi} &= P_w \\ P(R_k, \alpha, t) \Big|_{0 \leq \alpha \leq 2\pi} &= P_{pl}, \\ S_2(R_k, \alpha, t) \Big|_{0 \leq \alpha \leq 2\pi} &= 1, \end{aligned} \quad (5)$$

$$T(R_k, \alpha) \Big|_{0 \leq \alpha \leq 2\pi} = T_0,$$

где P_w – давление в скважине; P_{pl} – пластовое давление; S_0 – начальная нефтенасыщенность; T_0 – пластовая температура; r_w – радиус скважины; R_k – радиус контура питания.

На основании данной модели проведем расчеты влияния участков неоднородности по проницаемости в зависимости от угла распределения и соотношений коэффициента проницаемости неоднородности и пласта-коллектора.

Исходные данные для расчета представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры пласта и флюида

Параметр	Значение
Теплоемкость пласта c_0 , Дж/(кг·К)	800
Теплоемкость нефти c_1 , Дж/(кг·К)	1880
Теплоемкость воды c_2 , Дж/(кг·К)	4200
Коэффициент Джоуля – Томсона для нефти ε_1 , К/МПа	0,4
Коэффициент Джоуля – Томсона для воды ε_2 , К/МПа	0,2
Вязкость нефти μ_1 , мПа·с	0,005
Вязкость нефти μ_2 , мПа·с	0,001
Пластовое давление P_{pl} , МПа	10
Давление на границе пласта (скважины) P_w , МПа	5
Граница неоднородности $r_{1н}$, м	0,14
Граница неоднородности $r_{2н}$, м	1,4
Радиус скважины r_w , м	0,11
Радиус контура питания R_k , м	25

Результаты и обсуждение

В реальных условиях нефтегазосодержащие пласты крайне редко бывают однородными. Пласты имеют сложную характеристику и могут состоять из различных по минералогическому и фракционному составу горных пород, что обуславливает их неоднородность. Также по объему породы может сильно изменяться содержание глин и карбонатов. Различные породы переслаиваются, замещаются, и в итоге составляют сложную геологическую структуру месторождения.

В процессе эксплуатации скважины фильтрационные характеристики пласта значительно меняются. Ухудшение фильтрационных свойств коллектора ведет к низкой нефтеотдаче месторождения. Проницаемость – главный фильтрационно-емкостной параметр пласта, снижается из-за загрязнения (кольматации) прискважинной зоны пласта твердыми частицами, которые проникают в поры и каналы пласта вместе с буровым раствором. К факторам, снижающим проницаемость пласта также относятся: разгазирование нефти, органические и неорганические осадки, отложения конденсатных пробок и др.

Проявления всех этих факторов при работе скважины снижают пропускную способность пористой среды, приводящую к снижению добычи нефти и газа.

Математические модели совершенствуются, в них учитывают радиально-угловую неоднородность, двухфазную фильтрацию газированной нефти. Математические модели слоистой неоднородности учитывают уравнения сохранения массы, уравнения движения и уравнения притока теплоты, адиабатический эффект, эффект Джоуля – Томсона, фазовые переходы, капиллярное давление и силы гравитации. Зональная неоднородность по проницаемости более сложная и при ее рассмотрении учитывается двухмерность рассматриваемого пространства.

Подробнее рассмотрена двумерная математическая модель, в радиально-азимутальной постановке. Построены графики зависимости изменения температуры от времени при различных углах распределения неоднородности (10, 60, 150°) при коэффициенте неоднородности в 1000 раз меньше коэффициента неоднородности пласта $k_n=0,001$ К и при коэффициенте неоднородности в 10 раз больше коэффициента неоднородности пласта $k_n=10$ К (рис. 1, 3) а также графики углового распределения температуры при углах распределения неоднородности 10, 60, 150° (рис. 2, 4).

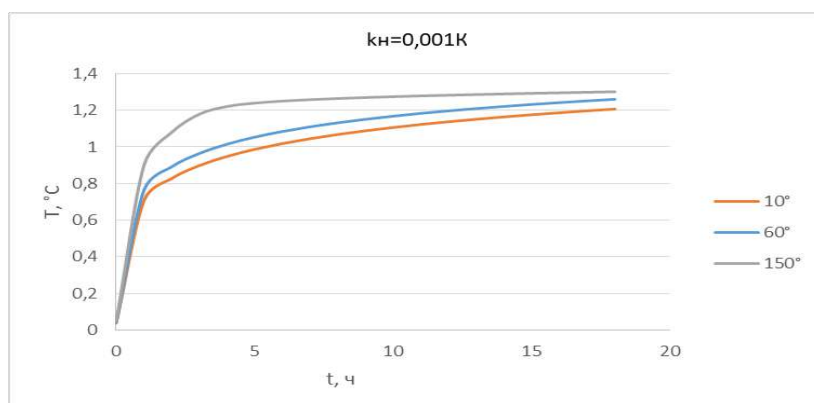


Рис. 1. График зависимости изменения температуры от времени при различных углах распределения неоднородности (10, 60, 150°) при $k_n=0,001$ К

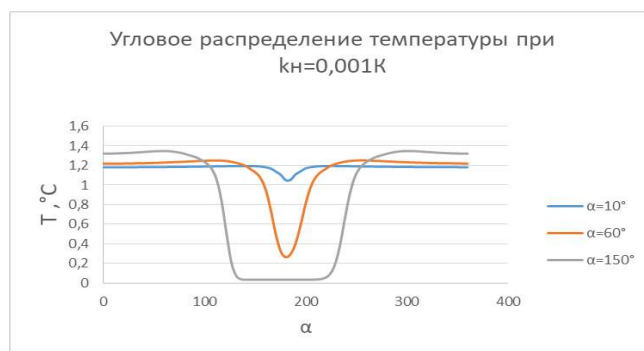


Рис. 2. Угловое распределение температуры при $k_n=0,001$ К при углах распределения неоднородности 10, 60, 150°

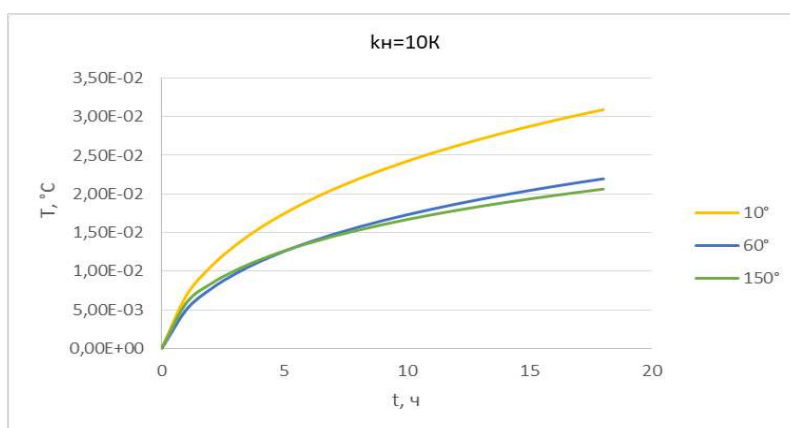


Рис. 3. График зависимости изменения температуры от времени при различных углах распределения неоднородности (10, 60, 150°) при $k_n=10 \text{ K}$

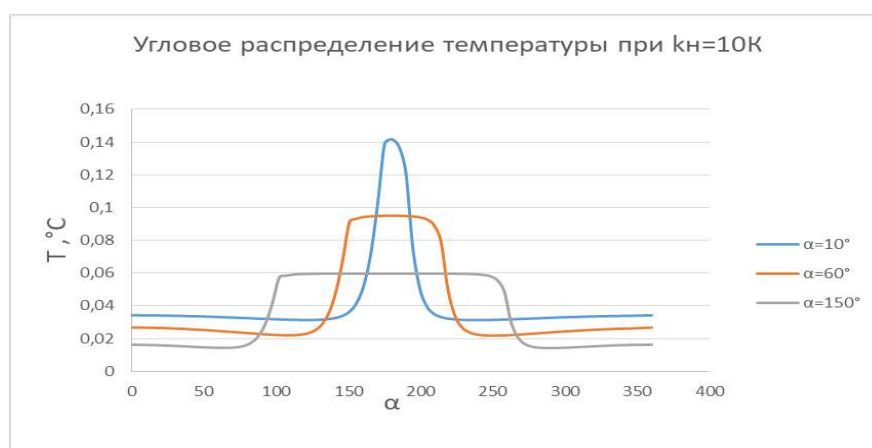


Рис. 4. Угловое распределение температуры при $k_n=10 \text{ K}$ при углах распределения неоднородности 10, 60, 150°

Выводы

Из анализа рис. 1–4 видно, что угол распределения неоднородности по проницаемости приводит к разным темпам изменения температуры в радиально-азимутальном направлении. При этом измерение азимутального распределения температуры позволит выявить зону наибольшего изменения проницаемости призабойной зоны пласта.

Неоднородность пласта по проницаемости существенно влияет на его нефтеотдачу. Наиболее развито изучение неоднородности при трещинах вследствие гидроразрыва пласта, как наиболее применимый метод увеличения нефтедобычи. Загрязнение призабойной зоны асфальтосмолопарафинистыми веществами также оказывает влияние на пропускную способность коллектора ввиду сужения поровых каналов, уменьшения размеров пор и эффективной пористости породы.

Важной задачей является диагностика состояния призабойной зоны пласта и создание математической модели для расчета температурного поля, которая может быть использована для количественной интерпретации данных термометрии при исследовании неоднородных пластов является несомненно актуальной. Следовательно, изучение неоднородных по проницаемости пластов применительно к термометрии скважин на сегодняшний день является перспективным направлением.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ по теме: «Создание интеллектуальной комплексной технологии исследования и интерпретации данных промыслово-геофизических исследований скважин, включая оптоволоконные измерения для контроля за разработкой нефтегазовых месторождений и экологического мониторинга состояния недр, на основе использования математического моделирования, машинного обучения, алгоритмов обработки и ботизированной аппаратуры индукционного воздействия», соглашение № 075-11-2021-061 от 25 июня 2021 г.

Библиография

1. Шарафутдинов Р.Ф., Бочков А.С., Шарипов А.М., Садретдинов А.А. Фильтрация газированной нефти с фазовыми переходами в неоднородной по проницаемости пористой среде // Прикладная механика и техническая физика. 2017. Т. 58, № 2. С. 98–102.
2. Шарафутдинов Р.Ф., Валиуллин Р.А., Рамазанов А.Ш., Закиров М.Ф., Садретдинов А.А., Давлетшин Ф.Ф., Шарипов А.М. Диагностика параметров трещины гидроразрыва на основе нестационарных полей давления и температуры // ГЕОЕВРАЗИЯ-2018. Современные методы изучения и освоения недр Евразии. М., 2018. С. 358–365.
3. Шарафутдинов Р.Ф. Тепловое поле пласта в переменном поле давления при двухфазной фильтрации // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 1998. № 3. С. 42–47.
4. Чекалюк Э.Б. Термодинамика нефтяного пласта. М.: Недра, 1965. 238 с.
5. Mao Y., Zeidouni M. Temperature Transient Analysis for Characterization of Multilayer Reservoirs with Crossflow // SPE Western Regional Meeting held in Bakersfield. California, 2017. P. 114–134.
6. Onur M., Cinar M. Temperature Transient Analysis of Slightly Compressible, Single-Phase Reservoirs // Paper SPE 180074. SPE ATCE. Vienna, 2016. P. 1309–1356.
7. Obinna D., Roland N. Modeling Reservoir Temperature Transients and Matching to Permanent Downhole Gauge Data for Reservoir Parameter Estimation // SPE ATCE. Colorado, 2008. P. 2297–2312.
8. Ramazanov A.Sh., Valiullin R.A., Sadretdinov A.A., Shako V.V., Pimenov V.P., Fedorov V.N., Belov K.V. Thermal Modeling for Characterization of Near Wellbore Zone and Zonal Allocation // SPE Russia Oil & Gas Technical Conference and Exhibition. Moscow, 2010. P. 739–760.
9. Valiullin R.A., Sharafutdinov R.F., Ramazanov A.Sh. A research into thermal fields in fluid-saturated porous media // Elsevier. 2004. V. 148. P. 72–77.
10. Onur M., Cinar M. Interpretation and Analysis of Transient Sandface and Wellbore Temperature Data // Paper SPE 181710. SPE ATCE. Dubai, 2016. P. 121–167.
11. Vlasov S., Kruchatov D., Podberezhiy M., Azamatov M., Valiullin R., Sadretdinov A., Ramazanov A. Experience of Thermo-Hydrodynamic Studies of Wells in Combination with Noise Logging and Quantitative Interpretation of Data Based on the Simulator // Paper SPE 115791. SPE. Moscow, 2019. P. 132–151.
12. Ramazanov A.Sh., Valiullin R.A., Sharafutdinov R.F., Khabirov T.R., Sadretdinov A.A., Zakirov M.F., Islamov D.F. The Use of Simulators for Designing and Interpretation of Well Thermal Survey // Understanding the Harmony of the Earth's Resources through Integration of Geosciences: Abstract Book of 7th Saint Petersburg International Conferences & Exhibition. Saint Petersburg, 2016. P. 4.
13. Gajdukov L.A., Posvyanskij D.V., Novikov A.V. Investigation of Thermodynamic Processes during Multiphase Fluid Filtration to the Well with Perforation Channels in Damage Reservoir for Determination of Near Wellbore Zone Properties // Russian Oil and Gas Technical Conference and Exhibition SPE. Moscow, 2016. P. 35–51.
14. Valiullin R., Ramazanov A., Sadretdinov A., Sharafutdinov R., Shako V., Sidorova M., Kryuchatov D. Field Study of Temperature Simulators Application for Quantitative Interpretation of Transient Thermal Logging in a Multipay Well // SPE Russian Oil and Gas Exploration & Production Technical Conference and Exhibition. Moscow, 2014. P. 46–58.
15. Ribeiro P.M., Horne R.N. Pressure and Temperature Transient Analysis: Hydraulic Fractured Well Application // SPE Annual Technical Conference and Exhibition, ATCE. New Orleans, 2013. P. 1763–1783.
16. Angelo L., Voskov D., Scott C., Zaydullin R., Heath Henley. Fully Compositional and Thermal Reservoir Simulations Efficiently Compare EOR Techniques // SPE Unconventional Resources Conference Canada. Calgary, 2013. P. 101–119.
17. Durlowsky L., Aziz K. Advanced Techniques for Reservoir Simulation and Modeling of Nonconventional Wells // Final Reports. Stanford University. 2004. 224 p.
18. Palabiyik Y., Nyreyen O.I., Onur M., Deniz M. A Study on Pressure and Temperature Behaviors of Geothermal Well in Single-Phase Liquid Reservoir. Proceedings, Thirty-Eighth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, Stanford. 2013. P. 83–97.

19. Aslanyan A., Aslanyan I., Salamatina A., Karuzinm A., Fesina Y., Zaripov I., Skutin V., Al Ghafri Z., Yarabi M.K., Al-Maharbi A.A. Numerical Temperature Modeling for Quantitative Analysis of Low-Compressible Fluid Production // Abu Dhabi International Petroleum Exhibition and Conference. Abu Dhabi, 2014. P. 131–149.
20. Li Z. Interpreting Horizontal Well Flow Profiles and Optimizing Well Performance by Downhole Temperature and Pressure Data. DP dissertation. Texas: A&M University, 2010. 190 p.
21. Muradov K. Temperature Modeling and Real-time Flow Rate Allocation in Well with Advanced Completion. DP dissertation, Heriot-Watt University. 2010. 210 p.
22. Mehdi B., Jalel A., Zhangxing J.Ch. Transient Nonisothermal Fully Coupled Wellbore. Reservoir Model for Gas-Well Testing. Part 1: Modelling // SPE Journal of Canadian Petroleum Technology. 2011. P. 178–198.
23. Шарипов А.М., Шарафутдинов Р.Ф., Рамазанов А.Ш., Валиуллин Р.А. Исследование влияния неоднородности в пласте с трещиной гидроразрыва на температурное поле // НТЖ Автоматизация, телемеханизация и связь в нефтяной промышленности. 2017. № 4. С. 32–35.
24. Шарафутдинов Р.Ф., Садретдинов А.А., Шарипов А.М. Численное исследование температурного поля в пласте с трещиной гидроразрыва // Прикладная механика и техническая физика. 2017. Т. 58, № 4. С. 153–162.
25. Шарипов А.М. Моделирование термогидродинамических процессов при диагностике параметров трещин гидроразрыва нефтяного пласта: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2017. 138 с.
26. Исламов Д.Ф., Рамазанов А.Ш. Нестационарное температурное поле при фильтрации жидкости в неоднородном пласте // Вестник Башкирского университета. 2016. № 1. С. 4–8.
27. Исламов Д.Ф., Садретдинов А.А. Исследование температурного поля в слоистом пласте // Известия Томского политехнического университета. 2019. Т. 330, № 8. С. 27–36.
28. Яндавлетов А.И., Канафин И.В. Моделирование температурного поля в неоднородных по проницаемости пластах: материалы 2-й Всероссийской научной конференции молодых ученых и студентов, посвященной 85-летию академика А.Э. Конторовича. Новосибирск: Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, 2019. С. 173–175.
29. Валиуллин Р.А., Шарафутдинов Р.Ф., Садретдинов А.А. Бочков А.С. Исследование радиально-углового распределения температуры при неизотермической двухфазной фильтрации нефти и водф // Прикладная механика и техническая физика. 2008. Т. 49, № 6. С. 992–997.
30. Шарафутдинов Р.Ф., Хабиров Т.Р., Садретдинов А.А. Исследование неизотермического двухфазного течения в вертикальной скважине // Прикладная механика и техническая физика. 2015. Т. 56, № 2. С. 15–20.
31. Шарафутдинов Р.Ф., Канафин И.В. Особенности формирования температурного поля в скважине м многопластовой системой при разгазировании нефти // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2020. Т. 6, № 2 (22). С. 96–109.
32. Бочков А.С. Численное исследование влияния силы тяжести на фильтрацию газированной нефти в пластах большой толщины мощности // Тезисы докладов студенческой научно-практической конференции. Уфа: РИО БашГУ, 2007. С. 87–89.
33. Шарафутдинов Р.Ф., Садретдинов А.А., Бочков А.С. Радиально-азимутальный неизотермический приток жидкости к скважине в условиях теплового воздействия // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49, № 3. С. 449.
34. Валиуллин Р.А., Садретдинов А.А., Шарафутдинов Р.Ф., Бочков А.С. Исследование радиально-углового распределения температуры при неизотермической двухфазной фильтрации нефти и воды // Прикладная механика и техническая физика. Новосибирск. 2008. Т. 49, № 6. С. 124–130.
35. Бочков А.С. Термогидродинамические особенности фильтрации флюидов при анизотропном распределении проницаемости в призабойной зоне пласта: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2011. 146 с.

ХИМИЯ

УДК 06.54.31

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО СИНТЕЗА

Албагачиев Ш.И., Осмиев Р.М., Точиев Д.С., *Хамчиев Б.А., Арчакова Р.Д., Темирханов Б.А.

Ингушский государственный университет

*b.khamchiev98@mail.ru

Изучена математическая зависимость выхода смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} , синтезируемых методом электродугового синтеза, от силы тока. Получены квадратичные и кубические зависимости, вычислены их погрешности. Дальнейшие исследования будут направлены на уменьшение данной погрешности, путем учета иных параметров.

Ключевые слова: фуллерены, фуллеренсодержащая сажа, электродуговой синтез, экстракция.

SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF FULLERENE-CONTAINING SOOT OBTAINED BY ELECTRIC ARC SYNTHESIS

Albagachiev Sh.I., Osmiev R.M., Tochiev J.S., Khamchiev B.A., Archakova R.D., Temirkhanov B.A.

Ingush State University

The mathematical dependence of the yield of a mixture of fullerenes C_{60} and C_{70} , synthesized by the method of electric arc synthesis, on the current strength is studied. Quadratic and cubic dependences are obtained, their errors are calculated. Further research will be aimed at reducing this error by taking into account other parameters.

Keywords: fullerenes, fullerene-containing soot, electric arc synthesis, extraction.

Введение

Открытие фуллеренов в 1985 году вызвало в научном сообществе огромный интерес, который впоследствии лишь продолжает возрастать из-за широкого спектра возможного применения этих углеродных наночастиц-от косметологии и медицины до авиастроения. Получают фуллерены с помощью высокотемпературных паров углерода. Существует несколько способов их получения: лазерное испарение углерода, нагревание графитовых стержней электрическим током в вакууме, электродуговой разряд между графитовыми электродами в атмосфере гелия, сжигание углеводородов и нафталина. В результате синтеза образуется сложная смесь, содержащая углеродную сажу, смесь фуллеренов различного состава (C_{60} , C_{70} , и т. п.) и молекулы примесей, как правило, полиароматических углеводородов. Наиболее эффективным является метод электродугового синтеза, разработанный в 1990 году учёными В. Кретчмером и Д. Хаффманом для получения граммовых количеств фуллеренов и заключающийся в сжигании графитовых электродов при электрическом нагреве в атмосфере гелия при низком давлении [1]. Впоследствии в работе стали применять электрическую дугу [2].

Задачей всех исследований являлось определение наиболее подходящих параметров работы установки для получения максимального выхода фуллеренов. В этом обзоре мы упомянем исследования, проведённые в этом направлении.

Экспериментальная часть

В данной работе для получения фуллеренсодержащей сажи используется установка DyGA-4M [3], работающая по усовершенствованному методу В. Кретчмера и Д. Хаффмана. Она оборудована камерой сгорания, системами подачи графитовых электродов и продувки инертного газа, системой фильтрации, вакуумной откачной системой, источником питания и системой охлаждения, в которой используется промышленный этиленгликоль.

Процесс получения ФСС представляет собой эрозию анодного электрода, в результате чего образуются малые углеродные кластеры, из которых на периферии плазменного ядра дуги формируются разнообразные большие углеродные кластеры, в том числе фуллерены. Основная масса материала анода расходуется при горении дуги на образование сажи и катодного налёта, который может составлять до 30 % от полной эрозии анода и в котором не содержится фуллеренов. Фуллеренсодержащая сажа выносятся потоком гелия из реактора, отделяется от газа в фильтрах и оседает в сажесборниках, откуда она периодически выгружается.

Выделение фуллеренов проводили экстракционным методом с использованием экстрактора Сокслета-прибора для непрерывной экстракции труднорастворимых твёрдых веществ из твёрдых материалов.

Наличие чистых фуллеренов в экстракте определяли на двухлучевом спектрофотометре SPECORD 210 PLUS [4], предназначенном в нашем случае для измерения оптической плотности толуольных проб после экстракции ФСС. Данный прибор работает по спектрофотометрическому методу, который основан на законе Бугера – Ламберта – Бера (1). Этот закон устанавливает количественную взаимосвязь между концентрацией исследуемого вещества в растворе и поглощением света той или иной длины волны λ :

$$D = \lg(I_0/I) = -\lg T = e - C - l, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность; I_0 и I – интенсивность падающего и вышедшего из образца пучка света соответственно; $T = I/I_0$ – пропускание образца; C – концентрация поглощающего вещества, l – толщина образца, e – молярный коэффициент экстинкции [5].

Обсуждение результатов

Ранее были проработаны 8 технологических режимов [6], где варьировались значения параметров скорости продувки газа, начального давления гелия и силы тока. Экстракция смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} – α и соотношения C_{60} к C_{70} – β была осуществлена толуолом на аппарате Сокслета. Значения α и β определяли на спектрофотометре SPECORD 210 PLUS при длинах волн $\lambda_1=473$ нм и $\lambda_2=360$ нм. Определение содержания фуллеренов в саже проводили в соответствии с методикой [5]. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Режим получения ФСС и содержание фуллеренов в саже

№	Начальное давление газа, кПа	Ток, А	Скорость продувки газа, л/ч	Содержание	
				α^* , %	β^*
1	20	300	5	2,956	1,76
2	50	300	5	2,0909	2,3366
3	20	300	3	1,7386	1,865
4	50	400	3	2,5765	2,0815
5	20	400	3	1,6466	1,8973
6	50	400	5	2,74	2,19
7	20	400	5	1,99	2,29
8	50	300	3	1,7823	1,929

* α – общее содержание C_{60} и C_{70}

** β – соотношение C_{60} к C_{70}

Данные таблицы позволяют определить параметры, обеспечивающие получение продукта необходимого качества. В частности, значительное влияние на выход фуллеренов оказывает скорость продувки газа (гелий) что показывает сравнение опытов 2 и 8, где при одинаковых условиях (50 кПа 300А) повышение скорости продувки приводит к увеличению выхода α фракции (2,0909 против 1,7823 при 3 л/с). Также при сравнении опытов 3 и 5 было обнаружено незначительное снижение α фракции. И наконец из сравнения опытов 2 и 4 видно, что повышение тока до 400А приводит к значительному увеличению содержания фуллеренов, причем увеличение скорости продувки газа до 5 л/с (опыт 6) способствует еще большему увеличению выходов α фракции. Отсюда следует вывод, что для достижения высокого выхода α фракций необходимо повысить начальное давление гелия и значение тока, но желательно увеличить скорость продувки газа.

В дальнейшем было проведено исследование параметров межэлектродного расстояния и катодно-анодного взаимодействия (табл. 2). В исследовании [7] были учтены предыдущие данные и была проведена серия экспериментов из 56 опытов, где исследовались еще два параметра: режим подачи тока и межэлектродное расстояние. Для исследования были отобраны 7 опытов.

Таблица 2

Режим получения ФСС и содержание фуллеренов в саже

№	Режим подачи тока	Начальное давление газа, кПа	МЭР (межэлектродное расстояние), мм	Скорость продувки газа, л/ч	Ток, А	Содержание фуллеренов	
						α , %	β
1	Обычный	40	5	3	300	1,6921	2,7987
2	Реверс	40	5	3	300	1,0442	2,7449
4	Обычный	67	5	3	300	1,0042	3,1077
10	Обычный	67	3	4	300	1,3974	2,7991
12	Обычный	67	7	4	300	0,0671	2,8139
15	Обычный	40	5	4	400	0,0423	0,8723
29	Обычный	40	5	4	300	0,0202	0,8792

В результате исследования было обнаружено, что повышение давления приводит к увеличению выхода α фракции (опыт 1 и 4), но не оказывает положительного влияния увеличение тока до 400А (опыт 1 и 15). Увеличение скорости подачи газа также не увеличивает содержание α фракции (опыт 29), а увеличение МЭР только ухудшает показатели (опыт 1 и 12) [7].

Для точного определения содержания C_{60} и C_{70} также использовали спектрофотометр SPECORD 210 PLUS. Измерение проводили при тех же длинах волн что и в предыдущем исследовании ($\lambda_1=473$ нм и $\lambda_2=360$ нм) по следующей методике [5].

В работе [8] было решено изучить зависимость выхода фуллеренов C_{60} и C_{70} от силы тока, в соответствии с чем были разработаны новые режимы получения ФСС и на основе этих данных было выведено уравнение зависимости выхода фуллеренов от силы тока методом аппроксимации. В табл. 3 приведены усреднённые данные серии из 21 опыта с длительностью активного испарения 10–30 мин.

Таблица 3

Зависимость суммарного содержания фуллеренов и соотношения C_{60} к C_{70} от силы тока

№	I, А	α , %	β
1	280	2,65	4,22
2	300	3,68	3,97
3	320	5,74	4,51
4	340	4,89	4,77
5	360	4,61	4,54
6	380	2,57	4,68
7	400	1,36	4,92

Анализ полученных образцов на содержание суммарного количества фуллеренов C_{60} и C_{70} (α) и их соотношения (β) был проведен тем же методом, что и в работах [6] и [7]. Полученные результаты выхода фуллеренов приведены в табл. 2, а зависимость их выхода от силы тока I на рис. 1.

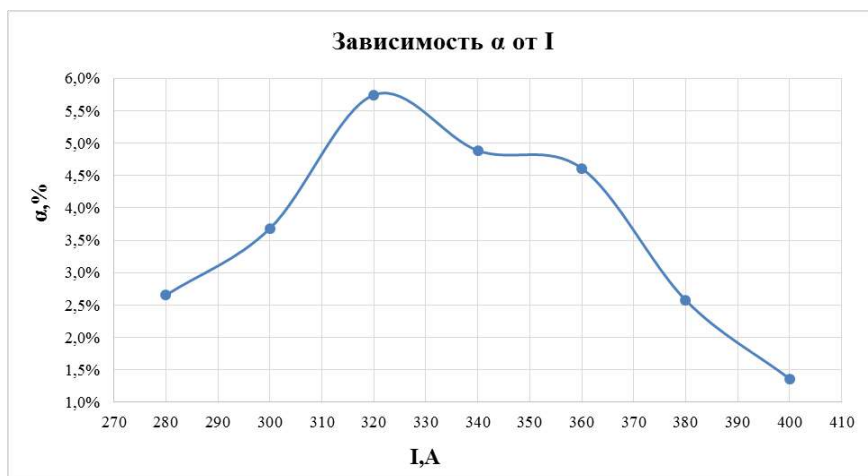


Рис. 1. Зависимость суммарного содержания фуллеренов C_{60} и C_{70} от силы подаваемого тока

Как видно из рисунка, наибольшее значение α было достигнуто при силе тока 320 А.

Для осуществления данной задачи можно воспользоваться специальным сервисом или провести вычисления самостоятельно с помощью MS Excel [7]. Наши данные были рассчитаны с помощью программы, однако для достоверности было решено воспользоваться и специальным сервисом [8], формулы для расчётов приведены ниже.

Квадратичная и кубическая регрессии

По рис. 1 видно, что зависимость является обратной квадратичной или же кубической. Вычислим для них коэффициенты и среднюю ошибку аппроксимации.

Уравнение квадратичной регрессии имеет следующий вид:

$$\hat{y} = ax^2 + bx + c,$$

где $x = I$, $y = \alpha$, а a , b и c – это коэффициенты уравнения, которые необходимо вычислить.

В результате мы получили уравнение вида [6]:

$$y = -0,0009952x^2 + 0,60558333x - 95,65928571$$

Средняя ошибка аппроксимации для данного уравнения равна $A = 11,37\%$.

Аналогичным способом находим значения коэффициентов уравнения кубической регрессии вида:

$$\hat{y} = ax^3 + bx^2 + cx + z$$

Подставив найденные коэффициенты получим:

$$y = 0,0000033x^3 - 0,0042709x^2 + 1,74029898x - 222,16719901$$

Средняя ошибка аппроксимации равна $10,39581568\%$

Сравним экспериментальные и теоретические значения α (табл. 4 и на рис. 2).

Таблица 4

Экспериментальные и теоретические значения α %

№	I	Экспериментальные данные	Квадратичная регрессия	Кубическая регрессия
1	280	2,60	2,60	2,44
2	300	3,70	4,16	4,32
3	320	5,70	4,99	5,15
4	340	4,90	5,10	5,10
5	360	4,60	4,48	4,32
6	380	2,60	3,13	2,97
7	400	1,40	1,05	1,21

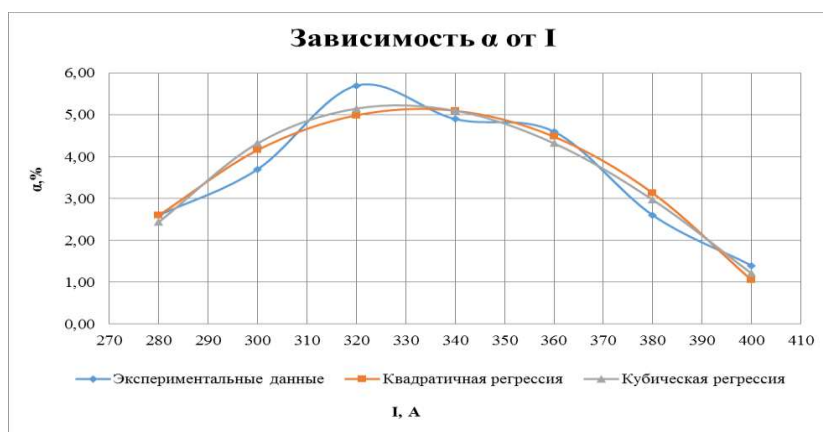


Рис. 2. Графики экспериментальной и теоретической зависимостей суммарного содержания фуллеренов C_{60} и C_{70} α от силы подаваемого тока I

Выводы

Погрешность для обоих уравнений равна 10–11 %, данное значение очень высокое. Это объяснимо тем, что α зависит не только от силы тока (СТ), но и от других параметров, например, начального давления газа (НДГ). Хотя НДГ для всех опытов одинаково, оно является динамическим показателем, который изменяется в зависимости от объема работы, температуры и др. факторов. Для выведения уравнения с меньшей погрешностью и большей практичностью необходимо учесть НДГ, что должно позволить предсказывать выход фуллеренов по значению не только СТ, но и НДГ.

Таким образом, после проведенной серии опытов была получена фуллеренсодержащая сажа с высоким содержанием фуллеренов. На основании данных, полученных после ее исследования методом аппроксимации, была изучена зависимость между силой тока и выходом фуллеренов, вследствие чего нами были выведены квадратная и кубическая регрессии, с помощью которых можно предсказать выход фуллеренов в зависимости от силы подаваемого тока.

Библиография

1. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Л., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены: учебное пособие. М.: Экзамен, 2005. 668 с.
2. Осмиев Р.М., Хамчиев Б.А., Арчакова Р.Д., Султыгова З.Х., Темирханов Б.А., Дидигова Л.А., Ужахова Л.Я., Ялхороева М.А., Албогачиева М.Х. Подбор режима получения фуллеренсодержащей сажи на установке Дуга-4 // Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование: сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции и школы молодых ученых. Махачкала. 2018. С. 251–252.
3. Производитель «Апогей Технолоджи Рус», Россия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.apogee-concrete.ru/about/> (дата обращения: 09.06.2022 г.).
4. Производитель Analytik Jena, Германия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.analytik-jena.ru/ru/analiticheskoe-oborudovanie/produkcija/uf-vid-spektrofotometry/dvukhluchevyespecordr-plus.html> (дата обращения: 09.06.2022 г.).
5. Хамчиев Б.А., Албогачиева М.Х., Осмиев Р.М., Султыгова З.Х., Арчакова Р.Д., Темирханов Б.А., Ялхороева М.А. Технология получения фуллеренсодержащей сажи управляемой трансформацией углеродного пара методом дугового синтеза // Colloquium-journal. 2019. V. 1, N 8. С. 130–132.
6. Хамчиев Б.А., Албогачиев Ш.А., Осмиев Р.М., Арапханова Х.М., Костоев Р.К., Султыгова З.Х., Арчакова Р.Д., Темирханов Б.А. Установление математической зависимости выхода фуллеренов от силы тока при электродуговом синтезе // Евразийское Научное Объединение. 2019. № 11–3 (57). С. 215–219.
7. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Аппроксимация> (дата обращения: 10.02.2022 г.).
8. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://libraryno.ru/3-3-approximaciya-funkcii-matmodosipkina> (дата обращения: 10.02.2022 г.).
9. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://planetcalc.ru> (дата обращения: 10.02.2022 г.).

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

***Афаунов Ш.А., Ржевская Е.В., Хаширов А.А.**

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

*shamil.afaunov@mail.ru

Показана актуальность разработки и применения новых типов протонпроводящих мембран для топливных элементов на основе суперконструкционных полимерных материалов. Проведен анализ исследований в области протонпроводящих мембран из суперконструкционных полимерных материалов, в частности таких, как полиэфирэфиркетон, полифениленсульфон с различными наполнителями.

Ключевые слова: ионообменные мембраны, суперконструкционные материалы, полиэфирэфиркетон, полифениленсульфон, наполнители.

PROTON-CONDUCTING MEMBRANES BASED ON SUPERCONSTRUCTIVE POLYMER MATERIALS

Afaunov Sh.A., Rzhevskaya E.V., Khashirov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

The relevance of the development and application of new types of proton-conducting membranes for fuel cells based on superstructural polymeric materials is shown. The analysis of studies in the field of proton-conducting membranes from superstructural polymeric materials, in particular, such as polyetheretherketone, polyphenylene sulfone with various fillers, has been carried out.

Keywords: ion-exchange membranes, superconstructive materials, polyesteretherketone, polyphenylene sulfone, fillers.

Ионообменные мембранные материалы находят широкое применение в современных технологиях при очистке газов и жидкостей, их разделении, электрохимическом синтезе. Кроме того, протонпроводящие мембраны – «сердце» электрохимических устройств генерирования и хранения электрической энергии, которые являются наиболее перспективными и экологически приемлемыми источниками электрической энергии ближайшего будущего.

Мембрана – это упорядоченная фаза или группы фаз, которые разделяют две другие фазы, которые под действием приложенного силового поля, представляют собой активный или пассивный барьер в процессе переноса вещества между этими фазами. Что касается протонпроводящей мембраны – это пленка из полимера с гидрофобной основой (алифатические, ароматические, фторированные или нефторированные фрагменты) и кислотными группами (сульфогруппами, реже – остатками фосфорной кислоты) в боковых цепях [1–5].

Актуальность данной темы обусловлено тем, что на такие мембраны имеется огромный спрос во многих отраслях промышленности, а также других сферах деятельности, требующих наличия материалов с ионообменными свойствами.

Цель работы – обобщение и анализ комплекса проведенных исследований в области протонпроводящих мембран из суперконструкционных полимерных материалов, в частности таких, как полиэфирэфиркетон, полифениленсульфон, с различными наполнителями.

На сегодняшний день учеными как нашей страны, так и зарубежных стран уделяется большое внимание проблемам разработки альтернативных источников энергии. В последнее время наблюдается значительный рост энергопотребления, что удовлетворяется в первую очередь за счет резервного ископаемого топлива, которое при сгорании, приводит к выбросу газов, ответственных за парниковый эффект и другие негативные воздействия на окружающую среду, что обостряет экологические проблемы, связанные с ее охраной. Кроме того, эти резервы ограничены и со временем уменьшаются, что влечет за собой стремительный рост цен на топливо [6–10].

Главным узлом топливных элементов (далее ТЭ), является протонпроводящая мембрана, которая должна соответствовать определенным условиям [11–16]:

- обладать достаточной толщиной и однородностью, чтобы надежно разделять газовые и топливные потоки на аноде и катоде;
- обладать высокой протонной проводимостью;
- быть электронным изолятором;
- иметь меньшую толщину для уменьшения электрических потерь на собственные сопротивления.

Мембраны можно подразделить на три группы. Первую группу полимерных систем для мембран составляют перфторированные сульфосодержащие полимеры. Мембраны указанного типа чаще всего выпускаются в большом объеме и используются в ТЭ различного типа. Ко второй группе полимерных систем относятся поликонденсационные полимерные системы. Мембраны этого типа в настоящее время широко используются и считаются очень перспективными с учетом их термостабильности и возможности применения в широком температурном интервале. Третью группу составляют гибридные полимерные системы. Как правило, для их синтеза используют золь-гель синтез, который является новым и интенсивно развивающимся направлением химической индустрии [17–23].

Чаще всего используются перфторированные сульфокислотные мембраны, такие как: «Nafion» (США), «Aciplex-S» (Япония), «Dow membrane» (США), «Flemion» (Япония). Данные мембраны имеют много плюсов: хорошие термические, химические и механические свойства, а также высокая протонная проводимость. Тем не менее, эти мембраны имеют и недостатки: склонность к деструкции при повышенных температурах, низкую ионную проводимость при пониженной влажности при высоких температурах, и наконец, высокую стоимость [24–28].

В одной из работ корейских ученых был создан и использован в качестве основной цепи блок-сополимер (полиариленового эфира сульфона) (ПАЭС) показанный на *рис. 1*.



Рис. 1. Пленки ПАЭС

Блок-сополимер синтезировали методом конденсационной полимеризации с использованием гидрофильного прекурсора и гидрофобного олигомера. Однако при этом ухудшались механические свойства. Одним из путей улучшения механических свойств мембран, повышения их термостабильности и водостойкости считается получение композитных полиэлектронных мембран с неорганическими добавками. Гибридные электролиты, полученные в виде эластичных пленок, обладают хорошей механической прочностью и высокой степенью упругости [29–35].

Следует обратить внимание на то, что протонпроводящие мембраны можно получать на основе суперконструкционных полимерных материалов, которые, в свою очередь, можно модифицировать различными наполнителями, придающими им, в зависимости от требований, необходимые потребительские свойства. В отдельных работах исследованы возможности модифицирования таких мембран введением в их состав различного рода минеральных наполнителей, таких как диоксид кремния и т. д. [36–40].

Также следует упомянуть, что относительно недавно появилось новое направление в получении полимерных мембран, используемых в анионоселективных электродах, таким суперконструкционным полимером, как сульфированный полиэфирэфиркетон (SPEEK), ионопроводящий полимер, который был использован в качестве полимерной матрицы для построения анионоселективного электрода (ISE). Было исследовано влияние состава мембраны и совместимости полимера с электроактивными компонентами. Полимерная матрица показала хорошие механические свойства и может быть отлита из растворителя по аналогии с традиционными ISE мембранами. Матрица SPEEK была изучена с целью оптимизации как потенциометрического отклика, так и селективности электрода [41–43].

Мембраны из сшитой сульфированной ионообменной смеси были получены с помощью нового процесса сшивания. Смеси были получены путем смешивания PSU-SO₃ H и PSU-SO₂ H в различных соотношениях компонентов «сульфиновая кислота»/«сульфокислота в N-метилпирролидоне». Процесс сшивания состоит из диспропорционирования между SO₂H-группами, возникающими при формировании мембраны. Эти мембраны были изучены с точки зрения ионообменной способности, ионной устойчивости, набухания, ионной проницаемости и ионно-проницаемой селективности. Несмотря на то, что профиль свойств смешанных мембран все еще нуждается в дальнейшем улучшении [44–48].

Есть данные о новом классе органо-неорганических нанокомпозитных ионообменных мембран, содержащих сульфированный функционализированный полимер (сульфированный полиэфирсульфон) и сульфированный мезопористый кремнезем (SS). Исследовано влияние размера наполнителя на структуру и свойства мембран [49].

Результаты показали значительное влияние размеров наполнителя на макроскопические свойства, такие как морфология, физико-электрохимические характеристики, механическая и термическая стабильность полученных композитных мембран. Соответствующее количество наполнителей SS меньшего размера (диаметр 20 нм) привело к улучшению общих свойств композитных мембран с проводимостью до 2,7 МСм·см⁻¹, селективностью проницаемости 98 % (около 64 % улучшением проводимости и на 16 % проницаемость по сравнению с первичными мембранами, соответственно), высокая термическая и механическая стабильность благодаря тесному взаимодействию полимер-неорганический наполнитель [50–52].

Анализ литературных данных по разработке протонпроводящих мембран дает нам возможность увидеть динамику развития данного направления от первых открытий в указанной области в 60–70-е годы XX века, в период разработки таких мембран, как «Nafion» и ТЭ на его основе до периода некоторой стагнации в начале 90-х годов. Далее у общества вновь появился интерес к рассматриваемой проблеме, благодаря чему наблюдается рост ее исследований по данной тематике.

Выводы

Таким образом, использование суперконструкционных полимерных материалов в протонпроводящих мембранах имеет хороший потенциал, однако при создании новых композитов отдельные показатели начинают ухудшаться, из чего можно сделать вывод, что методы подлежат оптимизации и модификации подходов для дальнейших более полных исследований.

Библиография

1. Багоцкий В.С., Осетрова Н.В., Скундин А.М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Электрохимия. 2003. Т. 39, № 9. С. 1027–1045.
2. Багоцкий В.С., Васильев Ю.Б. Топливные элементы. М.: Наука, 1964. 140 с.
3. Бадлуева Т.В., Чеснокова А.Н., Лебедева О.В. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов // Известия ВУЗов. Прикладная химия и биотехнология. 2014. № 2 (7). С. 15–19.
4. Добровольский Ю.А., Ю.А., Писарева А.В., Леонова Л.С., Карелин А.И. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров // Альтернативная энергетика и экология. 2004. Т. 20, № 12. С. 36–41.
5. Захаренко Е.А., Буров В.Д. Эффективная малая энергетика: топливные элементы // Турбины и дизели. 2006. С. 40–43.
6. Иванчев С.С., Мякин С.В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, структура, модифицирование, свойства // Успехи химии. 2010. Т. 79, № 2. С. 117–134.
7. Иванчев С.С., Примаченко О.Н., Павлюченко В.Н., Хайкин С.Я., Трунов В.А. Полимерные протонпроводящие мембраны на основе многокомпонентных сополимеров // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 7. С. 1134–1141.
8. Кештов М.Л., Хохлов А.Р. Новые протонпроводящие фенилзамещенные полифенилены с фосфонатными группами в боковой цепи // Высокомолекулярные соединения Б. 2008. Т. 50, № 4. С. 732–737.

9. Лысова А.А., Пономарев И.И., Ярославцев А.Б. Гибридные мембранные материалы на основе полибензимидазола и гидратированного оксида циркония // Журнал неорганической химии. 2012. Т. 57, № 1. С. 85–92.
10. Пат. РФ № 2269552. Полимерная композиция для мягких контактных линз продленного ношения и способ ее получения / Н.Л. Власова, Г.В. Григорян, В.Ф. Даниличев, С.С. Иванчев [и др.] № 4. 10.02.2006.
11. Пат. РФ № 2325733. Полимерная композиция для протонпроводящих мембран и способ ее получения / С.С. Иванчев, В.Н. Павлюченко, О.Н. Примаченко, С.Я. Хайкин. № 15. 27.05.2008.
12. Русанов А.Л., Лихачев Д.Ю., Мюллен К. Электролитические протонпроводящие мембраны на основе ароматических конденсированных полимеров // Успехи химии. 2002. Т. 71, № 9. С. 862–877.
13. Сперлинг Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы. М.: Мир, 1984. 328 с.
14. Старков В.В., Добровольский Ю.А., Лысков Н.В., Клименко Г.Л. Нанокompозитные протонпроводящие мембраны для микротопливных элементов // Альтернативная энергетика и экология. 2007. Т. 50, № 6. С. 24–30.
15. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Е.В., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 3. С. 191–220.
16. Adjemian V.T., Lee S.J., Srinivasan S., Benzinger J., Bocarsly A.B. Silicon oxide nafion composite membranes for proton-exchange membrane fuel cell operation at 80–1400C // International Journal of Electrochemical Science. 2002. N 149. P. 256–261.
17. Antonucci P.L., Arico A.S., Creti P., Ramunni E., Antonucci V. Investigation of a direct methanol fuel cell based on a composite Nafionsilica electrolyte for high temperature operation // Solid State Ionics. 1997. N 125. P. 431–437.
18. Arico A.S., Baglio V., Blasi A.Di, Creti P., Antonucci P. Influence of the acid-base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells // Solid State Ionics. 2003. N 161. P. 251.
19. Chen S.Y., Han C.C., Tsai C.H., Huang J., Chen-Yang Y.W. Effect of morphological properties of ionic liquid-templated mesoporous anatase TiO₂ on performance of PEMFC with Nafion/TiO₂ composite membrane at elevated temperature and low relative humidity // Journal of Power Sources. 2007. N 171. P. 363–372.
20. Chekina N.A., Pavlyuchenko V.N., Danilichev V.F., Ushakov N.A., Novikov S.A., Ivanchev S.S. A new polymeric silicone hydrogel for medical applications: synthesis and properties // Polymers for Advanced technologies. 2006. N 17. P. 872–877.
21. Damag F., Klein L.C. Transport properties of Nafion composite membranes for protonexchange membranes fuel cells // Solid State Ionics. 2003. N 162. P. 261–267.
22. Fu R.-Q., Woo J.-J., Lee J.-S., Moon S.-H. Covalent organic/inorganic hybrid proton-conductive membrane with semi-interpenetrating polymer network: Preparation and characterizations // Power of Sources. 2008. N 179. P. 458–466.
23. Honma J., Nakayama H., Nishikawa O., Sugimoto T., Nomura S. Organic / inorganic nanocomposites for high temperature proton conducting polymer electrolytes // Solid State Ionics. 2003. V. 162. P. 237–245.
24. Jung D.H., Cho S.Y., Peck D.H., Shin D.R., Kim J.S. Performance evaluation of a Nafion/silicon oxide hybrid membrane for direct methanol fuel cell // Journal of Power Sources. 2002. N 106. P. 173.
25. Kreuer K.D. Proton Conductivity: Materials and Applications // Chemistry of Materials. 1996. V. 8. P. 610–641.
26. Kuriyama N., Sakai T., Miyamura H., Ishikawa H. Solid-state metal hydride batteries using tetramethylammonium hydroxide pentahydrate // Solid State Ionics. 1992. V. 53-56. P. 688-693.
27. Lebedeva O.V., Chesnokova A.N., Badlueva T.V., Sipkina E.I., Rzhchitskii A.E., Pozhidaev Y.N. Hybrid ion-exchange membranes based on heteroaromatic sulfonic acid derivatives // Petroleum chemistry. 2015. V. 5. N 1. P. 333–338.
28. Lebedeva O., Pozhidaev Yu., Sipkina E., Chesnokova A., Ivanove N. Copolymer and proton conduction films based on N-vinylpyrazole // Advanced Materials Research. 2013. V. 749. P. 71–76.
29. Li Q., Ronghuan H., Jens O., Niels J., Bjerrum. Approaches and Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Fuel Cells Operating above 100 °C // Chemistry of Materials. 2003. V. 15. P. 4896.
30. Li S., Zhen Z., Liu M., Nakanishi M. Synthesis and properties of imidazole-grafted hybrid inorganic-organic polymer membranes // Electrochimica Acta. 2006. V. 8. P. 1351–1358.

31. Lin Y.-F., Yen C.-Y., Hung C.-H., Hsiao Y.-H., Ma C.M. High proton-conducting Nafion/-SO₃H functionalized mesoporous silica composite membranes // *Journal of Power Sources*. 2007. N 171. P. 388.
32. Mader J., Xiao L., Schmidt T.J., Benicewich B.C. Polybenzimidazole/acid complexes as high-temperature membranes // *Advances in Polymer Science*. 2008. N 216. P. 63.
33. Masanori Y., Itaru H. Anhydrous proton conducting polymer electrolytes based on poly(vinylphosphonic acid)-heterocycle composite material // *Polymer*. 2005. N 46. P. 2986–2992.
34. Matsuda A., Kanzaki T., Kotani Y., Tatsumisago M., Minami T. Proton conductivity and structure of phosphosilicate gels derived from tetraethoxysilane and phosphoric acid or triethylphosphate // *Solid State Ionics*. 2001. V. 139. P. 113–119.
35. Mioc U., Davidovis M., Tjapkin N., Colomban Ph., Novak I. Equilibrium of the protonic species in hydrates of some heteropolyacid at elevated temperatures // *Solid State Ionics*. 1991. N 46. P. 103.
36. Nakajima H., Nomura S., Sugimoto T., Nishikawa S., Honma I. High temperature proton conductive organic-inorganic nanohybrids for polymer electrolyte membrane // *Journal The Electrochemical Society*. 2002. N 149. P. 953–959.
37. Plesse C., Vidal F., Gauthier C., Pelletier J.-M., Chevrot C. Polybutadiene/poly(ethyleneoxide) based IPNs synthesis and characterization // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. N 48. P. 696–703.
38. Shao Z.G., Joghe P., Hsing I.M. Preparation and characterization of hybrid Nafion-silica membrane doped with phosphotungstic acid for high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells // *Membrane Science*. 2004. N 229. P. 43–51.
39. Siwen L., Zhen Z., Yuelan Z., Meilin L. 1H-1,2,4-Triazole: An Effective Solvent for Proton Conducting Electrolytes // *Chemistry of Materials*. 2005. V. 17. P. 5884–5886.
40. Stati, Arico A.S., Baglio V., Lufano F., Passalacqua, Antonucci V. Hybrid Nafion-silica membranes doped with heteropolyacids for application in direct methanol fuel cells // *Solid State Ionics*. 2001. N 145. P. 101.
41. Steck A.E. Proceedings of the 2nd International Symposium on New Materials for Fuel Cell and Modern Battery Systems. Montreal, 1997. P. 792.
42. Tatsumisago M., Honjo H., Sakai Y., Minami T. Proton-conducting silica-gel films doped with a variety of electrolytes // *Solid State Ionics*. 1994. N 74. P. 105.
43. Tazi B., Savadogo O. Parameters of PEM Fuel-Cells Based on New Membranes Fabricated From Nafion, Silicotungstic Acid and Thiophene // *Electrochim. Acta*. 2000. N 45. P. 4324–4339.
44. Tezuka T., Tadanada K., Matsuda A., Hayasi A., Tatsumisado M. Utilization of glass paper as a support of proton conductive inorganic-organic hybrid membranes based on 3-glycidoxypolytrimethoxysilane // *Electrochemistry Communication*. 2005. V. 7. P. 245–248.
45. Vidal F., Plesse C., Popp J.-F., Chevrot C., Teyssie D. Feasibility of conducting semi – interpenetrating networks based on a poly(ethylene oxide) network and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in actuator design // *Journal of Applied Polymer Science*. 2003. P. 386.
46. Wang Y., Chen K.S., Mishler J., Cho S.C., Adroher X.C. A review of polymer electrolyte membrane fuel cells: technology, applications, and needs on fundamental research // *Applied Energy*. 2011. V. 88, № 4. P. 981–1007.
47. Yamada M., Honma I. Anhydrous proton conducting polymer electrolytes based on poly(vinylphosphonic acid)-heterocycle composite material // *Polymer*. 2005. N 46. P. 2986–2992.
48. Yang C., Srinivasan S., Arico A.S., Creti P., Baglio V. Composite Nafion/Zirconium phosphate membranes for direct methanol fuel cell operation at high temperature // *Electrochim. Solid State Lett.* 2001. V. 4. P. 31.
49. González-Bellavista A., Macanás J., Muñoz M., Fabregas E. Sulfonated poly (ether ether ketone), an ion conducting polymer, as alternative polymeric membrane for the construction of anion-selective electrodes. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2007. V. 125, N 1. P. 100–105.
50. Kerres J., Cui W., Disson R., Neubrand W. Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfonated and sulfonated PSU crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups // *Journal of Membrane Science*. 1998. V. 139, N 2. P. 211–225.
51. Hosseini S.M., Farahani M.A., Khalini H., Bruggen B.V., Nemati M., Rajabi Z., Ahmadi A. CuFe₂O₄ magnetic nanoparticles to improve the ionic transfer properties of electrodialysis heterogeneous cation exchange membrane // *Plasmonic Nanostructured Electromagnetic Materials*. 2019. *Ionics*. V. 25, N 4. P. 1725–1734.
52. Hosseini S.M., Gholami A., Koranian P., Nemati M., Madaeni S.S., Moghadassi A.R. Electrochemical characterization of mixed matrix heterogeneous cation exchange membrane modified by aluminum oxide nanoparticles: Mono/bivalent ionic transportation // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2014. V. 45, N 4. P. 1241–1248.

МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ НАНОКОМПОЗИТОВ С АДАПТИВНЫМИ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

***Машуков Н.И.**

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

**mnurali@mail.ru*

На основе анализа синхронного измерения многолетней (в течение 35 лет) эволюции значений концентрации карбонильных групп $[=CO]$ и температуры 5 %-ной потери массы ($T_5\%$) образцов нанокomпозиционного полимерного материала (НКПМ) состава (ПЭВП + ультрадисперсная металлическая среда УДС) сделан вывод о том, что подобные составы обладают адаптивными антиокислительными свойствами. Изучение сканирующих электронных микрофотографий поверхности разрушения стандартных образцов при температуре жидкого азота (77,4 К; $-196\text{ }^\circ\text{C}$) подтверждает стабильность структуры НКПМ с адаптивными свойствами (ПКМАС) в течение всего периода наблюдений.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, кристаллизующийся полимерный нанокomпозит, активно-интеллектуальный полимерный композиционный материал, наномодификатор, ультрадисперсная металлическая среда, физико-химические свойства, адаптивные свойства.

MECHANISMS OF FORMATION OF THERMOPLASTIC CRYSTALLIZING NANOCOMPOSITES WITH ADAPTIVE ANTIOXIDANT PROPERTIES

Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Based on the analysis of the synchronous measurement of the long-term (over 35 years) evolution of the values of the concentration of carbonyl groups $[=CO]$ and 5 % weight loss ($T_5\%$) of samples of nanocomposite polymeric material (NCPM) of the composition (HDPE + ultrafine metallic medium), it was concluded that such compounds have adaptive antioxidant properties. The study of scanning electron micrographs of the destruction surface of standard samples at liquid nitrogen temperature (77.4 K; $-196\text{ }^\circ\text{C}$) confirms the stability of the NCPM structure with adaptive properties during the entire observation period.

Keywords: high-density polyethylene, crystallizing polymer nanocomposite, active-intelligent polymer composite material, nanomodifier, ultrafine metallic medium, physico-chemical properties, adaptive properties.

Введение

Одним из актуальных направлений развития полимерного материаловедения является разработка полимерных композиционных материалов ПКМ 3-го поколения на основе интеллектуальных материалов с адаптивными свойствами (АС). Подобные проблемы могут быть решены на основе новых концепций нанотехнологии и, в частности, с применением различных нанодисперсных добавок-модификаторов [1, 2]. Такая постановка решения проблемы определяет нанотехнологию как наиболее перспективное направление для создания ПКМ на основе крупнотоннажных промышленных полимеров [3, 4]. Технологический прорыв, связанный с переходом от эксплуатации ПКМ, комплекс свойств которых, как правило, определяется только соотношением «структура – свойство», к более высокому уровню «интеллекта многофункциональных умных ПКМ» с адаптивными свойствами ПКМАС, активно реагирующими на воздействие внешних факторов, может способствовать появлению новых направлений во многих отраслях экономики.

В настоящее время ряд типов «умных материалов» с адаптивной полимерной природой находят применение в производстве пьезоэлектрических материалов, полимерных композиционных материалов с эффектом памяти формы, электроактивных и термочувствительных полимеров, магнитострикционных, галохромных, pH-чувствительных полимеров, и др. материалов [4, 5].

53. В современном полимерном материаловедении ПКМ особое место занимают конденсированные материалы с реактивными и интеллектуальными адаптивными свойствами ПКМАС [5, 6].

Целесообразно выделить 3 основных типа ПКМАС:

1) **инертно-пассивные ПКМАС**, в которые вводят добавки-детекторы, изменяющие свои свойства при воздействии внешних факторов;

2) **активно-реактивные ПКМАС**, которые способны сами реагировать на воздействие внешних факторов;

3) **активно-интеллектуальные ПКМАС**, которые трансформируются в структуры, способные нивелировать, а затем и устранять последствия воздействий внешних факторов, т. е. самовосстанавливаться.

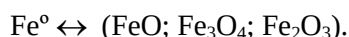
В связи с этим серию нанокомпозиционных полимерных материалов НКПМ, разрабатываемых в последние десятилетия в лабораториях Кабардино-Балкарского госуниверситета, по многим признакам можно отнести к активно-интеллектуальным адаптивным материалам ПКМАС [6, 7].

Экспериментальная часть

Полимерные материалы, особенно кристаллизующиеся термопласты, в силу наличия большого набора конфигурационных, конформационных и др. трансформируемых характеристик обладают большим потенциалом для освоения адаптивных свойств. Проблема заключается в том, как активировать максимально весь этот структурный потенциал и направить в нужное направление. Решение проблемы реально с использованием новейших достижений нанотехнологии [8, 9]. В частности, совмещение кристаллизующихся полиолефинов, обладающих повышенным набором трансформируемых структурных характеристик, с суперактивными нанорегуляторами является достаточно надежным путем решения проблемы [10]. В этой связи в данной работе проведен анализ поведения некоторых термических и структурных свойств ПКМАС на основе ПЭВП.

В нашем случае базовым регулятором интеллектуальных адаптивных свойств ПКМАС является суперактивный нанодисперсный модификатор на основе ультрадисперсной металлической среды УДС (например, смесь Fe/FeO, получаемая термораспадом соответствующей органической соли по специальной технологии) [3].

В частности, такие ПКМАС демонстрируют автостабилизирующиеся адаптивные свойства на всех стадиях своей эволюции, т. к. УДС защищает матрицу НКПМ от термоокислительного, светового старения и гидромеханической деструкции. Показательной является внутриматричная трансформация УДС с адаптивными последствиями для ПКМАС, в результате которых последние обладают повышенной и длительной термо- и светостойкостью, устойчивостью к гидромеханической деструкции [2, 7]. Наблюдаемые эффекты для ПКМАС определяются восстановлением окисленных форм УДС за счет восстановительного потенциала матрицы ПКМАС, генерируемого в процессе эксплуатации (лабильные атомы водорода, карбонильные и др. кислородоакцепторные, протондонорные функциональные группы) по обратимой схеме [11]:



Важно отметить, что формирование адаптивных свойств НКПМ в условиях внутриматричной трансформации УДС в ПЭВП происходит в режиме нивелирования факторов внешнего воздействия по мере их проявления (температуры, света, влаги, сдвиговых напряжений, и др.) как в расплаве, так и в конденсированном состоянии, что является достаточным аргументом того, что исследуемые ПКМАС обладают выраженными активно-интеллектуальными адаптивными свойствами.

В качестве иллюстрации АС ПКМАС на основе ПЭВП в работе показана эволюция накопления карбонильных групп $[\text{=CO}]$ и поведение температуры 5 %-ной потери массы $T_{5\%}$ ПКМАС в течение 35 лет (рис. 1).

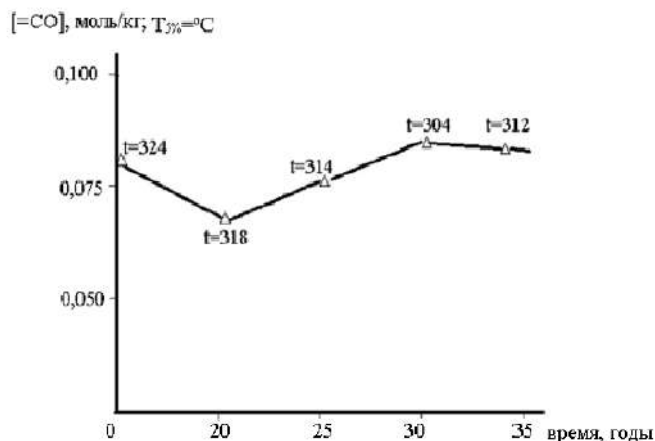


Рис. 1. Синхронное измерение многолетнего изменения значений концентрации карбонильных групп $[\text{=CO}]$ и поведения температуры 5 %-ной потери массы ($T_{5\%}$; $t^{\circ}\text{C}$) НКПМ ПЭВП + УДС

Важно отметить, что образцы хранились в одинаковых комнатных условиях без прямого воздействия солнечных лучей.

Анализ результатов многолетних измерений значений концентрации карбонильных групп $[=CO]$ и 5 %-ной потери массы ($T_5\%$; $t = ^\circ C$) НКПМ ПЭВП + УДС (рис. 1) показывает высокую стабильность этих характеристик. Следует отметить, что постоянство значений $[=CO]$ и $T_5\%$ является одним из основных признаков стабильности химической структуры макромолекул ПЭВП. В свою очередь, стабильность химической структуры определяет стабильность физико-химических свойств ПКМАС (ПЭВП + УДС). Длительная стабильность физико-химических свойств ПЭВП + УДС, остающаяся в квази-нормативном диапазоне (рис. 1) указывает на наличие адаптивных качеств у ПКМАС к термоокислительной деструкции. Показательным подтверждением такого довода является и значительное повышение значения $T_5\%$ с $324^\circ C$ для исходного ПКМАС до $355,8^\circ C$, измеренной в последний год, т. е. через 35 лет (рис. 2).

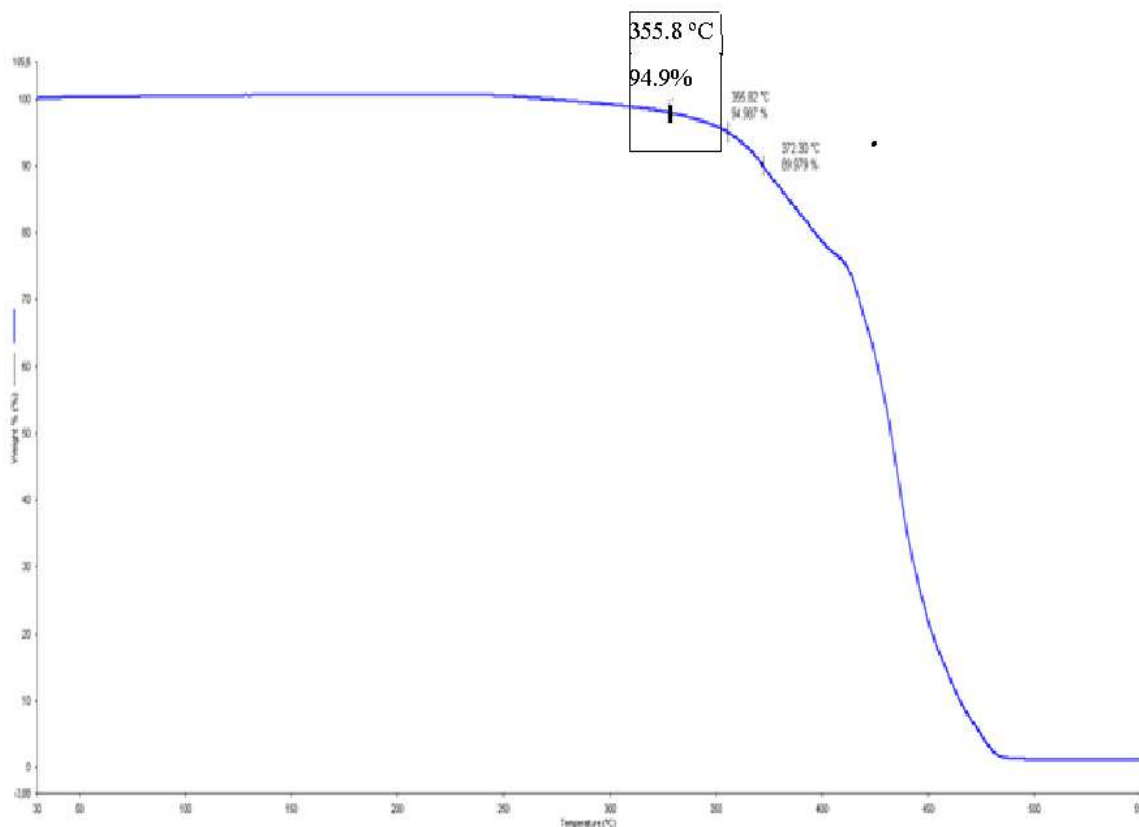


Рис. 2. ТГА ПКМАС, выполненный после 35-летней эволюции. Атмосфера-воздух; $V = 5^\circ C/мин$

На наш взгляд, представляют интерес и первоначальные результаты ИК-спектроскопических исследований оптической плотности и накопления карбонильных групп ПКМАС на основе ПЭВП при температуре $+100^\circ C$ (табл. 1).

Таблица 1

ИК-спектроскопические исследования накопления карбонильных групп в ПКМАС

№ п/п	Состав ПКМ	Оптическая плотность поглощения $[=CO_2]$ при частоте 1720 см^{-1} через час. Температура испытания $+100^\circ C$.							
		16	24	32	40	48	56	64	72
1	ПЭВП нестабил.	0,097	0,512	Образец разрушается					
2	ПЭВП промышл.	0,018	0,024	0,029	0,029	0,035	0,051	0,070	0,181
3	ПЭВП+0,05 % УДС	0,024	0,028	0,028	0,030	0,032	0,043	0,066	0,153
4	ПЭВП+0,10 % УДС	0,023	0,043	0,045	0,071	0,121	0,139	0,158	0,191

ИК-спектроскопия является доступным и информативным методом исследования кинетики термоокислительной деструкции и стабилизации полимеров по накоплению кислородсодержащих структур, образующихся при длительном термостарении полимеров. Были исследованы образцы ПЭВП со средними значениями молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Из-за цветовых ограничений, накладываемых наличием следовых концентраций УДС (прозрачность образцов) на ИК-спектроскопию, в работе была использована полоса поглощения с частотой $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, что соответствует валентным колебаниям карбонильной группы. Стандартные пленочные образцы были подвергнуты термоокислительному старению при $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что исходный нестабилизированный образец ускоренно подвергается термоокислительному старению и через 24 ч. становится хрупким и ломким с полной потерей исходного комплекса физико-химических свойств (образец № 1 из табл. 1). Хорошую термостабильность проявляет промышленный образец (образец № 2 из табл. 1). Повышенную термостабильность демонстрирует оптимальный состав ПКМАС ПЭВП+УДС (образец № 3 из табл. 1).

Сканирующие электронные микрофотографии поверхности разрушения стандартных образцов ПКМАС ПЭВП + УДС в ударных испытаниях по методу Шарпи при температуре жидкого азота ($77,4\text{ К}$; $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), выполненные через 20 и 35 лет, не обнаруживают расхождения в структурах поверхности разрушения исследованных образцов (рис. 3).

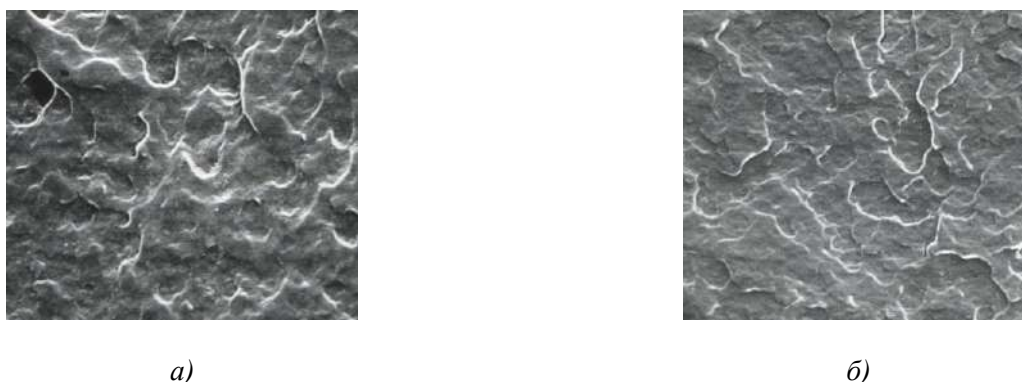


Рис. 3. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности разрушения стандартных брусков при температуре жидкого азота ($77,4\text{ К}$; $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) ПКМАС через 20 (а) и 35 (б) лет

Исходя из вышеизложенных результатов многолетнего анализа эволюций значений концентрации карбонильных групп $[=\text{CO}]$, температуры 5 %-ной потери массы ($T_{5\%}$), термостабильности расплава ПКМАС ПЭВП+УДС, а также структурных изменений можно утверждать, что регенеративный механизм $\text{Fe}^{\circ} \leftrightarrow (\text{FeO}; \text{Fe}_3\text{O}_4; \text{Fe}_2\text{O}_3)$ реализуется во времени [11, 12]. По вышеприведенным признакам, можно также утверждать, что исследованные в данной работе ПКМАС можно отнести к адаптивным материалам с активно-интеллектуальными свойствами, самопроизвольно реагирующими и нивелирующими отрицательные внешние воздействия. Базовым регулятором активно-интеллектуальных свойств ПКМАС является суперактивный УДС (свежеприготовленная смесь Fe/FeO). Основополагающим является и тот факт, что под воздействием УДС матрица полимера (ПЭВП) транслирует необходимые структурно-химические трансформации. В конечном счете активируемый внешними факторами тандем «ПЭВП+УДС» вырабатывает факторы, нивелирующие негативное внешнее воздействие.

Ниже приведены некоторые факторы нивелирующего характера [2–4, 6, 7]:

- при деформационно-тепловом воздействии и последующей кристаллизации ПКМАС под воздействием значительных сдвиговых деформаций происходит сегрегация наночастиц УДС с повышением удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ и плотности кластерной сетки межмолекулярных зацеплений в расплаве;
- повышение $S_{\text{уд}}$ изменяет соотношение между поверхностными $N_{\text{п}}$ и внутренними $N_{\text{в}}$ атомами наночастиц УДС в сторону увеличения $N_{\text{п}}/N_{\text{в}}$ (предполагается, что $S_{\text{уд}} \sim N_{\text{п}}/N_{\text{в}}$);
- уплотняется и увеличивается контактная межфазная поверхность между матрицей ПЭВП и УДС, способствуя понижению диффузии кислорода в полимер, соответственно, повышая стойкость к термоокислению;
- увеличение $S_{\text{уд}}$ сопровождается повышением плотности микродеформации в результате развития дефектов кристаллической решётки наночастиц УДС;
- в микрообъемах локализации микродеформаций на свободных поверхностных и приповерхностных слоях наночастиц УДС возникают активные центры стока дефектов: точечных (дефектов Шоттке) и линейных дислокаций;

– рост плотности дислокационных дефектов ρ в структуре ПЭВП, по аналогии с металлами и низкомолекулярными минеральными кристаллами, а также поведение наночастиц УДС и продуктов их конверсии в качестве барьера, блокируют рост и распространение микротрещин в матрице ПКМАС, что способствует стабильности механических свойств [2];

– при критических значениях ρ , значительно возрастает сопротивление деформированию с подавляющим вкладом пластической составляющей в общий механизм разрушения.

Выводы

Результаты многолетнего анализа термических, спектральных и структурных свойств ПКМАС свидетельствуют о том, что относительное постоянство $[=CO]$, $T_5\%$ и кристаллической структуры может быть реализовано путем автостабилизации значений $[=CO]$ и $T_5\%$ за счет собственных ресурсов ПКМАС по схеме: $Fe^0 \leftrightarrow (FeO; Fe_3O_4; Fe_2O_3)$. Также следует отметить, что автостабилизация значений $[=CO]$ и $T_5\%$ является следствием противодействия (нивелирования) факторов внешнего воздействия как термоокислительная деструкция и др.

Приведенные доводы можно рассматривать как достаточный набор аргументов в пользу того, что изученные ПКМ проявляют АС, характерные для активно-интеллектуальных ПКМАС.

Библиография

1. Машуков Н.И. Адаптивные свойства дисперсно-наполненных кристаллизующихся термопластичных нанокompозитов // Новые полимерные композиционные материалы: сборник статей XVII Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2021. С. 153.
2. Машуков Н.И., Хараев А.М., Шустов Г.Б. Особенности формирования физико-механических свойств, дисперсно-наполненных кристаллизующихся термопластичных нанокompозитов // Современные проблемы прикладной математики, информатики и механики: сборник трудов международной научной конференции. Нальчик, 2019. Т. III. С. 56–62.
3. Mashukov N.I., Altueva A.M., Danilova-Volkovskaya G.M., Shustov G.B. The Magneto-Dimensional Transformation Properties of the Ultradispersed Metallic Media as a Mechanism for Managing the Macrodynamic Features of Crystallizing Thermoplastic Nanocomposites // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 292–299.
4. Помогайло А.Д. Металлополимерные гибридные нанокompозиты. Общие характеристики. М.: Наука, 2015. 496 с.
5. Москвичев Е.В., Ларичкин А.Ю. Исследования функциональных и механических свойств полимерного композитного материала с памятью формы для рефлектора космической антенны // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86, № 1. С. 51–56.
6. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Kharaeva R.A. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing // Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. 2020. V. 13, N 2. P. 201–205.
7. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Kyarov A.A., Bazheva R.Ch. Mechanisms of Formation of Macrodynamic Thermal Properties of Crystallizing Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. 2019. V. 12, N 3. P. 305–310.
8. Рыбалкина М.М. Нанотехнологии для всех. Большое в малом. 2005. 433 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.nanonewsnet.ru
9. Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов / под ред. Л.И. Трахтенберга, М.Я. Мельникова. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. 624 с.
10. Машуков Н.И., Сердюк В.Д., Козлов Г.В., Гладышев Г.П. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода: научное издание. М.: ИХФ АН СССР, 1990. 64 с.
11. Гладышев Г.П., Жапабаев А.К., Гладких И.Ф. Высокоэффективная регенерация акцепторов кислорода при стабилизации полимеров и органических композиций // ДАН СССР. 1990. Т. 310, № 2. С. 384–387.
12. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. М.: URSS, 2019. 264 с.

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Мурзаканова М.М., *Мамхегов Р.М., Мамхегова М.Р., Хаширова С.Ю.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*mamheg@bk.ru

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – сложный полиэфир, выпускается в России под названием «лавсан», за рубежом – «майлар», «терилен». ПЭТ является универсальным пластиком с широким диапазоном разнообразия свойств и возможностей переработки. Прекрасные эксплуатационные свойства сочетаются с высокой технологичностью этого материала. В данной статье приведен краткий обзор процесса синтеза ПЭТ, его свойства и применение и некоторые рекомендации по отрасли производства полиэфиров.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, полиэфир, полиэстер, инженерный пластик, упаковочные материалы, термопласт, синтез, свойства, применение.

POLYETHYLENE TEREPHTHALATE: SYNTHESIS, PROPERTIES, APPLICATION

Murzakanova M.M., Mamkhegov R.M., Mamkhegova M.R., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

Polyesters based on terephthalic acid, in particular, polyethylene terephthalate (PET), occupy an important place among thermoplastics for structural and electrical insulating purposes. PET is a versatile plastic with a wide range of properties and processing possibilities. This article provides a brief overview of the PET synthesis process, its properties and applications, and some recommendations for the polyester industry.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyester, polyester, engineering plastic, packaging materials, thermoplastic, synthesis, properties, application.

Введение

Полиэфиры – это полимеры, которые содержат сложноэфирную группу в основной цепи. Полиэстер – один из наиболее важных классов полимеров, используемых на сегодняшний день. Существуют сотни полиэфиров, но только лишь немногие из них имеют коммерческое значение и промышленное применение. Термин «полиэстер» как специфический материал чаще всего применим к полиэтилентерефталату (ПЭТ). Другие типы полиэфира в основном включают полибутилентерефталат (ПБТ), полиарилат и т. д.

Полиэтилентерефталат, обычно сокращенно ПЭТ или устаревший ПЭТФ, представляет собой термопластичную полимерную смолу из семейства полиэфиров. Применение полиэтилентерефталата (ПЭТ) можно разделить на три основные категории: волокно, бутылки и промышленное использование. Это можно использовать в синтетических волокнах; емкости для напитков, продуктов питания и других жидкостей; пленки, пластмассы и технические смолы часто в сочетании со стекловолокном. Из перечисленных можно выделить два наиболее широко используемые области применения – получение ткани из ПЭТ и бутылки из ПЭТ.

Области применения ПЭТ весьма обширны, перспективны и очень разнообразны. Но и в связи с этим целесообразна и постановка вопроса: достаточно ли экологичен ПЭТ для столь обширного применения? Ответ положительный, с некоторыми оговорками [1].

Прежде всего, ПЭТ – это термопластичный полимер, а это значит, что его можно легко перерабатывать при высокой температуре. В частности, промышленность по переработке ПЭТ очень эффективна и можно выделить несколько путей в этом направлении:

- 1) химическая переработка до исходных мономеров [2],
- 2) химическая переработка с получением полиол путем перезэтерификации [3],
- 3) вторичная переработка – использования его для производства новых бутылок [4],
- 4) производство волокна, ковров или непродовольственных контейнеров из вторичного сырья [5],
- 5) сжигание для получения энергии [6].

Использование переработанного ПЭТ в последнее время значительно выросло и является альтернативой «чистому» ПЭТ или стеклянным бутылкам в связи с многочисленными возможностями повторного использования. В частности, многие компании предлагают бутылки, содержащие от 50 до 100 % переработанного сырья ПЭТ, тем самым покрывая около 1,4 млн тонн рынка упаковки, например, в 2018 году [7]. Однако даже если это решение гарантирует значительное улучшение в направлении экологической безопасности, ПЭТ все еще остается полимером, не подвергающимся биологическому разложению, и при неправильном обращении все еще потенциально опасен для окружающей среды. Yoshida [8] сообщили об открытии бактерии (*Ideonella sakaiensis*), способной гидролизовать ПЭТ, что открывает новый путь к биологическому разложению полимера.

Учитывая выше изложенное, можно с уверенностью сказать, что ПЭТ заслуживает большого внимания, поскольку он достаточно экологичен и является шестым полимером по важности и их практической применимости (или пятое место, если ПЭНВ и ПЭВП рассматриваются как единый полимер) и «король конечного сегмента напитков в бутылках» (87 % бутилированной воды, проданной в Европе в 2016 году, хранилось в ПЭТ-таре) [9]. Можно выделить следующие достоинства ПЭТ в этом направлении его использования:

- ПЭТ бесцветен и может быть прозрачным (аморфный) или полупрозрачным (полукристаллический). Это очень важная характеристика, поскольку это позволяет потребителям видеть содержимое бутылок.
- ПЭТ легкий. Вес ПЭТ-бутылки объемом 1 л, предназначенной для содержания воды, составляет около 25 г. Для сравнения, винная бутылка объемом 750 мл из стекла – 360 г и алюминиевая банка объемом 500 мл – 18 г.
- ПЭТ является термопластом, прочным, от полужесткого до жесткого, механически стойким к ударам и растяжимым во время обработки.
- ПЭТ показывает газобарьерные свойства по отношению к влаге и CO_2 .
- ПЭТ чрезвычайно инертен по сравнению с другими пластиками и не содержит пластификаторы (наоборот, в случае с ПВХ использование пластификаторов необходимо).
- Для улучшения определенных свойств ПЭТ можно получить полимерные композиционные материалы с поликарбонатом, полипропиленом, сополимерами полипропилена и ПБТ или с модифицированной поверхностью (посредством физической и химической обработки).
- можно получить различные сополимеры ПЭТ (например, ПЭТ-Г).

История и коммерциализация ПЭТ

История открытия синтетического ПЭТ начинается с открытия американского химика Уоллеса Х. Карозерса (1896–1937) по линейным термопластическим полимерам, выполненным в лабораториях компании DuPont [10]. В частности, американский химик Джулиан В. Хилл (1904–1996) впервые получил полиэфирные волокна на основе ПЭТ. В 1929 году и Карозерс, и Хилл синтезировали ПЭТ взаимодействием дикарбоновых кислот (октодекановая кислота) с диолами (пропиленгликолем) с молекулярной массой до 25000 Да [11]. Однако, первые синтезы ПЭТ связаны с работой английского химика Джон Р. Уинфилда (1901–1966) и его помощником Джеймс Т. Диксоном в 1941 г. – Манчестерская ассоциация печатников ситца (британская текстильная Компания). Оба ученых синтезировали ПЭТ конденсацией терефталевой кислоты и этиленгликоля и впоследствии запатентовали этот процесс. В том же году это открытие было применено для производства первого ПЭТ-волокна под названием Терилен (патентное право предоставлено Imperial Chemical Industry, ICI). В 1950-х годах ПЭТ также производила компания DuPont, которая для американского рынка выкупила права на производство и дальнейшей реализации (1945 г.), разработка ПЭТ-волокна для текстильной промышленности под названием Дакрон, также адаптировали уже использованную технологию для производства полиамидов. Первые синтезы по получению ПЭТ в СССР начались в 1949 г. в лаборатории АН СССР под торговой маркой ЛАВСАН.

Эксплуатация ПЭТ в области напитков – результат работы американского инженера Натаниэль К. Уайта (1911–1990) в компании DuPont [12]. В частности, он изобрел и запатентовал 25 продуктов и процессов получения ПЭТ и достиг (впервые) степени старшего научного сотрудника Компании DuPont. Самый большой вклад Уайт в этой области – идея хранения напитков в двухосноориентированном ПЭТ, полученный методом раздувания бутылок (запатентовано в 1973 г.), что привело к огромному развитию ПЭТ в конечном сегменте напитков в бутылках [12]. Наконец, недавний прогресс, достигнутый в процессах переработки ПЭТ, способствовал использованию их в хранении напитков. В начале 1990-х годов было одобрено использование переработанного ПЭТ в контакте с пищевыми продуктами в США, а компания Coca-Cola (лидер отрасли в области напитков) начал производство пластика бутылки для напитков, в состав которых входит переработанная ПЭТ тара [13, 14].

Синтез ПЭТ

Традиционное производство ПЭТ основано на использовании этиленгликоля и терефталевой кислоты (или ее диметилового эфира), полученных из нефти (традиционный нефтеперерабатывающий завод) [15, 16].

ПЭТ получают двухступенчато. Первый этап – синтез дигликолевого эфира терефталевой кислоты (схема 1), второй – поликонденсация дигликольтерефталата и его низших линейных олигомеров (схема 2) [17].

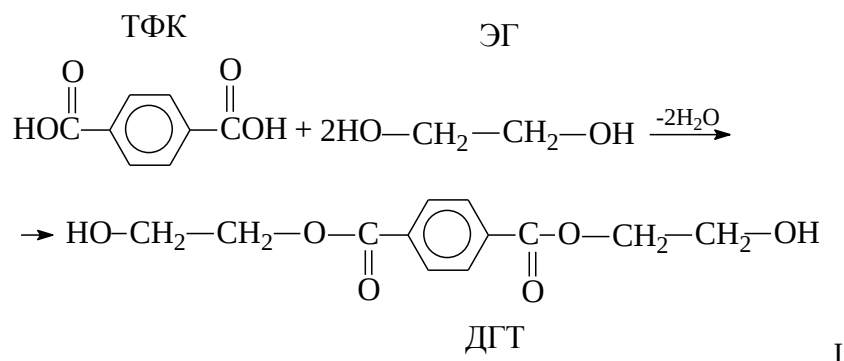


Схема 1 – Синтез дигликолевого эфира терефталевой кислоты

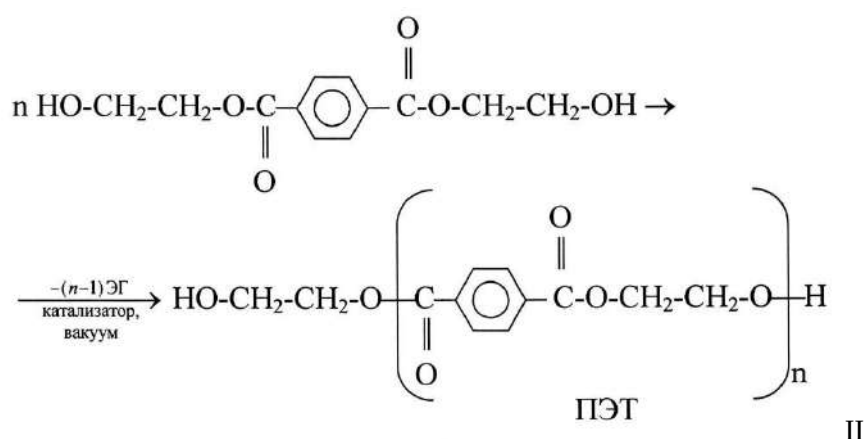


Схема 2 – Поликонденсация дигликолевого эфира терефталевой кислоты

Значительное влияние на синтез ПЭТ оказывает присутствие катализатора. В литературе описана принципиальная возможность проведения синтеза ПЭТ без применения катализатора, которая достигается добавлением реакционноспособной терефталевой кислоты или ее диарилowych эфиров в реакционную зону или путем поддержания оптимального соотношения между остаточными карбоксильными концевыми группами и карбо-2-этокси-группами [18, 19]. Однако промышленного применения такой способ производства ПЭТ не нашел.

Наибольшее практическое применение в промышленности (около 80 %) получили катализаторы на основе соединений сурьмы: трехокись сурьмы (Sb_2O_3), триацетат сурьмы $\text{Sb}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, гликоляты сурьмы $\text{Sb}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}]_3$ и алкоголяты. Промышленные катализаторы на их основе, дают хороший эффект при малых концентрациях (150–250 ppm) как при проведении поликонденсации в расплаве (прирост характеристической вязкости 0,15–0,25 дл/г), так и при твердофазной дополиконденсации (0,012–0,025 дл/г). Однако такие катализаторы отрицательно сказываются на термостабильности расплава ПЭТ, его цветности, а также на перерабатывающем оборудовании и эксплуатационных характеристиках готовых изделий [17].

Небольшую нишу, в основном на японском рынке (в Японии запрещены катализаторы на основе сурьмы) занимают дорогостоящие катализаторы на основе оксида германия. Однако они склонны поддерживать окислительную деградацию [20].

Влияние ацетатов металлов на скорость роста цепи и термическую деградацию в процессе поликонденсации было исследовано Kosuke Tomita [21]. Т.Н. Shah и др. оценивали каталитическое воздействие металлов по вязкости синтезированного ПЭТ и установили, что оно снижается в ряду: $\text{Ti} > \text{Sn} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Pb} > \text{No}$ [22]. Авторы отмечают, что катализатор на основе титана является наиболее активным, но придает нежелательную желтую окраску полимеру. Причины появления нежелательной окраски в ПЭТ и методы борьбы с ней рассмотрены Aharoni в работах [23, 24].

В настоящее время ряд крупных промышленных компаний разрабатывает на основе соединений титана собственные каталитические системы. Tioxide Specialties, DuPont, Zimmer Aktiengesellschaft и др. зарегистрировали ряд патентов характеризующихся высокой каталитической активностью и низким влиянием на цвет получаемых полимеров.

Еще одним важным моментом в процессе получения ПЭТ является поддержание эквимолекулярного соотношения мономеров. Фактически стехиометрический избыток одного мономера по отношению к другому значительно снижает степень полимеризации материала [25].

Эти процессы имеют несколько побочных реакций. В частности, димеризация этиленгликоля в диэтиленгликоль (ДЭГ) во время предварительного нагрева автоклава [11], что в последствии сильно влияет на физико-химические и механические свойства конечного полимера, а также его технологичность.

При синтезе и переработке ПЭТ при температурах выше точки плавления (около 260 °С), возможен разрыв цепи с участием концевых концов с последующим высвобождением нежелательного ацетальдегида [26].

Однако, полученный таким образом ПЭТ все еще обладает слишком низкими свойствами в качестве упаковочного материала. Для того, чтобы увеличить физико-химические и механические свойства ПЭТ, проводят стадию твердофазной поликонденсации в присутствии инертного газа [27]. Таким образом, ПЭТ характеризуется высокой молекулярной массой, температурой плавления, кристалличностью и вязкостью [11, 28].

Физико-химические, термические и механические свойства ПЭТ

По физическим свойствам это твердое вещество белого цвета без запаха, прочный, жесткий и легкий материал. Пластик не ядовит.

В табл. 1 представлено сравнение основных физико-химических, термических и механических свойств ПЭТ в зависимости от степени кристалличности (т. е. аморфная или полукристаллическая), в соответствии с базой данных CES [29].

Таблица 1

Физико-химические и механические свойства ПЭТ по базе данных CES
(Physicochemical and mechanical properties of PET according to the CES database)

Свойства		ПЭТ	
		Аморфный	Полукристаллический
ρ , г/см ³		1,29–1,39	1,37–1,40
Прозрачность		прозрачный	Частично-прозрачный
Проницаемость, 25 °С	O ₂	1,2–2,8	1,2–2,8
	CO ₂	15,7	14
T _g , °С		60–84	68–80
T _m , °С		–	255–265
T _{max} , °С		55–65	115–120
T _{mould} , °С		20–30	125–145
E, ГПа		2,8–3	2,8–3,1
σ_{max} , МПа		55–60	70–75
ε_b , %		280–320	65–75

Сокращения: T_g – температура стеклования; T_m – температура плавления; T_{max} – максимальная рабочая температура; T_{mould} – температура формы; E – модуль Юнга; σ_{max} – предел прочности при растяжении; ε_b – удлинение при разрыве.

Обсудим более подробно некоторые из приведенных данных в табл. 1:

1. Плотность: значения плотности ПЭТ выше, чем у воды, поэтому это указывает на то, что данный полимер тонет в воде (независимо от степени кристалличности).

2. Оптические свойства: степень кристаллизации влияет на оптические свойства ПЭТ. В деталях, аморфный ПЭТ является прозрачным, тогда как полукристаллический ПЭТ является непрозрачным (белым). Такая потеря прозрачности в кристаллических полимерных материалах обусловлена в результате образования кристаллических сферолитов, которые рассеивают свет [30]. Более того, прозрачность аморфного ПЭТ очень привлекательна для его применения в производстве напитков. В микрокристаллических материалах размеры кристаллитов достаточно малы, чтобы избежать изменения оптической прозрачности в конечном объекте, поэтому таким образом можно спроектировать прозрачные бутылки/контейнеры, которые удобны для восприятия потребителем продуктов питания и напитков [31].

3. Газобарьерные свойства: ПЭТ широко используется в упаковочной промышленности из-за его низкой проницаемости для нескольких газов (например, кислорода, азота и водорода). На барьерные свойства могут влиять несколько параметров, прежде всего кристаллизация (чем выше кристаллизация, тем ниже проницаемость) [28, 32, 33], например, для хранения продуктов и напитков, чувствительные к окислению [32].

4. Термические свойства: ароматические кольца и полярные группы, образующие основную цепь ПЭТ способствуют улучшенной термической стабильности и созданию общей жесткости полимера. Как показано в табл. 1, точка плавления (кристаллическое преобразование твердого вещества в жидкость) полукристаллического ПЭТ находится в диапазоне температур 255–265 °С (что довольно высоко для полимера). Более того, температура стеклования (переход стеклообразного состояния в каучукоподобное, то есть от хрупкого материала к вязкому) аморфного ПЭТ составляет 67 °С, а для полукристаллического ПЭТ 80 °С, тогда как в случае кристаллических и ориентированных цепей ПЭТ 125 °С [28, 34], т. е. чем выше степень кристалличности в структуре полимера, тем выше температура стеклования. Об этом и говорят величины температуры максимальной эксплуатации (или $T_{\max}$, что соответствует самой высокой температуре, при которой полимерный материал может использоваться в течение длительного периода времени без значительных проблем). Более высокое содержание кристаллов вызывает более высокую термическую стабильность и, следовательно, более высокая $T_{\max}$ (115–120 °С для полукристаллического ПЭТ и 55–65 °С для аморфный ПЭТ). Основой технологичности ПЭТ является температура формы (температура поверхности формы для обработки полимера), в случае аморфного ПЭТ она составляет 20–30 °С, а для полукристаллического ПЭТ 125–145 °С.

5. Химическая стабильность: ПЭТ химически инертен по отношению к нескольким растворителям и реагентам; однако он чувствителен к сильным кислотам и основаниям. ПЭТ растворим в о-хлорфеноле, трифторуксусной кислоте и гексафторизопропанолу [28]. Также он чувствителен к гидролизу при температуре выше температуры стеклования [35]. Устойчив к воде при комнатной температуре, разбавленным кислотам, нейтральным и кислым солям, спирту, эфирам, маслам, жирам, ароматическим и алифатическим углеводородам.

6. Механические свойства: механические характеристики ПЭТ сильно зависят от нескольких параметров, таких как степень кристалличности полимера, методов переработки и формы (например, бутылки, пленки, волокна) конечного продукта. Устойчив к растрескиванию под напряжением. Аморфный ПЭТ имеет несколько меньшую твердость, жесткость и термостойкость, чем кристаллический ПЭТ, но имеет более высокую прочность.

В целом ПЭТ показывает высокую механическую прочность по сравнению с традиционными полимерами (т. е. более высокая жесткость) с модулем Юнга 3,0 ГПа (т. е. для сравнения: ПЭНД составляет примерно 1,1 ГПа, а ПП примерно 1,1 ГПа). 1,4 ГПа). Более того, чем ниже степень кристалличности, тем выше относительное удлинение при разрыве.

Применение полиэтилентерефталата (ПЭТ)

Большая часть мирового производства ПЭТ приходится на синтетические волокна (более 60 %), при этом производство бутылок составляет около 30 %, а производство для промышленного использования составляет около 10 % мирового спроса. Полиэфирная промышленность составляет около 18% мирового производства полимеров производство.

ПЭТ занял долю на рынке бутилированной воды благодаря своей хорошей прозрачности и не оставляя вкуса в воде. ПЭТ имеет хорошие барьерные свойства в отношении кислорода и диоксида углерода. Его химическая инертность и физические свойства сделали его особенно подходящим для пищевых продуктов для упаковки напитков и питьевой воды. Рынки упаковочной тары из ПЭТ показали сильный рост за последние 20 лет. ПЭТ проник на рынок газированных безалкогольных напитков благодаря легкости и прочности. ПЭТ-бутылки практически небьющиеся. Вес обычной 1,5-литровой бутылки около 40–45 г, что составляет примерно одну десятую от веса стеклянной тары такого же объема.

Полиэфирная пленка – один из наиболее распространенных материалов, используемых при конвертировании промышленности из-за баланса свойств по сравнению с другими термопластичными полимерами. Механические свойства полиэфирной пленки делают ее отличным материалом для различных видов технологии, такие как вакуумная металлизация, нанесение покрытий и ламинирование. Помимо этого, полиэфирные пленки доступны во многих вариантах, разработанные для конкретных приложений. В сочетании с устойчивостью к обработке пленок ПЭТ делает их хорошей подложкой для множества применений.

ПЭТ также в качестве инженерного пластика, используется в электронике, электротехнике и др. отраслях.

Перспективы в производстве ПЭТ – рекомендации

Разработка новых разновидностей полиэстера. Хотя ПЭТ является наиболее широко используемым полиэстером, еще одна тенденция – это позитивное развитие и продвижение новых разновидностей полиэстера, таких как ПБТ. Например, полибутилентерефталат (ПБТ) представляет собой полукристаллический термопластичский полиэстер, который полностью аналогичен ПЭТ, за исключением того, что он имеет более длинные и гибкие бутиленовые цепи, которые обеспечивают быструю скорость кристаллизации, что позволяет использовать ПБТ в процессах формования. Этот полиэстер широко используется в электрических и электронных устройствах из-за его высокой термостойкости и хороших электрических свойств.

Разработка новой технологии ПЭТ. Технология приготовления ПЭТ отработана в течение многих лет, но необходимо развивать новые технологии, чтобы снизить стоимость производства и быть более экологичными. Для этого промышленность ПЭТ требует новых инвестиций в исследования и разработку специализированных продуктов, а также новые приложения для конечного использования, чтобы предоставить возможности для будущего роста.

Корректировка структуры продукта. Как известно, в настоящее время большая часть мирового производства ПЭТ используется для создания синтетических волокон, но растет спрос на неволокнистый ПЭТ, такие как ПЭТ-бутылки и технический ПЭТ.

Переработка ПЭТ. Переработка ПЭТ – важная экологическая проблема, из-за широкого использования ПЭТ-тары в пищевой промышленности: обилия и доступности пластмассовых бутылок, упаковок и волокон. В настоящее время одним из наиболее распространенных методов переработки является механическая переработка ПЭТ. Однако, существует и новая химическая переработка – деполимеризация – расщепление полимерных цепей на составные мономеры – строительные блоки для новых полимерных материалов.

Библиография

1. Chirayil C.J., Mishra R.K., Thomas S. Materials recovery, direct reuse and incineration of PET bottles. Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles, Plastics Design Library. Oxford: William Andrew Inc, 2019. P. 37–60.
2. Crippa M., Morico B. PET depolymerization: a novel process for plastic waste chemical recycling. Studies In Surface Science and Catalysis, Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy. Amsterdam: Elsevier, 2019. V. 179. P. 215–229.
3. Dang Y., Luo X., Wang F., Li Y. Value-added conversion of waste cooking oil and post-consumer PET bottles into biodiesel and polyurethane foams // Waste Manag. 2016. V. 52. P. 360–366.
4. Nait-Ali L.K., Colin X., Bergeret A. Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion // Polym. Degrad. Stabil. 2011. V. 96. P. 236–246.
5. Qin Y., Qu M., Kaschta J., Schubert D.W. Comparing recycled and virgin poly (ethylene terephthalate) melt-spun fibres // Polym. Test. 2018. V. 72. P. 364–371.
6. Brems A., Baeyens J., Vandecasteele C., Dewil R. Polymeric cracking of waste polyethylene terephthalate to chemicals and energy // J. Air Waste Manag. Assoc. 2011. V. 61. P. 721–731.
7. Recycled PET (r-PET) Bottles market, Transparencymarketresearch.com. Электронный ресурс: Available on-line at: <https://www.transparencymarketresearch.com/recycled-pet-rpet-bottles-market.html>. Accessed 12 March 2020.
8. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T., Taniguchi I., Yamaji H., Maeda Y., Toyohara K., Miyamoto K., Kimura Y., Oda K. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) // Science. 2016. V. 351. P. 1196–1199.
9. The Facts about PET, Efbw.org. Электронный ресурс: Available on-line at: https://www.efbw.org/fileadmin/user_upload/documents/Publications/Facts about PET-25 March 2013.pdf. Accessed 12 March 2020.
10. Wallace H. Carothers, Plastics Hall of fame, Plasticshof.org. Электронный ресурс: Available on-line at: <https://www.plasticshof.org/members/wallace-h-carothers>. Accessed 12 March 2020.
11. Krishnan P.S.G., Kulkarni S.T. Polyester resins. Polyesters and Polyamides, Woodhead Publishing Series in Textiles. Cambridge: Woodhead Publishing. 2008. P. 3–40.
12. Wieth N.C. Plastics Hall of fame, Plasticshof.org. Электронный ресурс: Available on-line at: <https://www.plasticshof.org/members/nathaniel-c-wyeth>. Accessed 13 March 2020.
13. Welle F. Twenty years of PET bottle-to-bottle recycling – an overview // Resour. Conserv. Recycl. 2011. V. 55. P. 865–875.
14. The history of plastic bottles, Recyclenation.com. Электронный ресурс: Available on-line at: <https://recyclenation.com/2011/03/history-plastic-bottles-recycle/> Accessed 13 March 2020.
15. Princi E. Sintesi di Polimeri, Collana AIM testi. Roma: Edizioni Nuova Cultura, 2012. 368 p.
16. Dickneider T.A. Petretec – Dupont’s technology for polyester regeneration, Scranton.edu. Электронный ресурс: Available on-line at: <https://www.scranton.edu/faculty/cannm/green-chemistry/english/industrial-chemistrymodule.shtml>. Accessed 16 March 2020.
17. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Получение и переработка полиэтилентерефталата. М.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2015. 282 с.

18. Challa G. The Formation of Polyethylene Terephthalate by Ester Interchange II. The Kinetics of Reversible Melt-Polycondensation // *Macromolecular chemistry and physics*. 1960. V. 38. P. 123–127.
19. Михайлов Г.Д., Шевченко В.В., Поляков Л.В., Чеголя А.С. Синтез полиэтилентерефталата без добавления катализатора // *Химические волокна*. 1979. № 5. С. 10–12.
20. Kushimoto T., Ozawa Y., Baba A., Matsuda H. Niobium compound catalyst for polycondensation reaction to form polyethylene terephthalate (PET) // *Catalysis Today*. 1993. V. 16. P. 571–578.
21. Tomita K. Studies on the formation of poly(ethyleneterephthalate): 6. Catalytic activity of metal compounds in polycondensation of bis (2-hydroxyethyl) terephthalate // *Polymer*. 1976. V. 17, № 3. P. 221–224.
22. Shah T.H., Bhatti J.I., Gamlen G.A., Dollimore D. Aspects of the chemistry of poly(ethylene terephthalate): 5. Polymerization of bis(hydroxyethyl) tere-phthalate by various metallic catalysts // *Polymer*. 1984. V. 25, N 9. P. 1333–1336.
23. Shaul M. Aharoni. How to Make Colorless Poly (ethylene terephthalate) (PET). *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2001. V. 48, N 4. P. 425–445.
24. Shaul M. Aharoni. The cause of the grey discoloration of PET prepared by the use of antimony-catalysts // *Polymer Engineering & Science*. 1998. V. 9, N 3. P. 169–201.
25. Pedemonte E. *Fondamenti di Struttura, Proprieta e Tecnologia dei Polimeri*. Collana AIM testi. Roma: Edizioni Nuova Cultura. 2012. 214 p.
26. Bach C., Dauchy X., Severin I., Munoz J.F., Etienne S., Chagnon M.-C. Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: chemical analysis and potentially toxicity // *Food Chem*. 2013. V. 139. P. 672–680.
27. Chang S., Sheu M.-F., Chen S.-M. Solid-state polymerization of poly (ethylene terephthalate) // *J. Appl. Polym. Sci*. 1983. V. 28. P. 3289–3300.
28. Lepoittevin B., Roger P. *Poly(ethylene terephthalate). Polyesters and Polyesters*. Salem: Scrivener Publishing LLC. 2011. V. 3. P. 97–126.
29. Электронный ресурс: CES EduPack 2009 Software, Granta Design Limited, Cambridge, UK, 2009.
30. Jabarin S.A. Optical properties of thermally crystallized poly(ethylene terephthalate) // *Polym. Eng. Sci*. 1982. V. 22. P. 815–820.
31. Ashby M., Johnson K. *Materials and Design. The Art and Science of Material Selection in Production Design*, third ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. 269 p.
32. Dombre C., Marais S., Chappey C., Lixon-Baquet C., Chalier P. The behavior of wine aroma compounds related to structure and barrier properties of virgin, recycled and active PET membranes // *J. Membr. Sci*. 2014. V. 463. P. 215–225.
33. Liu R.Y.F., Hu Y.S., Schiraldi D.A., Hilther A., Baer E. Crystallinity and oxygen transport properties of PET bottle walls // *J. Appl. Polym. Sci*. 2004. V. 94. P. 671–677.
34. Morris B.A. *The Science and Technology of Flexible Packaging. Multilayer Films from Resin and Process to End Use*, Oxford: William Andrew Inc., 2017. 238 p.
35. Wang Y. Study on the hydrolysis-resistant polyethylene terephthalate (PET) fibers // In book: *Composite Technologies for 2020, Proceeding of the Four Asian-Australian Conference on Composite Materials (ACCM 4)*, Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2004. P. 78–82.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЛИГОМЕРНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА УГЛЕНАПОЛНЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

***Слонов А.Л., Мусов И.В., Жанситов А.А., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Хаширова С.С.**

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

*azamatslonov@yandex.ru

В статье приведены результаты исследования влияния олигомеров полифениленсульфона (ОФСн) и полифениленсульфида (ОФСд) на физико-механические и реологические свойства угленаполненного композита на основе полифениленсульфида (ПФС). Выявлено, что оба олигомера значительно повышают показатель текучести расплава и, соответственно, снижают вязкость угленаполненного композита. Наиболее эффективное пластифицирующее воздействие при меньших концентрациях демонстрирует ОФСд. Также обнаружено, что использование ОФСд не сопровождается снижением механических свойств угленаполненного ПФС, тогда как введение ОФСн приводит к заметному снижению прочности и ударной вязкости. Исследование остаточной длины волокон показывает ее наибольшее снижение в композитах с ОФСн.

Ключевые слова: полифениленсульфон, полифениленсульфид, углеродные волокна, композиционные материалы, реологические свойства, механические свойства.

EFFECT OF OLIGOMERIC ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF CARBON-FILLED POLYPHENYLENE SULFIDE

Slonov A.L., Musov I.V., Zhansitov A.A., Musov Kh.V., Tlupov A.F., Khashirova S.S.

Kabardino-Balkarian State University

The article presents the results of a study of the effect of polyphenylene sulfone (OPSn) and polyphenylene sulfide (OPSd) oligomers on the mechanical and rheological properties of a carbon-filled composite based on polyphenylene sulfide (PPS). It was found that both oligomers significantly increase the melt flow rate and, accordingly, reduce the viscosity of the carbon-filled composite. The most effective plasticizing effect at lower concentrations is demonstrated by OPSd. It was also found that the use of OPSd is not accompanied by a decrease in the mechanical properties of carbon-filled PPS, while the introduction of OPSn leads to a noticeable decrease in strength and impact strength. The study of the residual length of the fibers shows its greater decrease in composites with OPSn.

Keywords: polyphenylene sulfone, polyphenylene sulfide, carbon fibers, composite materials, rheological properties, mechanical properties.

Введение

Композиционные материалы на основе термопластичных матриц и волокнистых наполнителей обладают хорошим комплексом механических свойств. Особенного внимания заслуживают композиты с дискретными углеродными волокнами на основе суперконструкционных термопластов, которые обладают высокими прочностью и модулем упругости и при обеспечении необходимых реологических свойств, способны перерабатываться всеми известными методами переработки.

Известно, что введение волокнистых наполнителей приводит к существенному повышению вязкости расплава полимера, в результате чего затрудняется его переработка [1, 2]. Переработка методом литья под давлением приводит к недоливу образцов и их дефектности, а переработке методом 3D-печати – к плохому сцеплению нитей в образце и, как следствие, к низким физико-механическим свойствам. В связи с этим, улучшение реологических свойств волокнонаполненных композитов является важной задачей.

Предыдущими исследованиями было установлено, что введение олигомерных добавок в олокнонаполненные композиты существенно улучшает технологичность материала и повышает механические свойства. В частности, в работе [3] было показано, что введение олигомерных полисульфонов в композиционные материалы на основе полифениленсульфона (ПФСн) с угле- и стелокловолокнами приводит к существенному

снижению вязкости расплава, вместе с тем композиты обладают высокими механическими свойствами. Также в работе [4] показано существенное повышение реологических и механических свойств композитов на основе полиэфиримида (ПЭИ) и углеродных волокон при введении олигосульфона. Было установлено, что указанные улучшения свойств связаны с эффектом временной пластификации, улучшением адгезионного взаимодействия волокна и полимерной матрицы, а также увеличением остаточной длины волокон при переработке вследствие снижения сдвиговых напряжений.

Экспериментальная часть

Исходя из высокой эффективности проявленной олигофенилсульфоном (ОФСн) в предыдущих исследованиях и его термической стабильности, данный материал был также использован в качестве пластифицирующей добавки для композитов на основе полифениленсульфида (ПФС) с углеродными волокнами (УВ). Вместе с тем исследовалось влияние олигомера полифениленсульфида (ОФСд), методика синтеза которого приведена в [5]. Структурные формулы олигомеров представлены на схеме 1. Основные свойства приведены в табл. 1.

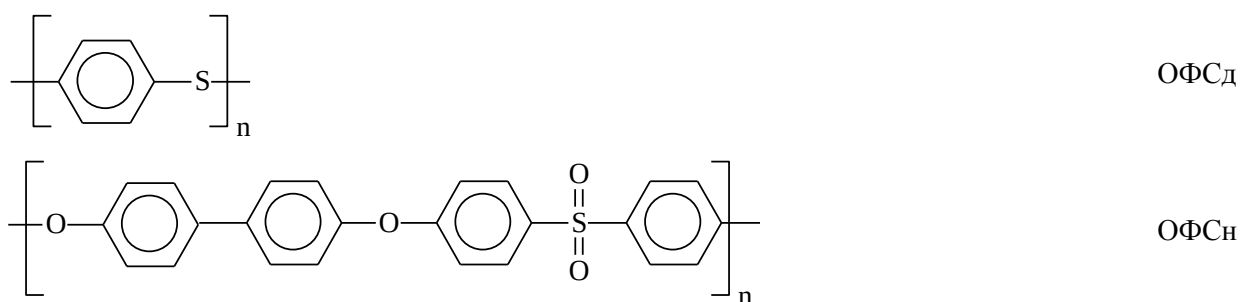


Схема 1. Структурные формулы олигомеров

Таблица 1

Свойства олигомеров

Олигомер	η , дЛ/г	$T_g/T_{пл}$, °C	$T_5\%$, °C	ПТР, г/10 мин
ОФСд	0,18	-284,8	469,4	н/ф*
ОФСн	0,1	132,0/-	542,7	н/ф

*не фиксируется

Для исследования влияния олигомеров на свойства композитов, были использованы составы с содержанием 30 % молотых углеродных волокон (УВ) с длиной 0,2 мм производства фирмы R&G (Германия). В качестве матричного полимера был использован полифениленсульфид марки Z-200 фирмы DIC Corporation (Япония). Олигомерные добавки вводились в количестве 10, 15, 20 масс. % от содержания полимера в композите.

Композиты получали смешением в расплаве на двухшнековом микроэкструдере PJSZ фирмы Haitai Machinery (Китай) с $L/D=30$, при максимальной температуре 340 °C. Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 компании Haitai Machinery (Китай) при температуре материального цилиндра 350-360 °C и температуре формы 100 °C.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-2017. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (Тайвань), при температуре 23 °C. Ударные испытания выполнены с надрезом и без, по методу Изода согласно ГОСТ 19109-2014 на приборе Gotech Testing Machine, модель GT-7045-MD (Тайвань), с энергией маятника 11 Дж.

Показатель текучести расплава (ПТР) определялся на приборе ПТР-ЛАБ-02 фирмы ЛОИП (Россия) при температуре 320 °C и нагрузке 5 кгс. Вязкость расплава определялась на капиллярном реометре марки LCR 7001 фирмы Dynisco (США).

Термостойкость определялась методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе TGA 4000 фирмы PerkinElmer (США) в воздушной среде при скорости нагрева 10 °C/мин. Термостойкость оценивали по температурам потери 2, 5 и 10 % массы.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены графики зависимости показателя текучести расплава (ПТР) композита с 30 % УВ от содержания олигофениленсульфона (ОФСн) и олигофениленсульфида (ОФСд). Из графика видно, что использованные олигомеры значительно повышают ПТР угленаполненного композита, однако ОФСд демонстрирует более высокую пластифицирующую способность при более низких концентрациях. Несмотря на это, при 20 %-ном содержании обоих олигомеров значения ПТР композитов сравниваются: в случае ОФСд ПТР возрастает на 307 %, а при аналогичной концентрации ОФСн примерно на 295 %.

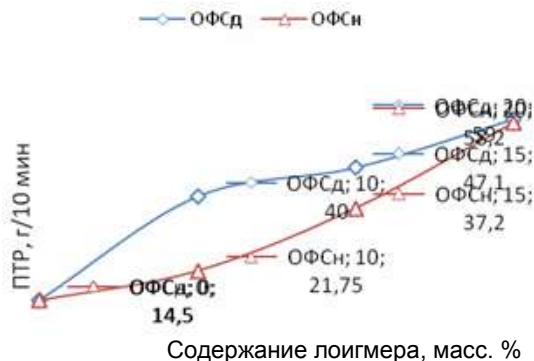


Рис. 1. Зависимость ПТР угленаполненного ПФС от содержания различных олигомеров

Исследование реологических свойств методом капиллярной реометрии подтверждает выявленные закономерности изменения вязкости расплава угленаполненного ПФС. Из рис. 2 видно, что введение олигомеров снижает вязкость расплава, особенно в области низких скоростей сдвига. На рис. 2б представлены сравнительные кривые вязкости композитов с содержанием 20 % каждого олигомера. Видно, что композиты с ОФСд имеют незначительно более низкую вязкость чем композиты с ОФСн.

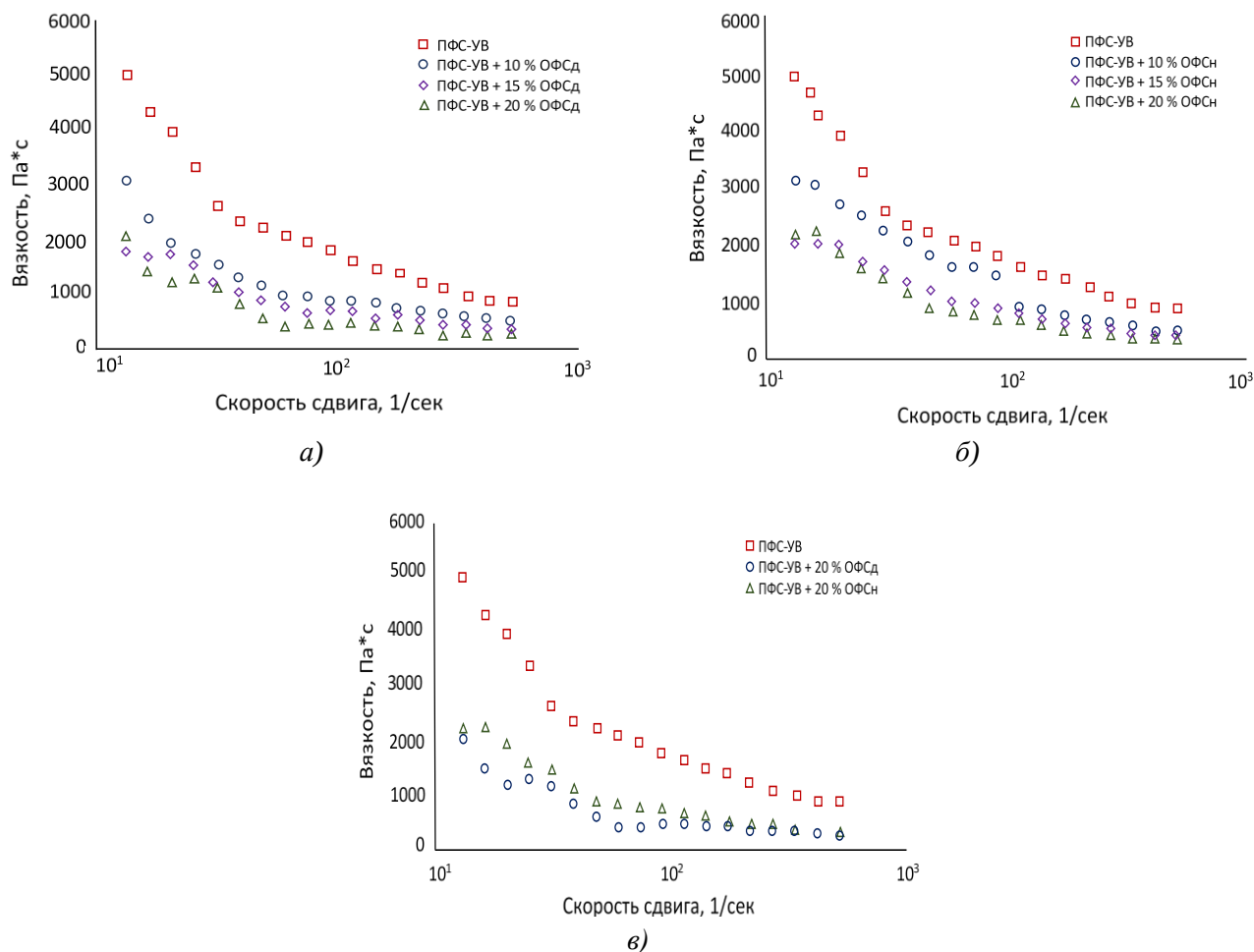


Рис. 2. Вязкость расплава угленаполненного ПФС в зависимости от содержания олигомеров: а – ОФСд; б – ОФСн; в – образцы с содержанием 20 % олигомеров

Исследование механических свойств показало, что введение ОФСд позволяет сохранить ударную вязкость угленаполненного ПФС независимо от его концентрации (табл. 2), тогда как введение ОФСн сопровождается снижением ударопрочности, причем тем большее, чем выше его содержание.

Таблица 2

Физико-механические свойства угленаполненных композитов с различным содержанием олигомеров

Состав	A _p , кДж/м ²		E изг, ГПа	σ изг, МПа	E раст, ГПа	σ разр, МПа	ε, %
	б/н	с/н					
ПФС + 30 % УВ (ПФС-УВ)	22,2	6,1	22,1	241,4	10,9	125,6	2,3
ОФСд							
ПФС-УВ + 10 %	25,0	6,2	22,4	244,5	11,1	139,6	3,0
ПФС-УВ + 15 %	24,3	5,9	21,7	235,8	11,5	145,4	2,8
ПФС-УВ + 20 %	25,5	5,6	22,8	250,8	10,8	140,3	2,9
ОФСн							
ПФС-УВ + 10 %	21,2	5,0	17,8	191,6	6,7	125,2	4,2
ПФС-УВ + 15 %	16,1	4,3	18,1	181,6	6,7	105,8	3,5
ПФС-УВ + 20 %	14,5	4,3	18,6	171,7	6,1	94,3	3,1

Из табл. 2 также видно, что добавление ОФСд приводит к незначительному повышению модуля упругости как при изгибе, так и при растяжении, и повышению прочности. Введение ОФСн, напротив, приводит к небольшому снижению механических свойств: снижение модуля изгиба составляет 18,6 %, а прочности при изгибе и растяжении на 16,6 и 19,1 %, соответственно. В работе [6] показано, что ПФС и ПФСн частично совместимы в аморфной фазе, что приводит к снижению кристалличности ПФС и снижению модуля упругости.

Известно, что в процессе переработки композиционных материалов, содержащих волокнистые наполнители происходит значительное разрушение волокон и уменьшение их длины, что оказывает значительное влияние на механические свойства [7]. Исходя из этого были определены остаточные линейные размеры углеродных волокон (табл. 3).

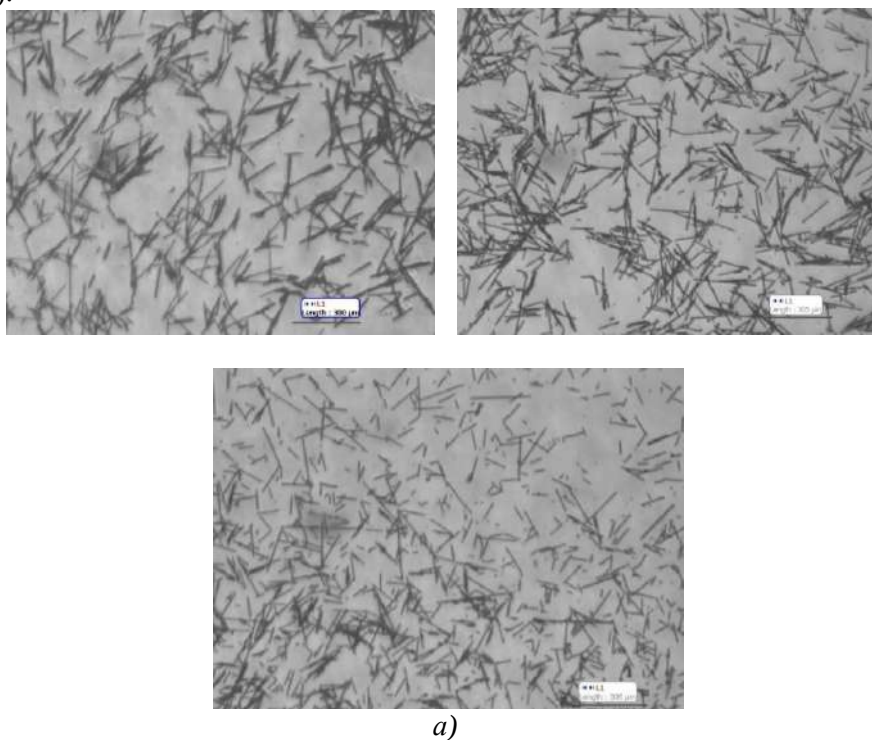
Таблица 3

Остаточная длина углеродных волокон в композитах на основе ПФС и олигомеров

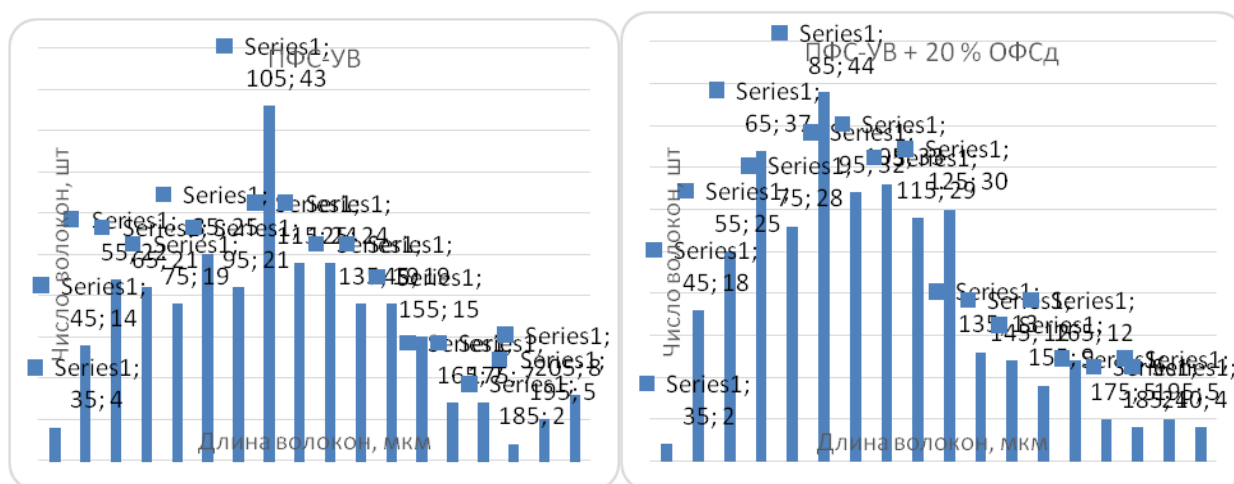
Состав	Остаточная длина волокна, мкм	
	Средневзвешенная	Среднеарифметическая
УВ	220	283
ПФС + 30 % УВ (ПФС-УВ)	122,4	107,6
ОФСд		
ПФС-УВ + 20 %	114,6	101,0
ОФСн		
ПФС-УВ + 20 %	103,4	90,6

Из табл. 3 видно, что переработка композита приводит к значительному сокращению длины волокон (в среднем в 2 раза). Введение ОФСд не оказало существенного влияния на величину остаточного размера волокон, хотя предыдущими исследованиями было показано увеличение остаточной длины волокон при

снижении вязкости расплава. В случае же использования ОФСн наблюдается явное снижение остаточной длины (табл. 3, рис. 3).



а)



б)

Рис. 3. Микроснимки углеродных волокон (а) и диаграммы распределения волокон по размерам (б)

Также была исследована термостойкость угленаполненных композитов с различным содержанием олигомеров методом термогравиметрического анализа (ТГА). Термостойкость оценивалась по температурам потери 2, 5 и 10 % массы (табл. 4).

Таблица 4

Термостойкость угленаполненных композитов с различным содержанием олигомеров

Состав	T _{2%}	T _{5%}	T _{10%}
ПФС + 30 % УВ (ПФС-УВ)	422	482	519
ОФСд			
ПФС-УВ + 10 %	424	493	521
ПФС-УВ + 15 %	430	498	523
ПФС-УВ + 20 %	429	495	521
ОФСн			
ПФС-УВ + 10 %	422	467	518
ПФС-УВ + 15 %	433	478	524
ПФС-УВ + 20 %	436	472	515

Из табл. 4 видно, что введение олигомеров не приводит к снижению температуры потери 2 % массы. Наиболее высокие температуры потери 5 % массы демонстрируют композиты с содержанием ОФСд, тогда как введение ОФСн приводит к незначительному снижению термостойкости. В целом используемые олигомеры и композиты с их содержанием имеют высокую термостойкость.

Выводы

Установлено, что введение олигомеров может приводить эффективной пластификации и повышению реологических свойств угленаполненного ПФС. Использование ОФСд сопровождается большим снижением вязкости расплава и сохранением механических свойств композита. Термостойкость композитов с ОФСд также незначительно превосходит соответствующее свойство композитов с ОФСн.

Библиография

1. Слонов А.Л., Жанситов А.А., Ржевская Е.В., Хакулова Д.М., Сапаев Х.Х., Шетов Р.А., Хаширова С.Ю. Влияние длины и концентрации углеродных и стеклянных волокон на свойства полифениленсульфона // Химические волокна. 2018. № 4. С. 98–103.
2. Slonov A.L., Musov I.V., Rzhetskaya E.V., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu. Investigation of the Effect of the Length and Content of Carbon Fibers on the Properties of Polyphenylene Sulfide // Key Engineering Materials. 2020. V. 869 KEM. P. 474–480.
3. Slonov A.L., Zhansitov A.A., Rzhetskaya E.V., Khakulova D.V., Khashirova S.Yu. On The Plasticization Of Highly-Filled Polyphenylene Sulfone // Materials Physics and Mechanics. 2019. V. 42, N 5. P. 535–543.
4. Slonov A.L., Musov I.V., Zhansitov A.A., Khakulova D.M., Khashirova S.Yu. The Effect Of Modification On The Properties Of Polyetherimide And Its Carbon-Filled Composite // Polymers. 2020. V. 12, N 5. P. 1056.
5. Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Шабаткова Р.Х., Кучменова Р.З., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства полифениленэфирсульфидсульфонов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 1. С 59–62.
6. Nara S., Oyama H. Effects of partial miscibility on the structure and properties of novel high performance blends composed of poly(p-phenylene sulfide) and poly(phenylsulfone) // Polymer Journal. 2014. V. 46, N 9. P. 568–575.
7. Полимерные смеси. Т. II: Функциональные свойства / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Научные основы и технологии, 2009. 618 с.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛОВОЛОКНА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫМИ АППРЕТИРУЮЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ

***Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Калмыкова Г.З.,
Слонов А.Л., Беев А.А., Хаширова С.Ю.**

Кабардино-Балкарский государственный университет им Х.М. Бербекова

*shahmurzova.kamila@yandex.ru

В статье приведены результаты анализа влияния смачивания поверхности стекловолокна аппретирующими веществами на технологические характеристики полимерных волокнистых материалов. Так как в основе адгезионного взаимодействия лежат процессы адсорбции и смачивания поверхности армирующего наполнителя, было исследовано влияние модификаторов на изменение величины Гиббсовской адсорбции. В работе исследуются закономерности изменения свойств композиционного материала в зависимости от используемых аппретирующих связующих.

Ключевые слова: аппретирующее вещество, суперконструкционные полимеры, стекловолокно, полиэфиримид, олигофениленсульфон, полигидроксифир.

SURFACE MODIFICATION OF FIBERGLASS WITH HIGH TEMPERATURE SIZING AGENTS

Shahmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Kalmykova G.Z., Slonov A.L., Beev A.L., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

The article presents the results of the analysis of the effect of wetting the surface of glass fiber with sizing agents on the technological characteristics of polymeric fibrous materials. Since the adhesive interaction is based on the processes of adsorption and wetting of the surface of the reinforcing filler, the effect of modifiers on the change in the Gibbs adsorption value was studied. The paper investigates the patterns of changes in the properties of a composite material depending on the used sizing binders.

Keywords: sizing agent, high performance polymers, glass fiber, polyetherimide, oligophenylene sulfone, polyhydroxyether.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе стекловолокон и термопластичных матриц являются востребованными материалами в различных областях науки и техники благодаря высоким физико-механическим свойствам. Из литературных данных известно, что большой вклад в увеличение прочностных характеристик волокнонаполненных ПКМ помимо самого волокна и полимерной матрицы вносит, так называемый третий компонент – граница фаз между связующим и волокном [1–5]. В такой системе волокнистый наполнитель отвечает за прочностные характеристики материала, полимерная матрица – за диссипацию напряжения, а межфазный слой за передачу напряжения от волокна к полимерной матрице. Таким образом, прочностные характеристики волокнонаполненных ПКМ зависят от адгезионной прочности, а адсорбция и смачивание являются важнейшими процессами, влияющими на связь между наполнителем и связующим на межфазной границе [6–9]. Однако введение стекловолокна (СВ) в матрицу без его предварительной обработки не позволяет достаточно полно реализовать свойства стеклонаполненных композитов, что свидетельствует о плохой адгезии между полимерной матрицей и наполнителем [10–12].

Для решения данной проблемы применяют различные аппретирующие вещества [13–15]. В настоящее время представленные на мировом рынке аппретирующие связующие (диэфирные, фосфорсодержащие пластификаторы, а также сложные полиэфиры и связующие на основе силанов) являются непригодными для использования совместно с высокотемпературными полиэфирами и применяются в основном для стандартных и инженерных пластиков [16]. Для аппретирования высокотемпературных полимеров, в частности, ПЭИ, помимо совместимости, химической инертности и прочих требований аппретирующие вещества

должны обладать высокими температурами стеклования и разложения [17], так как температура переработки ПЭИ лежит выше 350 °С, что делает промышленно производимые аппреты непригодными для этих целей. Исследования в области разработки и модификации аппретирующих веществ для реализации комплекса высоких механических свойств волокнонаполненных композитов являются весьма актуальными в виду постоянного расширения областей применения ПКМ и повышения требований к свойствам готовых изделий.

В связи с этим, целью работы является разработка высокотемпературных модификаторов границы раздела СВ-полимерная матрица для композиционных материалов на основе ПЭИ с целью повышения прочностных характеристик. В качестве объектов исследования были синтезированы полигидроксиэфиры (ПГЭФ) и олигофениленсульфоны (ОФСн) различной молекулярной массы, как эффективные аппреты, способствующие увеличению химических и физических связей между матричным полимером и волокнистым наполнителем.

Экспериментальная часть

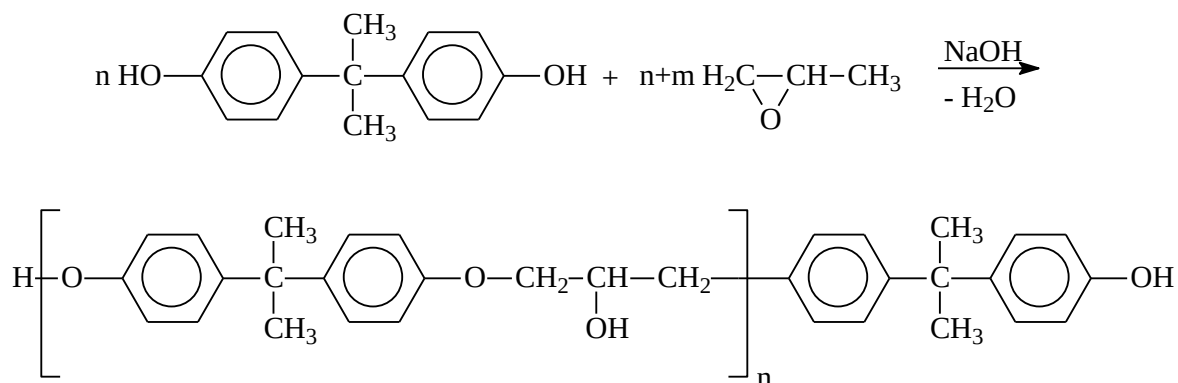
Реактивы

В работе использованы следующие реактивы: 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан 98 % степени чистоты (Alfa Aesar), эпихлоргидрин 99,9 % степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), 4,4'-дигидроксифенил 99,9 % степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), 4,4'-дихлордифенилсульфон 99,9 % степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), калий углекислый безводный марки «ЧДА» (ООО «НПО Химсинтез», Россия), безводный гидроксид натрия марки «ЧДА» (АО «БЕКТОН»), N,N-диметилацетамид 99,9 % степени чистоты (Shandong Zhishang Chemical Co, Ltd, Китай), изопропиловый спирт марки ХЧ (АО «ЭККОС-1»).

В качестве полимерной матрицы использовали полиэфиримид (ПЭИ) марки PEI ULTEM 1010 (Sabic).

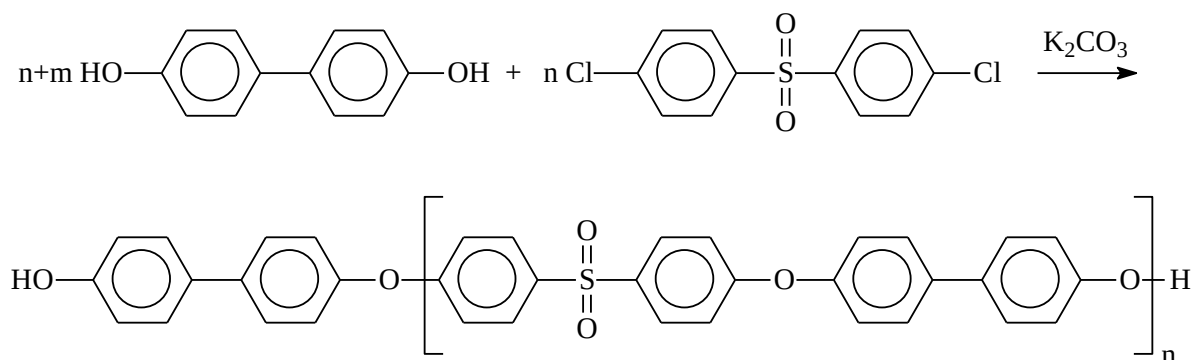
Методика получения аппретирующих веществ

Синтез полигидроксиэфира осуществляли методом осадительной поликонденсации в водно-спиртовой среде [18] при мольных соотношениях 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан:эпихлоргидрин 1:1,02 и 1:1,03 в присутствии гидроксида натрия по следующей схеме:



Отделенную от растворителя полимерную массу разбавляли N,N-диметилацетамидом (ДМАА) и высаждали в дистиллированную воду. Полученный белый порошок промыли многократно дистиллированной водой, а затем сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 70 °С в течение 12 часов.

Синтез олигофениленсульфона осуществляли методом высокотемпературной поликонденсации в среде N,N-диметилацетамида при мольном соотношении 4,4'-дигидроксифенил: 4,4'-дихлордифенилсульфона 1:1,03 и 1:1,04:



Поликонденсацию проводили при 165 °С в течение 5 часов. Полученную реакционную массу высаживали в подкисленную соляной кислотой дистиллированную воду. Полимерный порошок многократно промывали дистиллированной водой для удаления побочных продуктов реакции и растворителя, далее полимер сушили в вакуумно-сушильном шкафу при 120 °С.

В качестве наполнителя для получения композиционных материалов использовали молотые стеклянные волокна длиной 0,2 мм, производства фирмы R&G (Германия). Наполнитель, для сравнительного анализа влияния аппретирующих веществ, вводили в количестве 20 масс. %

Методы анализа

Анализ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводили согласно ГОСТ Р 55134–2012 на приборе DSC 4000 фирмы «Perkin Elmer» в инертной среде в интервале температуры 30–250 °С. Скорость сканирования составляла 10 °С/мин. За результат анализа принимали значения температуры стеклования, полученные при втором нагревании образца. Перед исследованием образцы полимеров сушили в вакуумном сушильном шкафу в несколько этапов при различной температуре – от 90 до 150 °С.

Термогравиметрический анализ (ТГА) синтезированных полимеров проводили согласно ГОСТ 29127-91 на приборе TGA 4000 фирмы «Perkin Elmer» на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 10 °С/мин. Исследования проводились в диапазоне от 30 до 750 °С.

ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре «Spectrum Two» (Perkin Elmer) в диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹.

Значение приведенной вязкости определяли в ДМАА при 25 °С для растворов 0,1 г полимера в 20 мл растворителя на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0,34 мм.

Изменение Гиббсовской адсорбции изучали во времени на фотоэлектрическом колориметре КФК-3. Гиббсовскую адсорбцию определяют как избыток числа молей компонента в объеме поверхностного слоя по сравнению с числом молей этого компонента в равном объеме объемной фазы, отнесенный к единице площади поверхности (или к единице массы адсорбента).

Величина Гиббсовской адсорбции рассчитывается по формуле:

$$\Gamma = m_{p-ра} \cdot (c_n - c) / m_{адс},$$

где $m_{p-ра}$ – масса исследуемого раствора, г;

c_n – начальная концентрация адсорбата в объеме фазы, масс. д.;

c – концентрация адсорбата после протекания адсорбции, масс. д.;

$m_{адс}$ – масса адсорбента, г.

Композиты получали смешением в расплаве на двухшнековом микроэкструдере PJSZ фирмы Haitai Machinery (Китай) с L/D=30, при максимальной температуре 360 °С. Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 компании Haitai Machinery (Китай) при температуре материального цилиндра 380-390 °С и температуре формы 180 °С.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-2017. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (Тайвань), при температуре 23 °С. Ударные испытания выполнены с надрезом и без, по методу Изода согласно ГОСТ 19109-2017 на приборе Gotech Testing Machine, модель GT-7045-MD (Тайвань).

Показатель текучести расплава (ПТР) определялся на приборе ПТР-ЛАБ-02 фирмы ЛОИП (Россия) при температуре 350 °С и нагрузке 5 кгс.

Результаты и их обсуждение

Важной проблемой в материаловедении и технологии полимерных композитов на основе суперконструкционных полимеров является разработка высокотемпературных аппретирующих веществ. Как говорилось ранее, известные в настоящее время промышленно доступные аппреты имеют низкую термостойкость, в лучшем случае до 300 °С, что неприемлемо в случае суперконструкционных полимеров, для которых температура переработки составляет выше 350 °С. Помимо высокой термостойкости аппретирующие вещества должны характеризоваться сродством к полимерной матрице, так как при термодинамической неустойчивости полимерного композита может наблюдаться расслаивание.

В связи с этим, на данном этапе исследований были синтезированы полигидроксиэфир (ПГЭф) и олигофениленсульфоны (ОФСн), структура которых была подтверждена методом ИК-спектроскопии.

На ИК спектре, представленном на рисунке 1 имеются полосы поглощения, характерные для ароматических фрагментов (1605, 3050–3020 см⁻¹), простой эфирной связи (840 – 750, 1075–1020, 1217–1200, 950–810 см⁻¹), изопропилиденовой группы (1370, 1385, 1145 см⁻¹), метильной группы в изопропилиденовом мостике (2872 см⁻¹), метиленовой группы в глицидиловом фрагменте (1465, 2872 см⁻¹).

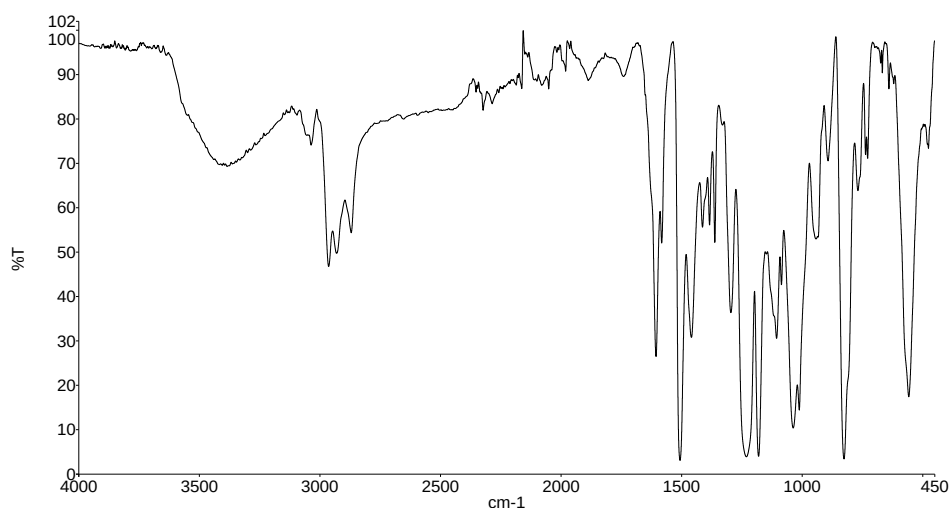


Рис. 1. ИК-спектр полигидроксиэфира

На ИК-спектре синтезированного ОФСн (рис. 2) присутствуют все характерные для полифениленсульфонов полосы поглощения. Скелетные колебания ароматических углерод-углеродных связей проявляются полосами с максимумами 1584 и 1486 см^{-1} . ОФСн имеют весьма характерное поглощение в области 1350–1300 и 1170–1120 см^{-1} , вызванное симметричными и асимметричными колебаниями группы SO_2 соответственно. В спектрах синтезированных полимеров подобные колебания группы SO_2 проявляются в виде расщепленной полосы с максимумами в области 1322 и 1294 см^{-1} , а также второй расщепленной полосой с максимумами в области 1165 и 1148 см^{-1} соответственно. Интенсивная полоса в области 1235 см^{-1} связана с асимметричными валентными колебаниями группы $\text{C}-\text{O}$.

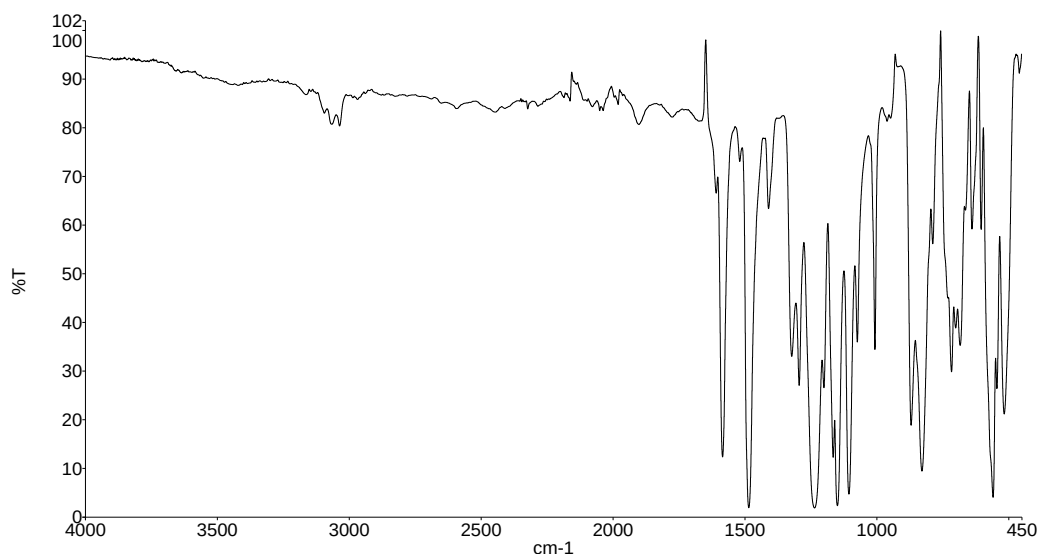


Рис. 2. ИК-спектр олигофениленсульфона

Проведены исследования термических свойств, синтезированных образцов методом ТГА и ДСК (табл. 1).

Таблица 1

Термические свойства аппретирующих веществ

Образец	$T_2\%$, °C	$T_5\%$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{\text{ст}}$, °C
1-ПГЭф	301	373	390	77
2-ПГЭф	303	359	378	89
1-ОФСн	466	510	537	220
2-ОФСн	451	510	542	217

Как видно из табл. 1, все синтезированные образцы обладают высокой термостойкостью. Однако ОФСн характеризуются более высокими значениями температуры деструкции и температуры стеклования.

Адсорбция и смачивание являются важнейшими процессами, определяющими возникновение прочной связи на межфазной границе. Оценка адсорбции позволяет судить о взаимодействии в системе аппрет-волокно, которое оказывает влияние на физико-механические и эксплуатационные свойства композиционного материала.

Одним из критериев оценки совместимости (взаимодействия) полимерной матрицы и стекловолокна была выбрана Гиббсовская адсорбция связующего в растворе на волокне.

С целью определения влияния приведенной вязкости синтезированных аппретирующих веществ на Гиббсовскую адсорбцию были синтезированы как ПГЭф, так и ОФСн с различными молекулярно-массовыми характеристиками (табл. 2).

Таблица 2

Приведенная вязкость исследуемых образцов

Образец	1-ПГЭф	2-ПГЭф	1-ОФСн	2-ОФСн
$\eta_{\text{прив}}$, Дл/г	0,27	0,20	0,45	0,36

Изменение Гиббсовской адсорбции изучали во времени на фотоэлектрическом колориметре КФК-3. В качестве контрольного растворителя использовали ДМАА, так как в сравнении с хлороформом ДМАА является менее летучим растворителем. Для построения градуировочного графика зависимости оптической плотности от времени измерения проводили при длине волны 390 нм для растворов полимеров с концентрациями 2, 5, 10 и 15 %.

Для определения изменения концентрации исследуемого раствора с течением времени был приготовлен 5 %-ный раствор аппретирующего вещества в ДМАА с внесением в него СВ. Измерения оптической плотности раствора проводились каждый час в течение 6 часов. По градуировочному графику определялось изменение концентрации раствора.

Ранее исследования Гиббсовской адсорбции проводились для углеволокон [19] и полиарамидной ткани [20].

На первом этапе нами было исследовано влияние молекулярной массы ПГЭф и ОФСн на величину Гиббсовской адсорбции (рис. 3 и 4).

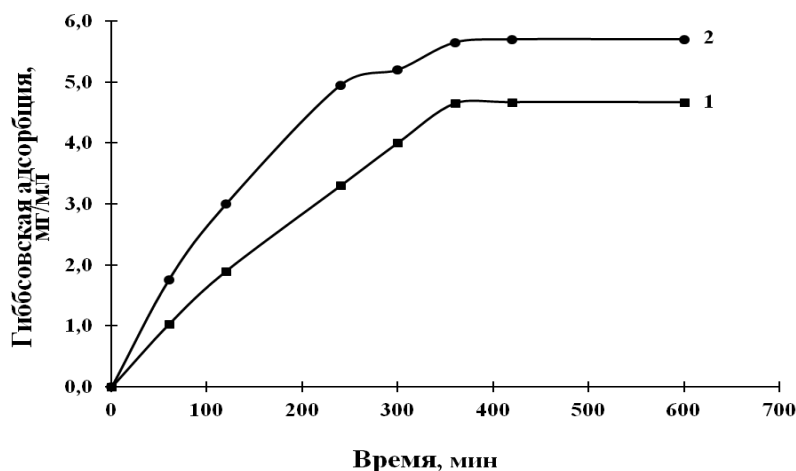


Рис. 3. Влияние молекулярной массы аппрета на Гиббсовскую адсорбцию:
1 – 1-ПГЭф, 2 – 2-ПГЭф

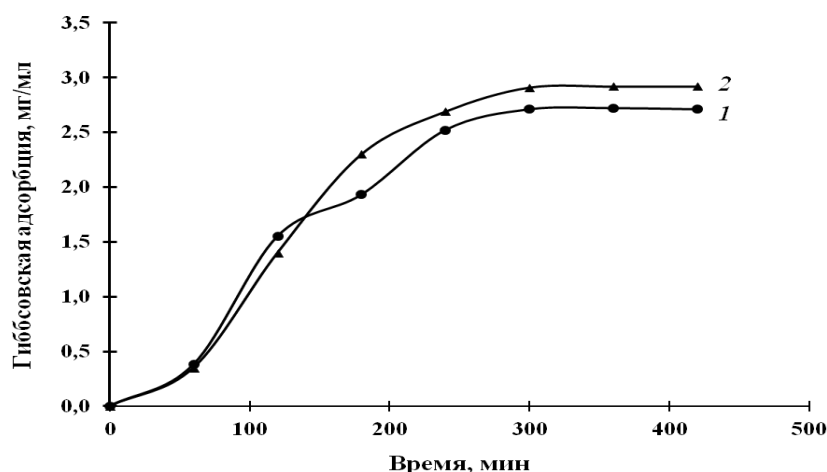


Рис. 4. Влияние молекулярной массы аппрета на Гиббсовскую адсорбцию:
1 – 1-ОФСн, 2 – 2-ОФСн

Как видно из рис. 3–4, для всех исследуемых составов Гиббсовская адсорбция находится выше нуля, что свидетельствует об увеличении концентрации растворенного вещества в приповерхностном слое наполнителя. Гиббсовская адсорбция, как и для ПГЭф, так и для ОФСн увеличивается с уменьшением молекулярной массы полимера. Наблюдаемый эффект, очевидно, связан с недоступностью поверхности адсорбции для больших молекул более высокомолекулярного полимера. Также из графиков видно, что адсорбционное равновесие исследуемых образцов примерно одинаково и наступает после 300 мин исследований.

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что обязательным условием адсорбции является наличие на поверхности волокнистого наполнителя адсорбционных центров, в случае стекловолна – это наличие гидроксильных групп, расположенных на поверхности наполнителя (рис. 5). При наличии полярных групп в полимерной матрице между адсорбционным центром и аппретирующим веществом возникает водородная связь, в результате чего аппрет легче «прилипает» к волокнистому наполнителю.

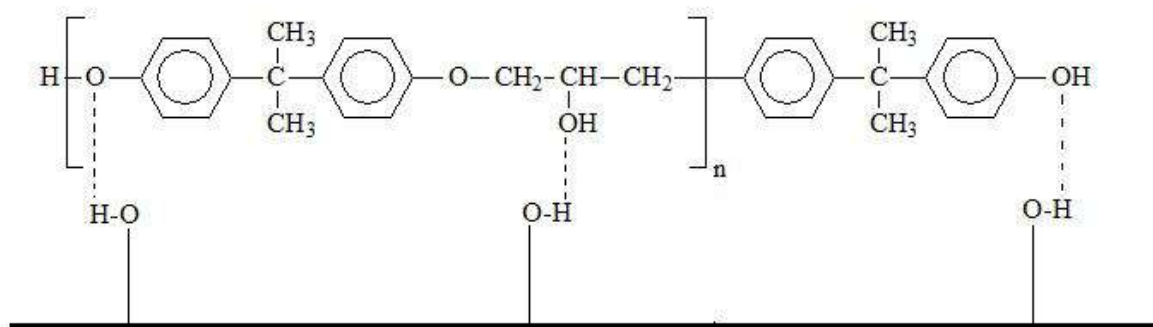


Рис. 5. Образование водородных связей между стекловолном и ПГЭф

В табл. 3 представлены результаты исследований реологических и механических свойств композиционных материалов на основе ПЭИ и СВ. Видно, что введение необработанных СВ приводит к значительному снижению ПТР, что связано с повышением вязкости расплава вследствие введения недеформируемых жестких волокон. Обработка СВ аппретирующими веществами приводит к улучшению реологических свойств и повышению ПТР, особенно в случае ПГЭф.

Также из табл. 3 видно, что введение СВ приводит к потере ударопрочности ПЭИ. Данный эффект является следствием ограничения деформации полимерной матрицы. Жесткие волокна выступают как концентраторы напряжений и приводят к потере пластичности ПЭИ, что также выражается в значительном снижении относительного удлинения. Обработка волокон аппретирующими веществами практически не влияет на ударную вязкость при испытаниях без надреза, однако можно наблюдать значительное повышение ударопрочности с надрезом, что говорит о повышении сопротивления материала распространению трещины и, по-видимому, указывает на улучшения адгезионного взаимодействия между волокном и полимерной матрицей. Наиболее высокое значение ударной вязкости с надрезом демонстрирует композит с содержанием СВ обработанных ПГЭф.

Зависимость физико-механических свойств композитов на основе ПЭИ и СВ от вида аппретирующего вещества

Состав	ПТР, г/10 мин	A _p , кДж/м ²		E изг, ГПа	σ изг, МПа	E раст, ГПа	σ π ₀ ηπ, МО ₀	σ тек, МПа	ε, %
		б/н	с/н						
ПЭИ	13,2	75,5	6,1	3,6	112,4	2,8	88,0	111	22,7
ПЭИ + 20 % СВ	6,8	27,6	3,6	4,9	142,6	3,9	97,7	–	5,0
ПЭИ + 20 % СВ (ОФСн)	8,0	24,4	4,6	5,5	156,6	4,2	102,1	–	4,4
ПЭИ + 20 % СВ (ПГЭф)	9,6	29,1	5,6	6,5	181,3	5,0	116,3	–	4,0

Введение СВ также сопровождается заметным повышением модуля упругости и прочности ПЭИ, причем как при изгибе, так и при растяжении. При этом обработка волокон приводит к значительному повышению указанных свойств: модуль изгиба композита при обработке СВ ОФСн повышается на 12,2 %, а при использовании ПГЭф на 32,6 %; прочность при изгибе и растяжении в случае ОФСн повышается на 9,8 и 4,5 %, соответственно, а в случае ПГЭф на 27,1 и 19 %, соответственно.

Заключение

Проведенные исследования по изучению влияния синтезированных аппретирующих веществ на смачиваемость поверхности стекловолокон показали, что полигидроксиэфиры обладают лучшей адгезией к поверхности стекловолокна в сравнении с олигофениленсульфонами. По термическим характеристикам как полигидроксиэфир, так и олигофениленсульфон являются перспективными высокотемпературными аппретями для волокнонаполненных суперконструкционных полимерных материалов.

Синтезированные аппретирующие связующие хорошо растворимы в апротонных диполярных растворителях (N,N-диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон, диметилформамид и т. д.) и хлорированных низкокипящих растворителях (хлороформ, дихлорэтан и т. д.). Для нанесения аппрета на поверхность стекловолокна при дальнейшем получении композитных материалов рекомендуем наносить растворы связующих в хлороформе, так как по сравнению с апротонными диполярными растворителями легко удаляются с поверхности наполнителя при более низких температурах (50–80 °С).

Полученные результаты механических испытаний согласуются с результатами исследований Гиббсовской адсорбции и показывают наиболее высокую эффективность полигидроксиэфира в качестве аппретирующего вещества для стекловолокон в композитах на основе полиэфиримида.

Библиография

1. Ralph C., Lemoine P., Archer E., Mcilhagger A. Mechanical properties of short basalt fiber reinforced polypropylene and the effect of fiber sizing on adhesion // Composites Part B: Engineering. 2019. V. 176. P. 145–153.
2. Rzhetskaya E.V., Slonov A.L., Dolbin I.V., Davydova V.V., Khashirova S.Yu. Glass-filled composite materials based on polyarylene ether sulfones // Key Engineering Materials. 2020. V. 869 KEM. P. 583–590.
3. Panin S.V., Bochkareva S.A., Lyukshin B.A., Kornienko L.A., Buslovich D.G., Alexenko V.O., Qitao H. Wear-Resistant Glass-Filled Composites Based on Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene. Role of Adhesion Varied with Coupling Agents // Physical Mesomechanics. 2021. V. 24, N 5. P. 548–560.
4. Мусов И.В., Слонов А.Л., Жанситов А.А., Муссов Х.В., Хакулова Д.М., Хаширова С.Ю. Влияние концентрации углеродных и стеклянных волокон, вязкости расплава и кратности экструдирования на пористость композитов на основе полифениленсульфона, полиэфиримида и полифениленсульфида // Новые полимерные композиционные материалы: сборник материалов XVI Международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт-Центр, 2020. С. 336–340.
5. Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Курданова Ж.И., Барзбиева С.М., Хаширов А.А., Маламатов А.Х. Стеклонаполненные композитные материалы на основе полиариленэфирсульфонов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2020. Т. 10, № 2. С. 35–42.
6. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Муссов И.В., Беева Д.А. Влияние аппретирующих добавок для углеродного волокна на физикомеханические свойства полиэфиримидных композитов // Новые полимерные композиционные материалы: сборник материалов XVI Международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт-Центр, 2020. С. 74–78.

7. Shakhmurzova K.T., Kurdanova Z.I., Zhansitov A.A., Baikaziev A.E., Khashirova S.Yu. Possible Ways to Improve Interphase Adhesion between Fiberglass and Polyphenylenesulfide // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899 KEM. P. 440–450.
8. İlhan R., Feyzullahoğlu E. Investigation of adhesive wear properties of glass fiber reinforced polyester composites having different chemical compositions // *Journal of Engineering Tribology*. 2022. V. 236, N 1. P. 156–173.
9. Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Guchinov V., Kobyhno I., Bezborodov A. Investigation of the wetting process of glass fiber with oligophenylene sulfide sulfone // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899 KEM. P. 326–331.
10. Beev A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Musov I.V., Beeva D.A., Vindizheva A.S. Surface activation of carbon and glass fibers // *Key Engineering Materials*. 2019. V. 816 KEM. P. 1–8.
11. Chen R.S., Muhammad Y.H., Ahmad S. Physical, mechanical and environmental stress cracking characteristics of epoxy/glass fiber composites: effect of matrix/fiber modification and fiber loading // *Polymer Testing*. 2021. V. 96. P. 1457–1469.
12. Kuciel S., Bazan P., Liber-Kneć A., Gądek-Moszczak A. Physico-mechanical properties of the poly (oxymethylene) composites reinforced with glass fibers under dynamical loading // *Polymers*. 2019. V. 11, N 12. P. 2064.
13. Курносов А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков // *Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50). С. 64–70.
14. Панин С.В., Бочкарева С.А., Люкшин Б.А., Корниенко Л.А., Буслович Д.Г., Алексенко В.О., Хуан Ц. Износостойкие стеклонаполненные композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Исследование роли адгезии при введении различных аппретов // *Физическая мезомеханика*. 2021. Т. 24, № 5. С. 52–66.
15. Фёдорова О.Е., Рагулина Т.Л. Аппретирование стеклопластиков: исследование структуры слоя силановых аппретов на поверхности стеклянных наполнителей. модифицирование аппретов солями переходных металлов // *Российский химический журнал*. 2009. Т. 53, № 4. С. 70–74.
16. Калинин Э.Л., Саковцева М. Б. Эффективное литье под давлением полимерных материалов со смазками // *Полимерные материалы*. 2014. № 7. С. 12–26.
17. Кербер М.Л., Буканов А.М., Вольфсон С.И. Физические и химические процессы при переработке полимеров. СПб.: Научные основы и технологии, 2013. 318 с.
18. Беева Д.А., Беев А.А., Микитаев А.К., Беева З.А. Синтез термопластичных линейных полигидроксифиров // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2012. Т. 55, № 4. С. 115–117.
19. Лизунов Д.А. Разработка высокопрочных углепластиков на основе эпоксисодержащих олигомеров: дисс. ... канд. техн. наук. М., 2014. 237 с.
20. Крамарев Д.В., Осипчик В.С., Чалая Н.М., Березина А.Б., Колесников А.В. Изучение межфазных явлений на границе волокно-связующее в имидоорганопластиках // *Пластические массы*. 2017. № 7–8. С. 3–6.

КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ С НОЛИЦИНОМ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ

***Эльчепарова С.А., Хаширова С.С., Квашин Вад.А., Татрокова И.А., Татрокова А.А.**

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

*elcheparova.lana@mail.ru

Работа посвящена изучению комплексообразования ионов европия с нолицином в мицеллярной среде. Установлены оптимальные условия комплексообразования. Изучено влияние редкоземельных и переходных металлов на растворы изучаемых комплексов. Выявлено существование люминесцентных реакций ионов европия с нолицином в мицеллярной среде. Изучены концентрационные зависимости влияния f- и d-элементов на интенсивность люминесценции в комплексе европия с нолицином в мицеллярной среде.

Ключевые слова: лантанид, люминесценция, комплексные соединения, европий, органические реагенты.

EUROPIUM COMPLEXES WITH NOLICIN IN MICELLAR ENVIRONMENT

Elcheparova S.A., Khashirova S.S, Kvashin Vad.A., Tatrokova I.A., Tatrokova A.A.

Kabardino-Balkarian State University

The work is devoted to the study of the complex formation of europium ions with nolicin in a micellar medium. Optimal conditions for complex formation have been established. The effect of rare-earth and transition metals on solutions of the studied complexes has been studied. The existence of luminescent reactions of europium ions with nolicin in a micellar medium was revealed. The concentration dependences of the influence of f- and d-elements on the luminescence intensity in the europium complex with nolicin in a micellar medium have been studied.

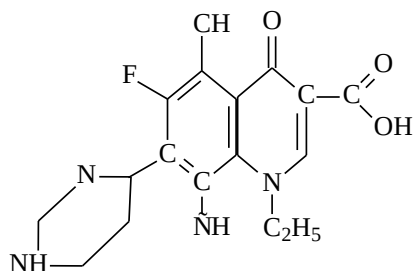
Keywords: lanthanide, luminescence, complex compounds, europium, organic reagents.

Для качественного и количественного определения элементов группы лантанидов в различных объектах широко используют их люминесцентные свойства в кристаллофосфорах, в которых способны люминесцировать трехзарядные ионы всех элементов с числом электронов на 4f-оболочке от 1 до 13 (Ce–Yb). Чувствительность этого метода зависит от выбора способа получения кристаллофосфора и возбуждения, условий регистрации люминесцентного излучения. На практике воспроизводимость достигается с трудом, хотя в люминесцентном методе с использованием кристаллофосфоров достигается высокая чувствительность определения индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ). Вместе с тем, область применения этого метода имеет обоснованные ограничения [1–3]. Нельзя определять индивидуальные лантаниды в присутствии других РЗЭ, так как при этом, в зависимости от номера элемента, люминесценция гасится или усиливается. Ввиду сильного взаимодействия РЗЭ для установления содержания иона-активатора по интенсивности применим только метод добавок. Наиболее перспективным и доступным методом определения индивидуальных редкоземельных элементов считается использование люминесценции комплексных соединений ионов РЗЭ с органическими реагентами в растворах [4–6].

В настоящей работе в рамках научного направления по исследованию люминесцентных индивидуальных свойств лантанидов в комплексах с органическими реагентами и лекарственными препаратами с целью установления возможности их использования в анализе поставлена задача изучения люминесцентных свойств европия в комплексах с фторхинолонами, поиска способов повышения селективности реакции, разработка люминесцентных методов определения европия. В частности, осуществлены: поиск и изучение люминесцентной реакции европия в комплексах с фторхинолоном, исследование люминесцентных свойств комплексов европия с фторхинолоном и на этой базе разработка люминесцентных методов определения европия.

Эксперимент

В качестве объекта исследования использован один из фторхинолонов – нолицин (Нол), раствор которого готовили из точной навески 0,0798 г, которую растворяли в этиловом спирте при нагревании в объеме 25 мл.



$C_{16}H_{18}FN_3O_3$ (НОЛ); ММ=319 г/моль
1-этил-6-фтор-1,4-дигидро-4-оксо-7-(1-пиперазинил)-3-хинолин-карбоновая кислота.

Растворы хлорида РЗЭ – европия, использованные в настоящей работе, готовили из химически чистого оксида европия чистотой не ниже 99,5–99,9 %. Предварительно оксид прокаливали в течение одного часа в муфельной печи при температуре 650–700 °С и охлаждали в эксикаторе. Навеску оксидов обрабатывали соляной кислотой и раствор затем выпаривали. Сухой остаток растворяли в дистиллированной воде для получения концентрации R_2O_3 1 мг/мл или 1,1 М. Растворы с меньшей концентрацией европия готовили их разбавлением. Концентрацию растворов хлорида европия контролировали трилонометрическим методом. Титрование проводили в присутствии уротропина (рН), в качестве индикатора применяли арсеназо 1 [7].

Использованные в работе растворы поверхностно-активного вещества (ПАВ) – хлорида децилпиридиния (ДЦПХ) – готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Водные растворы ПАВ имели концентрацию 0,1 %, $1 \cdot 10^{-2}$ М, $1 \cdot 10^{-3}$ М.

Для создания различных значений рН использовали растворы аммиака, хлористоводородной кислоты, уротропина, гидроксида калия и натрия квалификации «хч» [8].

Результаты и их обсуждение

В ходе поисковых работ было установлено, что европий с Нол в растворе свечения не дает, а яркое люминесцентное свечение красного цвета имеет место при введении в раствор комплекса Еу с нолицином в качестве ПАВ децилпиридиния хлористого (ДЦПХ). Нами изучены оптические свойства комплекса Еу с нолицином в мицеллярной среде в интервале длин волн 500–650 нм.

Как видно из рис. 1, свечение раствора комплекса европия с нолицином наблюдается в интервале длин волн 600–630 нм с максимумом при $\lambda = 614$ нм.

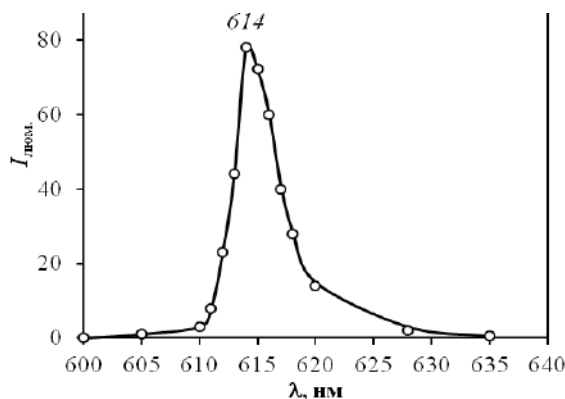


Рис. 1. Зависимость $I_{\text{люм}}$ от длины волны для раствора комплекса Еу с Нол в мицеллярной среде, $C_{\text{Еу}} = 1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{\text{Нол}} = 1,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{\text{ДЦПХ}} = 1,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; рН = 8,0; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Растворы комплекса Tb с Нол в мицеллярной среде максимально поглощают при $\lambda = 270$ нм (рис. 2). Раствор Нол тоже максимально поглощает при $\lambda = 270$ нм, но $A_{\text{Нол}} < A_{\text{Еу+Нол}}$. Соотношение компонентов в комплексе установлено методами изомолярных серий и молярных отношений.

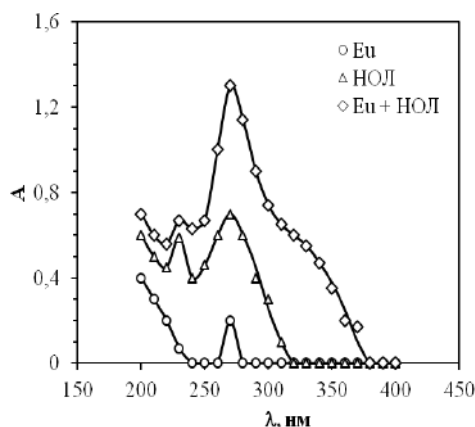


Рис. 2. Спектры поглощения растворов Eu, Нол и комплекса Eu с Нол

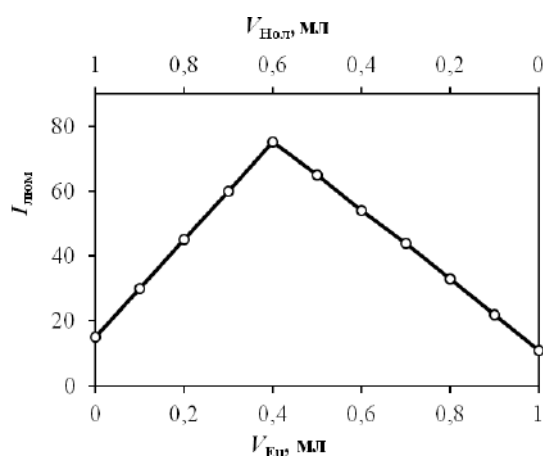


Рис. 3. Определение состава комплекса Eu с Нол методом молярных отношений:
 $C_{Eu} = C_{Нол} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{ДЦПХ} = 1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $\lambda = 614 \text{ нм}$; $\text{pH} = 8,0$; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Как видно из рис. 3, соотношение компонентов в комплексе равно $\text{Eu:Нол} = 1:1,5$ или $\text{Eu:Нол} = 2:3$, т. е. молекула люминесцирующего комплекса состоит из 2-х атомов европия и 3-х молекул нолицина.

Представляло интерес исследовать характер влияния ПАВ – децилпиридиния хлористого (ДЦПХ) – на люминесцентные свойства комплекса. Полученные данные представлены на рис. 4. Как видно из рисунка, максимальное свечение раствора комплекса наблюдается при соотношении $\text{Eu:Нол:ДЦПХ} = 1:1,5:1$.

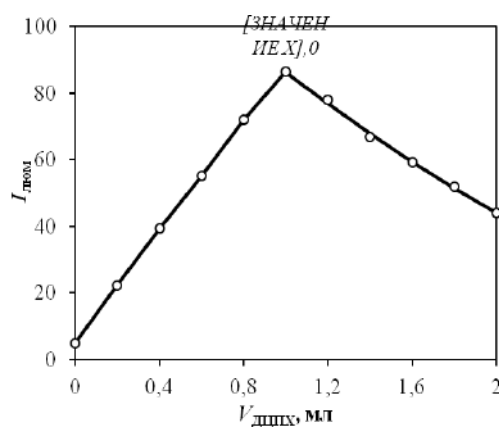


Рис. 4. Зависимость $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Eu с Нол от содержания ДЦПХ:
 $C_{Eu} = 1 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{Нол} = 1,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $C_{ДЦПХ} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$; $\lambda = 614 \text{ нм}$; $\text{pH} = 8,0$; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Далее были подобраны оптимальные условия образования комплексов Eu с Нол в мицеллярной среде.

На рис. 5 представлена зависимость $I_{\text{люм}}$ Еу с Нол в мицеллярной среде от рН раствора. Свечение раствора комплекса Еу с Нол в мицеллярной среде наблюдается в области рН = 6,0–10,0 с максимумом при рН = 8,0.

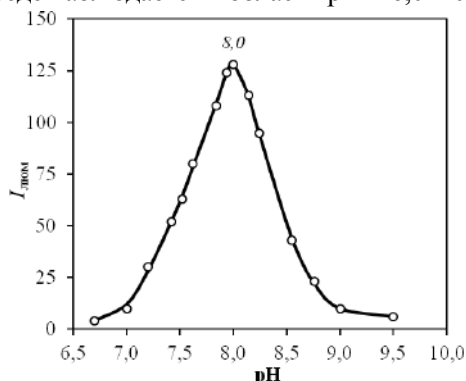


Рис. 5. Зависимость $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Еу с Нол в мицеллярной среде от рН среды:
 $C_{\text{Еу}} = C_{\text{ДЦПХ}} = C_{\text{Нол}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{М}$; $V_{\text{Еу}} = V_{\text{ДЦПХ}} = 1 \text{ мл}$; $V_{\text{Нол}} = 1,5 \text{ мл}$; $\lambda = 614 \text{ нм}$; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Комплекс Еу с Нол в мицеллярной среде максимально образуется через 10 мин после сливания всех реагентов и создания рН = 8,0 и далее остается стабильным более 4-х часов. Интенсивность свечения раствора комплекса Еу с Нол в мицеллярной среде при постоянном облучении УФ-светом ртутной лампы за 30 мин снижается на 20 %. Далее наблюдается увеличение $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса в течение 2,5 часов до первоначального значения, затем величина $I_{\text{люм}}$ остается постоянной более 3-х часов.

Исследовано влияние других элементов на интенсивность свечения комплекса Еу с Нол в мицеллярной среде. Как видно из полученных данных (рис. 6), РЗЭ с недостроенной 4f-оболочкой снижают $I_{\text{люм}}$ Еу в комплексе с Нол в мицеллярной среде. Из d-элементов (рис. 7) Zn, Ga, Mo, Sn, W, Pb являются сенситизаторами – увеличивают $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Еу с Нол в мицеллярной среде; Ni – снижает; Ti и Fe гасят люминесценцию.

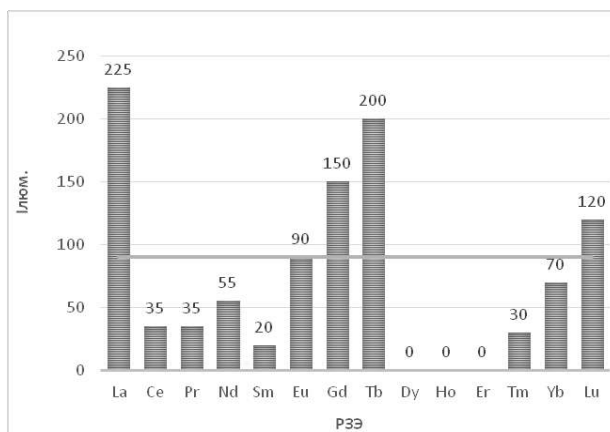


Рис. 6. Влияние других РЗЭ на $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Еу с Нол в мицеллярной среде:
 $C_{\text{Еу}} = C_{\text{Нол}} = C_{\text{ДЦПХ}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{М}$; $V_{\text{Еу}} = V_{\text{ДЦПХ}} = V_{\text{РЗЭ}} = 1 \text{ мл}$; $V_{\text{Нол}} = 3 \text{ мл}$; $\lambda = 614 \text{ нм}$; рН = 8,0; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

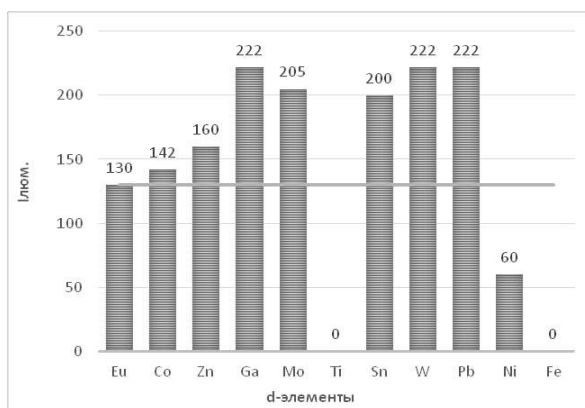


Рис. 7. Влияние d-элементов на $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Еу с Нол в мицеллярной среде:
 $C_{\text{Еу}} = C_{\text{d-эл}} = C_{\text{ДЦПХ}} = C_{\text{Нол}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{М}$; $V_{\text{Еу}} = V_{\text{d-эл}} = V_{\text{ДЦПХ}} = 1 \text{ мл}$; $V_{\text{Нол}} = 3 \text{ мл}$; $\lambda = 614 \text{ нм}$; рН = 8,0; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Выводы

Описанные выше эксперименты и полученные результаты позволяют заключить следующее:

- 1) обнаружено существование яркой люминесцентной реакции европия с нолицином;
- 2) установлены оптимальные соотношения компонентов и условия комплексообразования европия в люминесцирующих растворах комплексов с нолицином;
- 3) введение в практику аналитической химии результатов изучения люминесцирующих комплексов европия с нолицином позволит внести вклад в развитие люминесцентного метода анализа и в изучение лекарственных препаратов для лечения онкологических заболеваний.

Библиография

1. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 255 с.
2. Horrocks W., Dew Ir., Albin M. Lanthanid ion luminescence in coordination chemistry and biochemistry // Progress in Inorganic Chemistry. 1984. N. 31. P. 1–93.
3. Where E.L. Molecular fluorescence, phosphorescence and chemiluminescence's spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. 1984. V. 56, N 5. P. 156–173.
4. Алакаева Л.А., Татрокова (Эльчепарова) С.А., Канцалиев Т.Р. Флуориметрические методы определения тербия и европия в комплексе с нолицином // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России». Краснодар, 2007. С. 118.
5. Алакаева Л.А., Эльчепарова С.А. Сорбционно-люминесцентные методы определения тербия и европия в комплексах с офлоксацином при их совместном присутствии // III Всероссийская Конференция с международным участием «Аналитика России». Краснодар; Туапсе, 2008. С. 78.
6. Алакаева Л.А., Эльчепарова С.А., Князева И.Х. Сорбционно-люминесцентные методы определения европия // II Международный форум «Аналитика и аналитики». Т. 1. Воронеж, 2008. С. 14.
7. Лауэр Р.С., Полуэктов Н.С. Микрообъемный хроматографический метод определения индивидуальных РЗЭ в их смеси // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25, № 4. С. 391–396.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 2012. 448 с.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНОВ КОМПЛЕКСА
«ЛАНТАНИД – ФТОРХИНОЛОН»**

***Эльчепарова С.А., Квашин Вад.А., Хаширов А.А., Татрокова И.А., Татрокова А.А.**

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

**elcheparova.lana@mail.ru*

Работа посвящена изучению комплексообразования ионов редкоземельных элементов с фторхинолонами. Решены задачи поиска оптимальных условий комплексообразования. Изучено влияние редкоземельных и переходных металлов на растворы изучаемых комплексов. Выявлено существование люминесцентных реакций ионов тербия с нוליцином. Установлено существование условий комплексообразования тербия в люминесцирующих растворах комплексов с нוליцином. Изучены концентрационные зависимости влияния f- и d-элементов на интенсивность люминесценции в комплексе Tb с нוליцином.

Ключевые слова: лантанид, люминесценция, комплексные соединения, тербий, органические реагенты.

LUMINESCENT PROPERTIES OF LANTHANIDE-NOLYCINE COMPLEX IONS

Elcheparova S.A., Kvashin Vad.A., Khashirov A.A., Tatrokova I.A., Tatrokova A.A.

Kabardino-Balkarian State University

The work is devoted to the study of the complex formation of ions of rare earth elements with fluoroquinolones. Problems of finding optimal conditions of complex formation are solved. The influence of rare-earth and transition metals on the solutions of the studied complexes was studied. The existence of luminescent reactions of terbium ions with nolyicine has been revealed. Established the existence of conditions for the complexation of terbium in luminescent solutions of complexes with nolyicine.

Keywords: lanthanides, luminescence, complex compounds, terbium, organic reagents.

Трехзарядные лантаниды представляют интерес для использования в анализе, потому что их ионы с частично заполненной 4f-оболочкой способны к люминесценции в растворах солей, комплексных соединений с органическими лигандами и при включении их в кристаллическую решетку неорганических соединений (в кристаллофосфорах). Они имеют характерные дискретные спектры, которые обусловлены 4f-переходами между термами внутри оболочки. Эти переходы могут быть вынужденными: электрически-дипольными, магнитно-дипольными и электрически-квадрупольными, при этом подчиняются тем же правилам отбора, что и переходы при поглощении света [1, 2].

Люминесценция ионов РЗЭ происходит при возбуждении их видимым, ультрафиолетовым, рентгеновским или катодным излучением. Физические основы люминесценции и люминесцентного анализа освещены, в частности, в работах [2–4].

При поглощении кванта света ионов РЗЭ электрон переходит на один из более высоко расположенных энергетических уровней. При возвращении электрона на один из подуровней основного мультиплета выделяется квант люминесцентного излучения. Однако высвечивание может происходить не с каждого возбужденного уровня, а лишь с определенных уровней. Если электрон находится в более высоком энергетическом состоянии, то он переходит на излучающий уровень путем безызлучательных переходов (рис. 1).

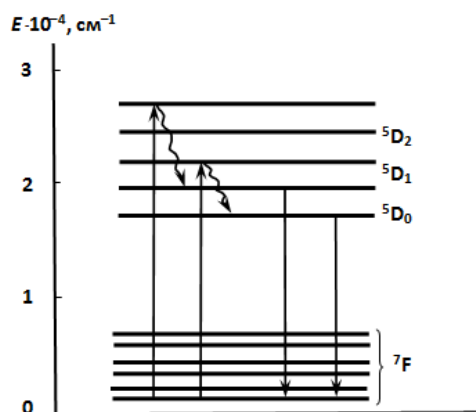


Рис. 1. Схема возбуждения иона европия

Разность энергий между комбинирующими уровнями определяет длину волны излучаемого света. Узкополосный характер спектра позволяет одновременно определять несколько элементов при использовании спектрофлуориметров с достаточным разрешением. При охлаждении до температуры жидкого азота 77 К линии становятся более узкими и расщепляются на ряд компонентов.

Люминесценция ионов лантанидов может быть возбуждена при поглощении света в узких полосах, соответствующих переходам электронов внутри 4f-оболочки. Хотя переходы внутри 4f-оболочки согласно правилам отбора являются запрещенными, они возможны и довольно интенсивны при образовании комплексов РЗЭ с органическими реагентами.

Важной характеристикой люминесценции ионов РЗЭ является ее длительность τ . Величина τ обратно пропорциональна вероятности A перехода ($\tau = 1/A$). Величина A пропорциональна силе осциллятора f :

$$A = \frac{8\pi^2 e^2}{c^3 m} \cdot \nu^2 f,$$

где e и m – заряд и масса электрона; c – скорость света; ν – частота перехода.

Среднее время жизни ионов РЗЭ в возбужденных состояниях (τ) колеблется от 10 до 500 мкс. В комплексных соединениях РЗЭ с органическими лигандами τ возрастает, например, в случае ионов тербия до 800–1200 мкс, что свидетельствует о снижении роли безызлучательной дезактивации возбужденных состояний.

Методы определения РЗЭ с использованием люминесценции растворов простых солей в настоящее время не применяются ввиду малой интенсивности люминесценции. При возбуждении люминесценции наиболее часто используемым источником фотовозбуждения является излучение ртутной лампы. Методы определения РЗЭ в анализе возможны с использованием кристаллофосфоров и комплексных соединений с органическими лигандами. Мы остановимся на методах определения РЗЭ в комплексных соединениях с органическими реагентами в растворах.

Возбуждение ионов Sm, Eu, Tb и Dy во многих соединениях с органическими реагентами происходит при облучении растворов комплекса световой энергией, не поглощаемой ионами РЗЭ, но поглощаемой органической частью молекулы и передачей ее внутримолекулярно к ионам РЗЭ. Представления о механизме передачи энергии от органической части молекулы к ионам редкоземельных элементов в последнее время претерпевают изменения, и мы остановимся на них несколько подробнее.

Показано, что перенос энергии происходит через триплетное состояние органической части молекулы [1]. При поглощении кванта света молекула органического соединения переходит в возбужденное синглетное состояние (рис. 2), из которого она попадает путем безызлучательных дезактиваций в наинизшее возбужденное синглетное состояние S_1 .

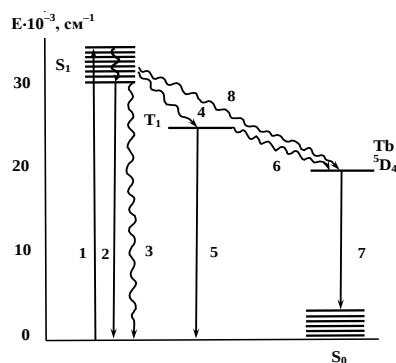


Рис. 2. Схема переноса энергии к иону тербия от возбужденного состояния органической части молекулы комплекса. 1 – поглощение кванта света; 2 – люминесценция лиганда; 3 – безызлучательная дезактивация органической молекулы; 4 – переход энергии из S_1 на T_1 ; 5 – фосфоресценция; 6 – передача энергии с T_1 на резонансный уровень 5D_4 Tb; 7 – люминесценция ионов тербия; 8 – передача энергии с S_1 на резонансный уровень Tb

Из последнего – синглетного – состояния молекула может вернуться в основное состояние несколькими путями, либо путем излучения кванта света, при этом наблюдается люминесценция самой органической молекулы, либо (S_1 , T_1 – первые синглетный и триплетный уровни органического комплекса) путем безызлучательной дезактивации молекулы. Часть молекул из состояния S_1 может перейти в триплетное состояние T_1 , обладающее наибольшей продолжительностью жизни, так как переход из него в основное состояние запрещен. С триплетного уровня молекула может вернуться в основное состояние в результате запрещенного по спине перехода ($T_1 \rightarrow S_0$), результатом чего становится молекулярная фосфоресценция.

Если энергия триплетного состояния равна или больше резонансного уровня РЗЭ, то она может передаваться иону РЗЭ внутримолекулярно, при этом ион РЗЭ переходит в возбужденное состояние, выделяя квант света. Подтверждением высказанной гипотезы послужило то, что характерная люминесценция ионов лантанидов проявлялась лишь в том случае, если триплетное состояние по энергии было равно или оказывалось выше резонансного уровня ионов: Sm, Eu, Tb, Dy. Если энергия триплетного состояния органической молекулы ниже энергии резонансных уровней ионов РЗЭ, люминесценция не наблюдается. Установлено [5], что отсутствие люминесценции в комплексе РЗЭ с низкорасположенным триплетным уровнем вызвано безызлучательной дезактивацией резонансного уровня лантанида триплетным состоянием молекулы комплекса.

Возбуждение иона лантанида возможно при прямом переносе энергии с первого возбужденного синглетного состояния (см. рис. 2), однако, также возможно, что этот механизм не играет большой роли. Таким образом, перенос энергии к иону РЗЭ не всегда требует участия нижнего триплетного уровня комплекса, который, наоборот, может дезактивировать возбужденное состояние иона лантанида. Перенос энергии через нижнее триплетное состояние может преобладать, если скорость переноса с синглетного возбужденного уровня меньше скорости внутренней конверсии до триплетного состояния.

Механизму переноса энергии посвящены исследования авторов работы [6], в которой обобщены результаты изучения переноса энергии в комплексах редкоземельных элементов с органическими реагентами.

В целом заметим, что во многих случаях, независимо от механизма, внутримолекулярный перенос энергии может быть очень эффективным процессом, приводящим к люминесценции ионов лантанидов с высоким квантовым выходом.

Квантовый выход люминесценции ионов лантанидов в комплексах с органическими реагентами зависит от ряда факторов: температуры, растворителя, лиганда, присутствия в растворах комплексов сопровождающих примесей (РЗЭ, d-элементов) и т. д.

При изучении температурной зависимости интенсивности люминесценции комплексов самария, европия, диспрозия с β -дикетонами и органическими основаниями [7, 8] установлена корреляция между значениями энергии дезактивации ΔE и разностью энергий триплетного состояния комплекса и резонансного уровня иона лантанида, что позволяет сделать вывод об участии триплетных состояний молекул в процессе гашения люминесценции. Показано, что при понижении температуры чаще наблюдается увеличение интенсивности люминесценции и времени жизни ионов РЗЭ в возбужденных состояниях. Эффект увеличения интенсивности люминесценции различен для разных комплексов.

Интенсивность люминесценции растворов комплексов РЗЭ зависит также от природы растворителя, координированные молекулы которого в большей или в меньшей степени могут дезактивировать возбужденное состояние иона металла [9]. В частности, процессу безызлучательного переноса энергии между ионами лантанидов способствует низкое донорное число и небольшая диэлектрическая проницаемость растворителя. Сольватация комплексных соединений в растворе ведет к увеличению интенсивности СЧП.

Интенсивность люминесценции РЗЭ зависит от природы органического реагента [1]. В спектрах люминесценции ионов лантанидов при комплексообразовании наблюдается возрастание интенсивности полос, соответствующих «сверхчувствительным» переходам.

Для характеристики изменений, происходящих в спектрах люминесценции при комплексообразовании, можно использовать величину соотношения интенсивности полос ξ , соответствующих «сверхчувствительным» и магнитно-дипольным переходам. В таких случаях интенсивность полос, соответствующих магнитно-дипольным переходам, практически не меняется. Величина соотношения интенсивности полос люминесценции характеризует влияние поля лиганда на вероятность излучательного перехода электрона в ионах РЗЭ с возбужденных на нижерасположенные уровни [11, 12].

Исследованы закономерности между структурой лиганда и положением триплетного уровня [5]. Среднее время жизни возбужденного состояния ионов РЗЭ в комплексах выше по сравнению с таковыми для аква-ионов.

Значительный вклад в интенсивность СЧП вносит также природа связи металл–лиганд. Увеличение ковалентности связи способствует передаче энергии от триплетного уровня лиганда к иону РЗЭ. Взаимодействие иона РЗЭ в комплексах проявляется в ряде явлений – концентрационном гашении, сенсibilизации люминесценции и ее гашении в присутствии посторонних ионов РЗЭ. Степень концентрационного гашения, причиной которого является взаимодействие частиц одного рода в возбужденном состоянии, увеличивается с повышением концентрации люминесцирующих частиц.

Представляется очевидной важность исследования возможности сенсibilизации люминесценции ионов РЗЭ в комплексах с органическими реагентами [1, 13, 14]. Сенсibilизация люминесценции наблюдается в присутствии элементов, у ионов которых имеется большая разница между энергиями возбужденного и основного состояния и у которых энергия возбужденного состояния выше энергии резонансного уровня рассматриваемого иона. Сенсibilизация люминесценции происходит по обменно-резонансному механизму передачи энергии возбуждения на триплетный уровень с последующей внутримолекулярной обменно-резонансной передачей энергии излучающему редкоземельному иону.

К числу факторов, влияющих на интенсивность люминесценции иона РЗЭ, следует отнести и гашение люминесценции другими ионами лантанида. При исследовании влияния присутствия других РЗЭ на интенсивность люминесцирующих комплексов лантанидов с органическими реагентами [16] получено, что степень гашения люминесценции зависит от рода другого элемента и от его концентрации. Элементы, не имеющие электронов на 4f-оболочке (Y, La) или полностью заполненную 4f-оболочку (Lu), а также высокое расположение уровня первого возбужденного состояния (например, Gd) не оказывают гасящего действия. Остальные лантаниды с числом электронов на 4f-оболочке, равным 1–6 и 8–13, снижают интенсивность люминесценции в большей или меньшей степени. Наиболее сильными ионами-гасителями являются ионы Pr, Nd, Ho, Eu, Tm. Одновременно со снижением интенсивности люминесценции уменьшается и среднее время жизни иона РЗЭ в возбужденном состоянии. Степень гашения люминесценции возрастает с увеличением концентрации присутствия другого РЗЭ. Исследование влияния других ионов РЗЭ на интенсивность люминесцирующих ионов лантанидов в комплексе с органическими реагентами имеет большое значение в аналитической химии.

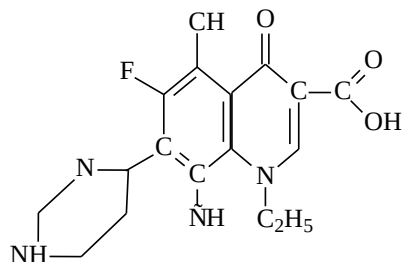
Препараты класса фторхинолонов используют в клинической практике. Хинолоны включают две основные группы препаратов, принципиально различающихся по структуре. Одна группа – нефторированные хинолоны: налидиксовая кислота, пипемидиевая кислота, оксолиниевая кислота, циноксацин и др., которые вследствие достаточно узкого антимикробного спектра и плохих фармакокинетических свойств имели ограниченное применение в клинике.

Обобщенное название «фторхинолоны» получили антимикробные препараты с уникальными свойствами, которые появились после модификации молекулы хинолина путем введения в нее атома фтора.

Люминесцентные свойства тербия, диспрозия и европия в комплексе с налидиксовой кислотой (представителем нефторированных хинолонов) и их использование в анализе для лантанидов описаны в работах [17–19]. В литературе также описано определение хинолонов по их люминесценции с лантанидами [20–26].

Эксперимент

Растворы нолицина (НОЛ) готовили из точной навески 0,0798 г, которую растворяли в этиловом спирте при нагревании в объеме 25 мл.



$C_{16}H_{18}FN_3O_3$ (НОЛ); ММ=319 г/моль
1-этил-6-фтор-1,4-дигидро-4-оксо-7-(1-пиперазинил)-
3-хинолин-карбоновая кислота.

В результате экспериментально проведенных поисков установлено, что тербий дает яркое люминесцентное свечение в растворе ионов Tb в комплексе с нолицином (НОЛ) [27–30].

Выполнено исследование оптических свойств растворов тербия, нолицина и тербия с нолицином в интервале длин волн 500–600 нм (рис. 3).

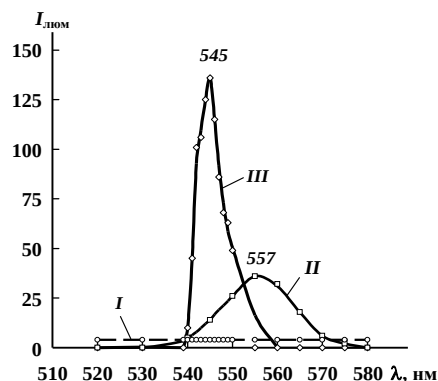


Рис. 3. Зависимости $I_{\text{люм}}$ от длины волны для растворов Tb (I), нолицина (II) и комплекса Tb с НОЛ (III), $C_{\text{Tb}} = C_{\text{НОЛ}} = 1 \text{ мл } 1 \times 10^{-3} \text{ М}$; $\text{pH} = 6,0$; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Как видно из рис. 3, свечение раствора комплекса тербия с нолицином наблюдается в интервале длин волн 530–580 нм с максимумом при $\lambda = 545 \text{ нм}$. Максимальное свечение раствора нолицина наблюдается при $\lambda = 557 \text{ нм}$. Растворы реагента и комплекса Tb с НОЛ максимально поглощают в интервале 270–320 нм. Максимум поглощения в растворе реагента наблюдается при $\lambda = 290 \text{ нм}$, комплекса Tb с НОЛ – при $\lambda = 300 \text{ нм}$.

Состав комплекса Tb с нолицином установлен методами молярных отношений и изомолярных серий равным $\text{Tb}:\text{НОЛ} = 1:1$ (рис. 4). В настоящей работе было изучено влияние различных факторов на интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) Tb в растворе комплекса с нолицином.

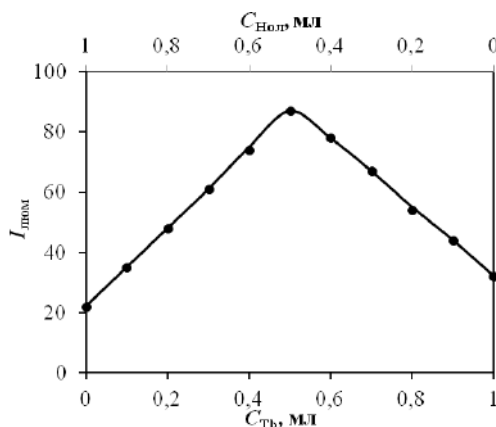


Рис. 4. Определение состава комплекса Tb с НОЛ методом изомолярных серий.
 $C_{\text{Tb}} = C_{\text{НОЛ}} = 1 \times 10^{-3} \text{ М}$, $\lambda = 545 \text{ нм}$, $\text{pH} = 5,9$, $V = 10 \text{ мл}$, $l = 1 \text{ см}$

На рис. 5 представлена зависимость $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Tb с нолицином от pH среды.

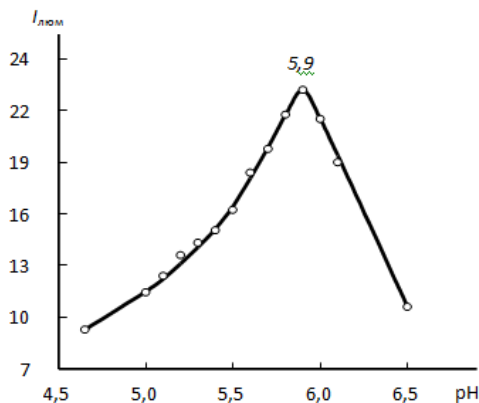


Рис. 5. Зависимость $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Tb с НОЛ от pH среды,
 $C_{\text{Tb}} = C_{\text{НОЛ}} = 1 \text{ мл } 1 \times 10^{-3} \text{ М}$; $\lambda = 545 \text{ нм}$; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Комплексы Tb с нолицином максимально интенсивно образуются в интервале pH = 4,0–7,0 с максимумом при pH = 5,9 через 80 мин после сливания всех реагентов. Затем раствор комплекса устойчив до 6 часов стояния раствора, и при постоянном его облучении УФ-светом наблюдается снижение $I_{\text{люм}}$ (рис. 6).

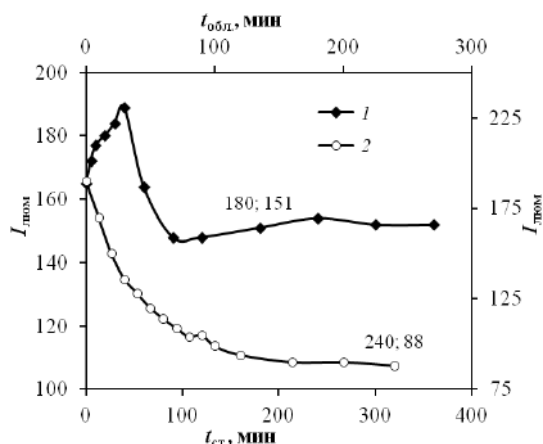


Рис. 6. Зависимость $I_{\text{люм}}$ растворов комплекса Tb с НОЛ от времени созревания $t_{\text{ст}}$ и времени облучения $t_{\text{обл}}$, $C_{\text{Tb}} = C_{\text{НОЛ}} = 1 \text{ мл } 1 \times 10^{-3} \text{ М}$, $\lambda = 545 \text{ нм}$, pH = 5,9, $V = 10 \text{ мл}$, $l = 1 \text{ см}$

Изучено влияние других РЗЭ на $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb с НОЛ. Как видно из рис. 7, все РЗЭ частично снижают $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Tb с НОЛ. Только на фоне La наблюдается увеличение $I_{\text{люм}}$ Tb с НОЛ, на фоне Lu – гашение.

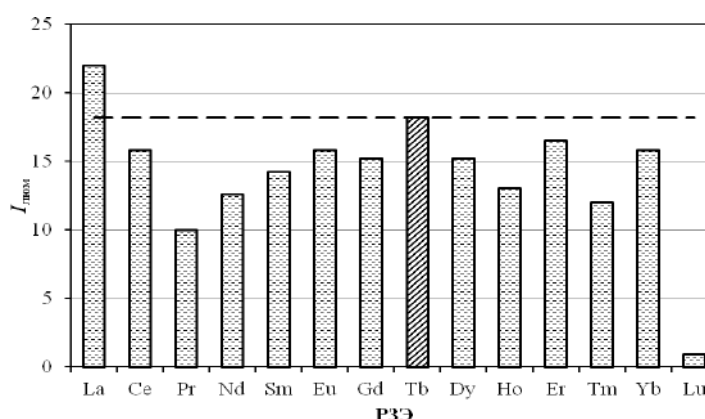


Рис. 7. Зависимость $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Tb с НОЛ от влияния других РЗЭ
 $C_{\text{Tb}} = C_{\text{РЗЭ}} = 1 \text{ мл } 1 \times 10^{-3} \text{ М}$; $C_{\text{НОЛ}} = 2 \text{ мл } 1 \times 10^{-3} \text{ М}$; $\lambda = 545 \text{ нм}$; pH = 5,9; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Результаты исследования влияния d-элементов на $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Tb с НОЛ свидетельствуют о том, что Ga, Ni, Co, Zn, Mo сенсibiliзируют раствор комплекса Tb с НОЛ; Fe, Ti – гасят люминесценцию; W, Pb – также снижают $I_{\text{люм}}$ (рис. 8).

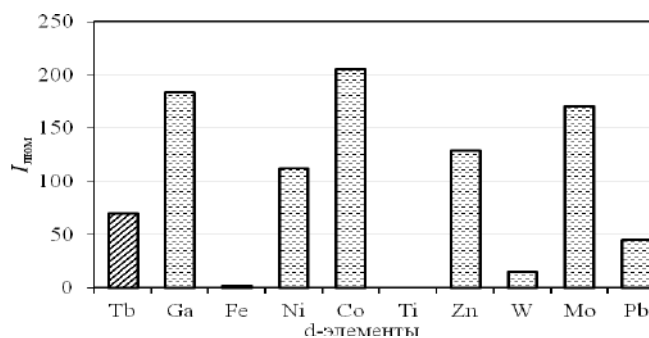


Рис. 8. Влияние d-элементов на $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Tb с НОЛ
 $\lambda = 545 \text{ нм}$; pH = 5,9; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Характер влияния отдельных d-элементов на $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb с НОЛ представлен на рис. 9.

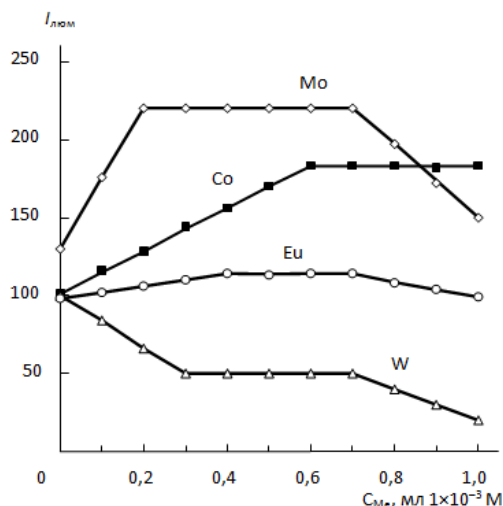


Рис. 9. Зависимости $I_{\text{люм}}$ раствора комплекса Tb с НОЛ от содержания Mo, Co, W и Eu
 $C_{Tb} = 1 \text{ мл } 1 \times 10^{-3} \text{ М}$; $C_{Me} = 1 \times 10^{-3} \text{ М}$; $C_{НОЛ} = 2 \text{ мл } 1 \times 10^{-3} \text{ М}$; $\lambda = 545 \text{ нм}$; $\text{pH} = 5,9$; $V = 10 \text{ мл}$; $l = 1 \text{ см}$

Как видно (рис. 9), такие элементы, как Mo, Co и Eu, первоначально повышают $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb с НОЛ, затем в определенных концентрационных интервалах наблюдается отсутствие влияния этих элементов, далее $I_{\text{люм}}$ комплекса снижается.

В случае W, как гасителя $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb с НОЛ, наблюдается снижение $I_{\text{люм}}$, затем — отсутствие влияния в определенном концентрационном интервале и далее снижение $I_{\text{люм}}$ комплекса Tb с НОЛ.

Выводы

1. В результате выполненных исследований обнаружено существование люминесцентных реакций тербия с представителем фторхинолонов — нолицином (НОЛ).
2. Установлено существование индивидуальных оптимальных условий комплексообразования тербия в люминесцирующих растворах комплексов с нолицином и подобраны оптимальные условия комплексообразования тербия в растворах люминесцирующих комплексов с НОЛ.
3. Изучены концентрационные зависимости влияния f- и d-элементов на интенсивность люминесценции в комплексе Tb с НОЛ.

Библиография

1. Полуэктов Н.С., Кононенко Л.И., Ефрюшина Н.П., Бельтюкова С.В. Спектрофотометрические и люминесцентные методы определения лантаноидов. Киев: Наукова думка, 1989. 255 с.
2. Horrocks W., Dew Ir., Albin M. Lanthanid ion luminescence in coordination chemistry and biochemistry // Progress in Inorganic Chemistry. 1984. N 31. P. 1–93.
3. Lakowich J.R. Principles of fluorescence spectroscopy. New York; London: Plenum Press, 1986. 496 p.
4. Where E.L. Molecular fluorescence, phosphorescence and chemiluminescence's spectrometry // Journal of Analytical Chemistry. 1984. V. 56, N 5. P. 156–173.
5. Sato S., Wada M. Relations between intermolecular energy transfer efficiencies and triplet state energies in rare-earth β -dicetone chelates // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1970. V. 43, N 7. P. 1955–1962.
6. Ермолаев В.А., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б. и др. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. М.: Наука, 1977. 317 с.
7. Бельтюкова С.В., Назаренко Н.А., Полуэктов Н.С. Влияние замораживания на соотношение интенсивностей полос спектров люминесценций иона европия в растворах некоторых его соединений // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258, № 1. С. 127–130.
8. Мешкова С.Б., Кравченко Т.Б., Кононенко Л.И. Люминесценция комплексов тербия и диспрозия при низких температурах // ЖАХ. 1979. Т. 34, № 1. С. 121–125.
9. Ермолаев В.А., Тачин В.С. Влияние растворителя на эффективность переноса энергии между ароматическими молекулами и ионами редких земель // Теоретическая и экспериментальная химия. 1973. Т. 9. С. 547–550.

10. Melby L.R., Rose N.J., Abramson E. Synthesis and fluorescence of some trivalent lanthanide complexes // Journal of the American Chemical Society. 1984. V. 66, N 23. P. 5117–5125.
11. Elbanowski M., Makowska B., Lis S. Influence of pH and concentration of complexing agents of fluorescence of Sm(III), Cd(III), Tb(III) ethylenediaminetetraacetic acid or nitrilotriacetic acid complexes in aqueous solutions // Monatsh chem. 1983. V. 114, N 8/9. P. 185–193.
12. Elbanowski M., Makowska B., Lis S. Fluorescence of lanthanide (III) complexes in aqueous solutions. The influence of pH and solution composition // Monatsh chem. 1985. V. 116, N 8/9. P. 201–211.
13. Brittain H.G. Intermolecular energy transfer between lanthanide complexes in aqueous solution. 4. Stereoselectivity in the transfer from terbium(III) to europium(III) complexes of aspartic acid // Progress in Inorganic Chemistry. 1979. V. 18, N 7. P. 1740–1745.
14. Copeland R.A., Brittain H.G. Intermolecular energy transfer between lanthanide complexes. Study of possible self-association between 1:1 complexes of lanthanide and pyridine 2, 6-dicarboxylic acid // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1981. V. 43, N 10. P. 2499–2501.
15. Spalding L., Brittain H.G. Intermolecular energy transfer between lanthanide complexes. 9. Terbium(III) donor and europium(III) acceptor complexes of amino-polycarboxylic acids // Inorganic Chemistry. 1983. V. 22, N 23. P. 3486–3488.
16. Груздев В.П. К вопросу о роли лиганда в процессах передачи энергии между ионами РЗЭ в растворах // Оптика и спектроскопия. 1980. Т. 49, № 6. С. 1198–1200.
17. Бельтюкова С.В., Кравченко Т.Б., Полуэктов Н.С. Использование налидиксовой кислоты в люминесцентном анализе // Докл. АН СССР. Сер. Б. 1983. № 12. С. 29–32.
18. Бельтюкова С.В., Полуэктов Н.С., Грицай Т.Л. Люминесцентное определение тербия и дисцирозия в оксидах лантанидов и иттрия // Заводская лаборатория. 1984. № 12. С. 25–26.
19. Бельтюкова С.В., Егорова А.В., Теслюк О.И. Сенсибилизация флуоресценции европия и тербия налидиксовой кислотой и ее производными // ЖАХ. 2000. Т. 55, № 7. С. 760–763.
20. Zhang T.L., Zhao H.C., Jin L.P. Photochemical fluorescence enhancement of the terbium-lomefloxacin complex and its application // Talanta. 1999. V. 47. P. 77.
21. You F., Zhao H.C. Sensitized fluorescence of terbium-enoxacin complexes // Analytical Communication. 1999. V. 36. P. 231.
22. Okana J.A., Callejon M., Barragan F.J. Terbium-sensitized luminescence determination of levofloxacin in tablets and human urine and serum // The Analyst. 2000. V. 125. P. 1851–1852.
23. Падейская Е.Н., Яковлев В.П. Фторхинолоны. М.: Биоинформ, 1995. 220 с.
24. Яковлев С.В. Место фторхинолонов в лечении бактериальных инфекций // Русский медицинский журнал. 2000. Т. 11, № 8. С. 434–437.
25. Машковский М.Д. Лекарственные средства (пособие для врачей). Ч. II. М.: Медицина, 1993. 685 с. С. 349–355.
26. Харкевич Д.А. Фармакология: учебник для вузов. М.: ГЕОТАР-Медиа, 2006. С. 515–611.
27. Татрокова (Эльчепарова) С.А. Нолицин – новый люминесцентный реагент на тербий // Сборник научных трудов молодых ученых. Нальчик, 2006. С. 321–322.
28. Алакаева Л.А., Татрокова (Эльчепарова) С.А., Канцалиев Т.Р. Флуориметрические методы определения тербия и европия в комплексе с нолицином // Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России». Краснодар, 2007. С. 118.
29. Алакаева Л.А., Эльчепарова С.А. Определение тербия с помощью сенсибилизированной люминесценции в лекарственных препаратах // Тезисы докладов 18 Менделеевского Съезда по общей и прикладной химии. М., 2007. С. 1673.
30. Алакаева Л.А., Эльчепарова С.А., Канцалиев Т.Р. Сорбционно-люминесцентные методы определения тербия // II Международный форум «Аналитика и аналитики». Т. 1. Воронеж, 2008. С. 73.

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 подписей подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

Ответственный секретарь редакции – **Долбин Игорь Викторович**.

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

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 000000000000000000130

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

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

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ XII, № 2, 2022

Редактор *Л.М. Хакулова*
Компьютерная верстка *Н.И. Золотаревой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 24.06.2022. Формат 60x84 ¹/₈.
10,69 усл.п.л. 10,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 30.06.2022.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 358

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