Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук

ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

МАТЕРИАЛЫ

XIV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ (16–20 сентября 2019 г., Агой, Россия)

Москва МЦАИ РАН **2019**

Редакционная коллегия: Ю.Г. Паршиков, В.Г. Бутенко, Н.В. Прудников

Технологии и материалы для экстремальных условий: материалы XIV Всероссийской научной конференции, 16–20 сентября 2019 г., Агой / Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук; под общей редакцией акад. Б.Ф. Мясоедова – М.: МЦАИ РАН, 2019. – 348 с. – ISBN 978-5-4465-2435-8

В издании представлены материалы XIV Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий», содержащие результаты теоретических и экспериментальных исследований по следующим перспективным направлениям:

- Разработка различных композиционных материалов нового поколения для эксплуатации в экстремальных условиях.
- Создание нового поколения гибридных источников электрической энергии с заданными характеристиками для эксплуатации в Арктике и других экстремальных условиях.
- Создание новых материалов с реверсивным динамическим изменением окраски в оптическом диапазоне, а также светочувствительных регистрирующих сред для информационных технологий и устройств оптической памяти.
- Инновашионные технологии изготовления материалов с управляемой совокупностью электрофизических и механических параметров И создание на ИХ основе высокоточных микромеханических устройств лля навигации, систем автоматического контроля, управления и наведения.

Сборник материалов конференции предназначен для научных работников и специалистов в области создания технологий и специальных материалов для экстремальных условий.

Утверждено к печати Программным комитетом конференции Конференция проводится при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 19-03-20083)

ISBN 978-5-4465-2435-8

© МЦАИ РАН

СОДЕРЖАНИЕ

	I. Композитные полимерные материалы	Стр.
1	<i>А.В. Саморядов, Е.В. Калугина, В.В. Битт</i> Ударопрочные композиции стеклонаполненных полифениленсульфидов	8
2	<i>И.Д. Симонов-Емельянов</i> Теория решеток и обобщенные параметры структур полимерных дисперсно-наполненных композитов разных составов и свойств	15
3	Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Кущ Разработка нового поколения фторполимерных композиционных материалов для использования в арктической зоне с применением радиационно- химической технологии получения теломеров и привитых полимеров тетрафторэтилена	20
4	В.Б. Иванов, Е.В. Калугина, А.В. Саморядов Фото- и термодеструкция ударопрочного полифениленсульфида: общие закономерности и особенности	30
5	В.Б. Иванов, В.В. Битт, Е.В. Калугина, Е.В. Солина и др. Кинетика фото- и термодеструкции стеклонаполненного полифениленсульфида	39
6	<i>Е.Е. Старчак, С.С. Гостев, К.Е. Менчева, Т.М. Ушакова и др.</i> Синтез, структура и свойства полимер-полимерных композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена	48
7	<i>О.Н. Карандаева, Е.В. Денькова, А.В. Шевченко</i> Электронно- микроскопическое исследование образцов защитных волокон, окрашенных методом крейзинга	55
8	<i>М.А. Кондратова, Г.Н. Журавлева, А.П. Кондратов</i> Электропроводящие композитные материалы на нетканой волокнистой основе	70
9	В.М. Гуреньков, В.О. Горшков, В.П. Чеботарев и др. Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетона отечественного и зарубежного производства	76
10	<i>М.А. Савельев, Ф.А. Доронин, А.Г. Евдокимов и др.</i> Модификация газофазным фторированием полимеров и изделий на их основе: структура, свойства, области применения	86
11	Ф.А. Доронин, М.А. Савельев, А.Г. Евдокимов и др. Особенности аддитивного производства планарных и объемных изделий, применимых в экстремальных условиях	90
12	С.А. Белкин, В.В. Битт, В.И. Скребнев, Е.В. Калугина и др. Композиционные полимерные материалы в технологических	0.5
	промышленных трубопроводах и кабелезащите	95

II. Резервные и постоянной готовности гибридные источники электрической энергии

13	В.В. Жданов, С.С. Беляев, Ю.М. Коштял, А.М. Румянцев и др. Перспективы создания высокомощных гибридных источников тока постоянной готовности на базе электрических двойнослойных конденсаторов и литий-ионных аккумуляторов	105
14	В.А. Степанов, В.П. Лебедев, Ю.Г. Паршиков и др. Макеты источников тока на основе асимметричных суперконденсаторов с β-активными электродами.	110
15	В.А. Степанов, В.А. Чернов Динамическая неустойчивость в суперконденсаторах после нейтронного облучения	115
16	<i>А.М. Михайлова, Н.В. Архипова, Н.Н. Ковынева</i> Электроактивные халькогениды с суперионной проводимостью	120
17	А.М. Михайлова, Е.В. Колоколова, Е.Д. Михайлов, В.П. Еремин Суперконденсаторы с твердым полимерным электролитом	127
18	<i>А.М. Михайлова, В.В. Ефанова</i> Поведение супрамолекулярных систем на межфазных границах	134
19	<i>А.Д. Свирида, Н.Х. Петров, И.В. Крюков, Д.А. Иванов и др.</i> Влияние концентрации электролита на фотофизические и электрохимические свойства супрамолекулярных комплексов кукурбитурилов	138
20	А.М. Михайлова, Н.Н. Ковынева, В.В. Ефанова, Е.А. Леонова Твердофазные химические источники тока с натриевым анодом	148
	III. Прикладная фотоника	
21	В.А. Барачевский, А.П. Ярмола Энергохромные материалы для светозащитных оптических устройств	154
22	<i>В.П. Грачев, В.А. Барачевский, С.М. Алдошин</i> Полимерные фотохромные материалы и их применение в светомодулирующих устройствах	164
23	<i>А.В. Щегольков, Е.Н. Туголуков, А.В. Щегольков</i> Электрохромные пленки оксида вольфрама (VI), модифицированные графеновыми материалами	172
24	В.А. Барачевский, О.В. Венидиктова, Т.М. Валова и др. Фотохромные наночастицы на основе диоксида кремния для наноструктурированных материалов с динамическим изменением окраски.	178
25	В.А. Барачевский, А.О. Айт, А.М. Горелик, Р.Б. Васильев и др. Фотохромные квантовые точки для наноструктурированных модуляторов света	183

26	<i>Т.М. Валова, В.А. Барачевский, А.И. Шиенок, Н.Л. Зайченко</i> Спектральное проявление комплексообразования молекул фотохромных спирооксазинов с катионами металлов	187
27	А.О. Айт, В.А. Барачевский Импульсный нелинейный фотохромный модулятор	192
28	Г.Е. Адамов, Н.О. Порошин, Е.В. Зиновьев, П.С. Шмелин и др. Исследование изменений концентрации интермедиатов бактериородопсина в присутствии наночастиц силиката серебра	198
29	А.Ф. Смык, А.Л. Щеголькова, С.Г. Туровский, А.А. Кирьянов Комплексы европия со смешанными лигандами в UV- отверждаемых связующих в экстремальных условиях	207
30	А.В. Горбась, Н.А. Конькова, В.В. Кузьмин и др. Способ маркировки электронных компонентов с использованием пространственно- распределенных микрочастиц стимулируемых инфракрасных люминофоров	214
31	К.С. Левченко, К.А. Чудов, Г.Е. Адамов, Н.О. Порошин и др. Особенности синтеза производных бензоциклобутена для создания материалов с улучшенными диэлектрическими характеристиками	218
	IV. Технологии и материалы для микросистемной техники	
32	Н.В. Прудников, Е.А. Леонова, В.В. Кузнецов и др. Элементная база микросистемной техники	228
33	<i>Н.В. Прудников, Е.А. Леонова, В.В. Кузнецов и др.</i> Лазерные технологии для микросистемной техники	234
34	А.Н. Юрасов, М.М. Яшин, Е.А. Ганьшина, Д.В. Семенова Магнитооптические эффекты в тонких пленках нанокомпозитов	243
35	Г.А. Аватинян, Е.О. Баранов, В.Г. Бутенко и др. Перспективы использования пневматических систем при проектировании отечественных тренажеров для реабилитационных центров в рамках программ импортозамещения	248
36	Е.В. Баранова, Л.Н. Лисиенкова, А.П. Кондратов Разработка методов исследования и прогнозирования свойств гибких элементов печатной электроники	253
37	И.Н. Абросимов, В.В. Кузнецов, О.Н. Осинцев, Н.И. Абросимов Преобразование поляризационных и частотно-временных параметров акустооптических элементов с линейной и цилиндрической симметриями пространственных распределений	260
38	Г.Я. Павловец, В.Ю. Мелешко, А.В. Зикеев и др. Пути снижения пожаро- и взрывоопасности высокотоксичных компонентов энергоёмких композиций	266

39	<i>И.В. Суровцева</i> Технологии приема, обработки и распределения геофизической информации	272
40	Ф.Н. Бузылев, Д.Д. Мухин, С.Н. Щербакова Фильтрация цифровых изображений на основе элементов нечеткой логики	281
41	Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова, И.Н. Абросимов и др. Выбор оптимального метода дефаззификации в процессе цифровой обработки изображения с использованием аппарата нечеткой логики	285
42	В.Н. Бодров, С.Е. Панков, Б.Ю. Паршиков, Н.В. Прудников Панорамная оптико-электронная система кругового и купольного обзора	289
43	<i>И.Л. Борисенков</i> Фундаментальные и поисковые исследования – основа создания научно-технического задела для перспективного вооружения.	297
44	<i>Е.В. Харанжевский, В.П. Лебедев, А.В. Степанов</i> Высокоскоростное затвердевание карбида бора на поверхности циркониевых сплавов и сталей	301
45	<i>А.Ю. Малыхин, А.А. Нестеров, А.Е. Панич</i> Особенности механических характеристик сегнетожесткого материала ПКП-35 при использовании в условиях силового ультразвука	306
46	Д.Н. Чигрин, Г.В. Куликов, И.В. Суровцева, С.Н. Замуруев Анализ помехоустойчивости в технологии беспроводной передачи и приёма дискретных сигналов	314
47	А.В. Кретушев Динамическая рефрактометрия живых клеток на основе метода когерентной фазовой микроскопии	321
48	А.В. Кретушев, О.Ю. Лисина, И.В. Кузьмина и др. Применение метода когерентной фазовой микроскопии в клеточной биологии.	326
49	П.Б. Басков, Г.В. Маричев, В.В. Сахаров, В.А. Степанов Гибридные камеры для детектирования нейтронных полей	332
50	Б.Ю. Паршиков Пассивные средства идентификации объектов по	552
51	спектру собственного излучения <i>М.А. Мараховский, А.Е. Панич, В.А. Мараховский</i> Влияние технологии спекания на свойства сегнетожесткой керамики	337
	системы ЦТС	343

I. Композитные полимерные материалы

УДАРОПРОЧНЫЕ КОМПОЗИЦИИ СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

А.В. Саморядов^{1,3}, Е.В. Калугина², В.В. Битт²

 ¹ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия
 ²Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14, 119530, Москва, Россия
 ³Общество с ограниченной ответственностью «Терморан», пр. 50 лет Октября, д.21А, 142180, г. Подольск, Московская обл., Россия

В ранее представленных работах [1-2] были приведены результаты по разработке высокопрочного стеклонаполненного исследований полифениленсульфида (ПФС) и исследованиям его прочностных, термических электротеплофизических характеристик, И предназначенного изготовления деталей аэрокосмической, для специальной и др. видов техники.

В последние время производителями композиционных материалов на основе ПФС проявляется повышенный интерес к разработке обладающих повышенной материалов, ударной вязкостью, что обусловлено потребностью в изготовлении деталей техники, воспринимающих в процессе эксплуатации ударные нагрузки (кулачки, шестерни, корпусные детали и т.д.).

Анализ научно-технической и патентной информации показывает, что улучшение ударопрочности композиций ПФС достигается за счет введения в их состав реакционноспособных добавок, часто называемых модификаторами ударной вязкости, среди которых:

- эластомеры, в основном, силиконовые или полидиметилсилоксановые каучуки, в т.ч. содержащие реакционноспособные группы [3–4];

- реакционноспособные олигомерные (бис-малеимиды, эпоксисиланы, эпоксидные смолы и т.д.) или полимерные добавки, в основном, сополимеры олефинов самого различного строения, наибольшее распространение среди которых получили сополимеры этилена с глицидилметакрилатом [5–6].

В данном докладе представлены результаты исследований по разработке стеклонаполненных материалов на основе ПФС, характеризующихся повышенной ударной вязкостью и высоким уровнем прочностных и эксплуатационных свойств.

Для проведения исследований использовали полифениленсульфид линейного строения с показателем текучести расплава (ПТР) 100–300 г/10 мин. (при 320 °C и нагрузке 5 кг). Характеристики и марки использованных стекловолокон, термостабилизаторов и др. добавок приведены в

работах [1–2]. В качестве модификатора ударной вязкости использовали сополимер этилена с глицидилметакрилатом ФП-1 [7].

Компаундирование ПФС с добавками проводили на лабораторном двухшнековом экструдере Process 11 (ф. Thermo, Германия) при температуре по зонам экструдера: 210, 295, 305, 310, 315, 320, 320 °C, на головке — 320 °C.

Показатель текучести расплава измеряли по ГОСТ 11645 при 290 °С, 5 кг·с на приборе MFI-9 Davenport (ф. Lloyd Instruments, США).

Стеклонаполнение модифицированного сополимером этилена ФП-1 (содержание 20 мас.%) ПФС [7], как видно из данных таблицы 1, приводит с увеличением содержания стекловолокна, к росту прочностных характеристик композиций за исключением относительного удлинения при разрыве и температуры изгиба при нагрузке 1,8 МПа.

Следует отметить, что у всех стеклонаполненных композиций показатель ударной вязкости, в отличие от остальных показателей свойств, практически не зависит от содержания стекловолокна, имеет высокие значения, а по показателю ударной вязкости с надрезом в 1,5 раза превосходит (таблица 1) известные стеклонаполненные свидетельствует полифениленсульфиды [8–9], что высокой 0 эффективности данного сополимера как модификатора ударной вязкости ПФС.

Содержа- ние СТВ, мас.%	Проч- ность при раз- рыве, МПа	Модуль упругости при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %	Ударная в кДж/ с надрезом	язкость, ^{′м²} без надреза	Тепло- стойкость при 1,8 МПа, °C
10	76	3961	4,7	16	55	103,8
20	106	6278	4,0	16	48	161,7
30	134	9201	3,7	17	48	222,6
40	144	11467	3,5	17	46	254,6

Таблица 1 — Зависимость свойств модифицированного ПФС от содержания стекловолокна

Вместе с тем, следует констатировать, что композиции на основе модифицированного ПФС (таблица 1) уступают конструкционным маркам стеклонаполненных композиций ПФС не только по уровню прочностных свойств, но и по теплостойкости при изгибе [8–9]. Другим недостатком указанных композиций является существенное снижение ПТР, что создает сложности при изготовлении литьем под давлением тонкостенных деталей.

Проведенные ранее исследования [7] показали, что с увеличением содержания модификатора ФП-1 на ДСК-термограммах отмечено снижение энтальпии плавления и сдвиг пика плавления кристаллической

фазы в область более низких температур, что свидетельствует о снижении степени кристалличности ПФС: введение 20 мас.% сополимера ФП-1 снижает степень кристалличности ПФС с 62 до 37%. Таким образом, снижение теплостойкости при изгибе и текучести композиций ПФС обусловлено взаимодействием основного полимера с модификатором, приводящим к повышению молекулярной массы и аморфизации ПФС.

Уменьшение количественного содержания сополимера этилена ФП-1 в стеклонаполненном полифениленсульфиде до 3-5 мас.% положительно сказалось не только на физико-механических, но и теплофизических характеристиках материала (таблица 2).

Таблица 2 — Свойства модифицированных стеклонаполненных композиций ПФС

Наименование показателя,	Метод	Метод Содержа сополимера ФІ			кание 2П-1, мас.%	
единица измерения	испытаний	3,0	4,0	5,0	20,0	
Плотность, г/см ³	ГОСТ 15139	1,62	1,60	1,61	1,53	
Модуль упругости при разрыве, МПа	ГОСТ 9550	15640	14496	13700	11467	
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	196	186	180	144	
Модуль упругости при изгибе, МПа	ГОСТ 4648	13540	12621	10860		
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	ГОСТ 4648	289	278	232	_	
Ударная вязкость, б/н, кДж/м ²	ГОСТ 4647	62	63	71	46	
Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	ГОСТ 12021	≥265	≥265	≥265	254,6	
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	ГОСТ 6433.2	6·10 ¹⁶	3·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	ГОСТ 6433.2	8·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	3·10 ¹⁶	4·10 ¹⁶	
Электрическая прочность, кВ/мм	ГОСТ 6433.3	34	36	30	28	
Показатель текучести расплава (320°С, 5 кг·с), г/10 мин.	ГОСТ 11645	38	30	13	0,8*	

* — при температуре 310 °С

Введение в состав стеклонаполненного полифениленсульфида реакционноспособного сополимера этилена с глицидилметакрилатом ФП-1 в небольших количествах обеспечивает материалу повышение

показателя ударной вязкости до 20% при практическом сохранении высокого уровня всех остальных показателей свойств, что особенно важно для применения модифицированных ВТПМ в изготовлении корпусных деталей различной техники, воспринимающих повышенные механические нагрузки.

Приведенные выше результаты исследований использованы при разработке рецептур и освоении производства стеклонаполненных полифениленсульфидов марок ТЕРМОРАН ПФС СВ-40 и ТЕРМОРАН ПФС СВ-40УП, свойства опытно-промышленных партий которых приведены в таблице 3.

NC.	Наименование	Mana	Марка м	атериала				
JN <u>o</u>	показателя, единица	Метод	TEPMOPAH	TEPMOPAH				
11/11	измерения	испытании	ПФС СВ-40	ПФС СВ-40УП				
1	2	3	4	5				
Физико-механические характеристики								
1	Прочность при разрыве,	ГОСТ	205	186				
1	МПа	11262	205	100				
2	Модуль упругости при	ГОСТ	15960	14500				
	растяжении, МПа	9550	10,000	11000				
2	Изгибающее напряжение	ГОСТ	201	250				
3	при максимальной	4648	291	278				
	нагрузке, МПа	ГОСТ						
4	Модуль упругости при	1001	14100	12620				
		4048						
	Ударная вязкость по Шарци образия без	ГОСТ						
5	налпеза (23° С) в ребро	4647	53,0	63,0				
	кЛж/м ²	1017						
6	H (3	ГОСТ	1.65	1.60				
6	Плотность, г/см ³	15139	1,65	1,60				
7	Водопоглощение	ГОСТ	0.02	0.02				
/	за 24 часа, %	4650	0,02	0,02				
	Электрофиз	ические харак	стеристики					
	Удельное объемное	ГОСТ	$6 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{16}$				
8	электрическое	6433.2						
	сопротивление, Ом см							
	Удельное поверхностное	ГОСТ	16	16				
9	электрическое	6433.2	$4 \cdot 10^{10}$	1010				
	сопротивление, Ом	5.55.5						
10	Электрическая	ГОСТ	28	32				
	прочность, кВ/мм,	6433.3						
1.1	Тангенс угла	ГОСТ	0.0024	0.000				
11	диэлектрических потерь	22372	0,0024	0,0026				
	при частоте 10°1 ц							

Таблица 3 — Свойства стеклонаполненных полифениленсульфидов

1	2	3	4	5
12	Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 ⁶ Гц	ГОСТ 22372	4,0	3,9
	Теплофизи	геристики		
13	Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	ГОСТ 12021	271	265
14	Коэффициент линейного теплового расширения, град ⁻¹	ГОСТ 32618.2	14·10 ⁻⁶	15.10-6
15	Теплопроводность, Вт/м·К	ISO 2207-2	0,36	0,35
16	Стойкость к горению (категория)	ГОСТ 28157	ПВ-0	ПВ-0
17	Стойкость к воздействию нагретой проволоки	ГОСТ 27483	960	960
	Технологи	ческие характ	серистики	
18	Показатель текучести расплава (320 °C, 5 кг·с), г/10 мин.	ГОСТ 11645	48	30
19	Термостабильность (320 °C, 5 кг·с), мин, не менее	ГОСТ 11645	24	22
20	Технологическая усадка, %	ГОСТ 18616	0,37	0,38

Снижение показателя текучести расплава ударопрочной марки материала (таблица 3) не является существенным: как видно из данных таблицы 4, материалы марки ТЕРМОРАН имеют хорошую текучесть и высокую термостабильность расплава, что обеспечивает их стабильную переработку литьем под давлением.

Таблица 4 — Показатели текучести и термостабильности расплава стеклонаполненных полифениленсульфидов

Марка материала	Температура испытаний,	Время выдержки, мин	ПТР	Термостабильность расплава, мин
	310 °C	5	63	
TEPMOPAH	310 °C	20	63	≥ 40
ПФС СБ-40	310 °C	40	67	
	310 °C	5	37	
$\Pi \Phi C CB-40V\Pi$	310 °C	20	37	\geq 40
114C CD-40511	310 °C	40	38	

Как следует из реологических исследований методом капиллярной вискозиметрии на приборе Smart Rheo 5000 SR50 фирмы Ceast-Instron

зависимость вязкости расплава стеклонаполненных полифениленсульфидов обеих марок от скорости сдвига в области температур переработки имеет одинаковые закономерности: вязкость расплава заметно снижается с повышением скорости сдвига и слабо зависит от температуры (на рисунке 1 приведены данные для марки ТЕРМОРАН ПФС СВ-40), из чего следует, что более значимое влияние на текучесть материала оказывают напряжения, воздействующие на расплав.



Рисунок 1 — Зависимость вязкости расплава материала от скорости сдвига при температуре 310 °С (оранжевая линия) и 330 °С (синяя линия)

Следовательно, в условиях переработки текучесть расплава данных материалов эффективнее регулировать скоростью сдвига, реализуемой на термопластавтоматах через скорость впрыска расплава в прессформу, а не температурой переработки.

Таким образом, в результате проведенных работ исследовано влияние на комплекс свойств стеклонаполненных полифениленсульфидов сополимера этилена с глицифилметакрилатом и установлено, что его введение в количестве 3-5 мас.% обеспечивает повышение ударной вязкости до 20 % при сохранении высокого уровня характеристик немодифицированных стеклонаполненных материалов.

Список использованных источников

1. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В, Битт В.В., Приказщиков А.В. Исследование композиционных материалов на основе полифениленсульфида // «Технологии и материалы для экстремальных условий». Материалы 11-ой Всероссийской конференции. г. Москва, 8–13 ноября 2016 г.». М.: МЦАИ РАН, 2016. — С. 4–9.

2. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В., Леонова Е.А. Полимерные композиционные материалы на основе полифенилен-

сульфида для изделий электронной компонентной базы // «Технологии и материалы для экстремальных условий». Материалы 12-ой Всероссийской конференции. г. Москва, 11–15 сентября 2017 г.». — М.: МЦАИ РАН, 2017. — С. 100–09.

3. Патент EP 1290098, кл.C08J5/00, C08K3/00, C08L81/02. Composite shaped part containing polyarylene sulfide and silicon rubber // Ticona GMBH (DE). - ЗаявкаDE2000125257, заявл.22.05. 2000, опубл. 12.03.2003.

4. Патент EP 1660583, кл. B32B1/02, 08L23/08, C08L81/02. Polyarylenesulphide composition and application // Chevron Phillips Chemical Co. (US). - Заявка US20030496097P, заявл. 18.08. 2003, опубл. 31.05.2006.

5. Патент США № 9074096, кл. C08L81/04, C08K5/20, C08L81/02, C08L23/02. Polyphenylene sulfide resin composition and molding comprising same / Toray Industries Inc. (JP), Заявка № РСТ/JP2012/004045, заявл. 22.07.2012 г., опубл. 07.07.2015 г.

6. Патент США № 9718225, кл. В32В27/32, В27N3/18, В29С45/0005. Heat resistant toughened thermoplastic composition for injection molding/ Ticona LLC (US). Заявка № 14/467374, заявл. 25.08.2014 г., опубл. 01.08.2017г.

7. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Саморядов А.В., Приказщиков А.В., Калугина Е.В. Влияние модифицирующих добавок на свойства полифениленсульфида // Полимерные трубы. — 2017. — № 1 (55) Апрель. — С. 52–59.

8. FORTRON. Polyphenylensulfide (PPS). Ticona GmbH. - Frankfurt am Main. — 2001. — 54 p.

9. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / Сайт: www.barvinsky.ru

ТЕОРИЯ РЕШЕТОК И ОБОБЩЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СТРУКТУР ПОЛИМЕРНЫХ ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ РАЗНЫХ СОСТАВОВ И СВОЙСТВ

И.Д. Симонов-Емельянов

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

При введении в полимерные матрицы дисперсных наполнителей формируется дисперсно-наполненная структура полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) [1], которая определяет их комплекс свойств.

Построение структур монолитных дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов можно рассматривать, с одной стороны, с позиции распределения гетерогенности, дисперсной фазы (наполнитель), ее упаковки, основных положений теории решеток и перколяции, которые описываются моделью Шкловского - Де Жена [2, 3]. С другой стороны — монолитность гетерогенной гетерофазной системе обеспечивает непрерывная полимерная фаза-матрица (связующее) и в этом случае следует использовать модельные представления о ее построении в структуре ДНПКМ, описываемые в терминах обобщенных параметров [4].

Топология дисперсной структуры, согласно модели Шкловского - Де Жена, а, следовательно, структура ДНПКМ, определяется значением параметра — координационного числа (Z) и плотности упаковки (k_{yn}) дисперсной фазы. Установлено, что при содержании дисперсной фазы менее 0,076 об. д. (Z<1 и k_{yn} <0,076) отсутствует топологическая связанность дисперсных частиц в полимерной матрице и решетка не образуется, а носит гипотетический характер (**ГР**).

С увеличением содержания дисперсной фазы в объеме полимерной матрицы создаются условия для формирования структуры бесконечного кластера (БК) из взаимодействующих дисперсных частиц. Доказано, что условие начала протекания (образование бесконечного кластера) по касающимся сферам наблюдается при $\phi_{\rm H1} \approx 0.16 \pm 0.01$ об. д., где $\phi_{\rm H1}$ – критическое содержание сфер для условия протекания.

Структурный переход дисперсной системы от **БК** к тетраэдрической решетке (**ТР**) происходит в переходной области (**ПО**) при изменении параметра Z от 2 до 3 и k_{уп} от 0,16 до 0,255.

Первая пространственная тетраэдрическая решетка (**TP**) формируется в ДНПКМ при Z = 3 и $k_{y\pi}$ = 0,255 и реализуется при разном содержании дисперсной фазы ($\phi_{\rm H}$) в зависимости от значения параметра $\phi_{\rm m}$ (максимальная доля наполнителя в ДНПКМ). Тетраэдрическая

структура дисперсной системы характеризуется координационным числом Z равным 3, 4 и 5, а плотностью упаковки kyn — 0,255, 0,34 и 0,43.

Показано, что протекание по перекрывающимся сферам с учетом образования полимерной прослойки между дисперсными частицами в дисперсной системе наступает при $\phi_{\rm H2} \approx 0.34 \pm 0.01$ об. д.

Таким образом, в ДНПКМ при образовании полимерной прослойки между частицами (протекание по перекрывающимся сферам) в отличие от касающихся сфер, критическое содержание дисперсной фазы для образования бесконечного кластера возрастает практически в ~2 раза (с 0,16 до 0,34 об. д.).

Структурный переход дисперсной системы от **ТР** к кубической решетке (**КР**) происходит в переходной области (**ПО**) при изменении параметра Z от 5 до 6 и k_{yn} от 0,43 до 0,52. Кубическая решетка дисперсной системы (простая, гранецентрированная, объемно-центрированная) характеризуется Z = 6, 7 и 8, а упаковкой частиц k_{yn} = 0,52, 0,637 и 0,68. Следует отметить, что при получении ДНПКМ, как показано в работе [4], максимально можно достичь Z = 8 и k_{yn} = 0,68.

Зависимость $k_{y\pi} = f(Z)$ для дисперсных систем с разными типами решеток – **ГР, БК, ТР** и **КР** представляет собой линейную функцию: $k_{y\pi,i} = 0.085 \ Z_{1-8}$.

Модель ДНПКМ с позиций построения полимерной матрицы и ее описание в терминах обобщенных параметров представлена в работе [4]. Полимерную матрицу (φ_{n}) можно представить в виде трех составляющих (Θ , В и М), выполняющих различную функциональную роль при формировании структуры ДНПКМ:

$$\varphi_{\Pi} = \Theta + B + M, \tag{1}$$

где Θ — доля полимерной фазы-матрицы для формирования прослойки между частицами наполнителя; В – доля полимерной фазы-матрицы для заполнения объема между частицами; М-доля полимерной фазы-матрицы в граничных слоях с толщиной (δ).

Обобщенные параметры структуры Θ , В и М можно рассчитать по формулам [10]:

$$\Theta = (\phi_{\rm m} - f^3 \phi_{\rm H}) / \phi_{\rm H} \tag{1}$$

$$\mathbf{B} = \left[\left(1 - \varphi_{\mathrm{m}} \right) / \varphi_{\mathrm{m}} \right] / f^{3} \varphi_{\mathrm{H}}$$
⁽²⁾

$$.M = (f^{3}\phi_{H} - 1)\phi_{H}.$$
(3)

где $f^3 = (1 + 2\delta/d)$ — коэффициент, учитывающий отношение толщины граничного слоя (δ , мкм) к диаметру (d) дисперсной частицы.

Новый подход к вопросам структурообразования ДНПКМ заключается в совместном рассмотрении основных положений теории решеток, упаковок, перколяции и модельных представлений о монолитной гетерогенной структуре и построении в ней полимерной

фазы-матрицы, которая описывается в терминах обобщенных параметров (Θ , B и M).

Впервые нами установлена корреляционная зависимость между обобщенным параметром Θ структуры ДНПКМ и фундаментальными параметрами Z и k_{уп} для различных типов решеток — **ГР**, **БК**, **ТР и КР** (рисунок 1).



Рисунок 1 — Зависимость обобщенного параметра Θ от координационного числа Z (а) и плотности упаковки k_{уп} (б) для ДНПКМ

По параметрам решеток Z, k_{yn} и установленным характерным значениям обобщенного параметра Θ (рисунок 1) была проведена классификация всех дисперсно-наполненных систем по структурному принципу: - **PC** — *разбавленные системы* — $Z \le 1$; $k_{yn} \le 0,076$ и $1,0 \ge \Theta \ge 0,9006$. д. (*гипотетическая решетка* — ΓP); - **HHC** — *низко-наполненные системы* – $1 \le Z \le 2$; $0,076 \le k_{yn} \le 0,16$ и $0,90 \ge \Theta \ge 0,7506$. д. (*бесконечный кластер* — *БК*); - **СНС** — *средне-наполненные системы* – $3 \le Z \le 5$; $0,255 \le k_{yn} \le 0,43$ и $0,60 \ge \Theta \ge 0,30$ об. д. (*тетраздрическая решетка* — TP); - **СНС**-1 (*до предела текучести*) — 3 < Z < 4; $0,255 < k_{yn} < 0,34$ и $0,60 > \Theta > 0,45$ об. д. ; - **СНС**-2 (*с пределом текучести*) – $4 \le Z \le 5$; $0,34 \le k_{yn} \le 0,43$ и $0,45 \ge \Theta \ge 0,30$ об. д. ;- **BHC** — *высоконаполненные системы* — $6 \le Z \le 7$ -8; $0,52 \le k_{yn} \le 0,64$ -0,68 и $0,20 \ge \Theta \ge 0,0$ об д. (*кубическая решетка* — *КР*); - **СВНС** — *сверх высоконаполненные системы* — $\Theta < 0,0$ об. д. (*кубическая решетка* — *КР*).

Таким образом, удается связать параметры решеток с обобщенными параметрами ДНПКМ и представить классификацию по структурному принципу, в которой типы решеток связаны с построением дисперсных систем: $\Gamma P \rightarrow PC$; БК \rightarrow HHC, $TP \rightarrow$ CHC и КР \rightarrow BHC.

Для расчета составов ДНПКМ с заданной структурой решетки, координационным числом, плотностью упаковки И обобщенным параметром учетом вида дисперсной Θ с системы, согласно классификации, необходимо для каждого конкретного наполнителя

определить экспериментально значение максимальной упаковки (максимальное содержание) — ϕ_m об. д. (по насыпной плотности, по кривой уплотнения, по трем концентрациям) [5] и определить содержание дисперсной фазы наполнителя ($\phi_{\rm H}$) из формулы (1), задавая требуемое значение обобщенного параметра Θ .

Разработан алгоритм расчета составов ДНПКМ с различными типами решеток и дисперсных структур с заданными свойствами.

Ниже приведены расчетные данные по составам ДНПКМ и зависимости содержания наполнителя (ϕ_{H}) от обобщенного параметра Θ , координационного числа решетки Z и плотности упаковки $k_{\text{уп}}$ для дисперсных наполнителей с разной максимальной упаковкой частиц — ϕ_{m} (рисунок 2 а, б, в).



Рисунок 2 — Зависимость содержания наполнителя (ф_н) в ДНПКМ от обобщенного параметра Θ (а), координационного числа Z (б) и плотности упаковки k_{уп} (в) при разных значениях ϕ_m (об. д.): 0,1 об. д.(1), 0,20 (2), 0,3 (3), 0.4 (4), 0,5 (5), 0,6 (6), 0,64 (7), 0,7 (8), 0,74 (9), 0,8 (10) и 0,85 об. д. (11) для разных видов дисперсных систем **РС, ННС, СНС-1, СНС-2 и ВНС**

В отличие от традиционных подходов, когда о типе структуры ДНПКМ судят по содержанию дисперсной фазы ($\phi_{\rm H}$), предлагается классифицировать дисперсные системы по обобщенному параметру Θ , который учитывает упаковку ($\phi_{\rm m}$), форму, размер и содержание дисперсного наполнителя.

Структура ДНПКМ определяет свойства и это положение хорошо иллюстрируется зависимостями, построенными в новых координатах — от Θ , Z и k_{yn}: $\rho_{\nu} = f(\Theta, Z, k_{yn})$ — рисунок 3; $\eta_{\kappa M} = f(\Theta)$ — рисунок 4.

Аналогичные зависимости можно представить в координатах от параметров решеток (Z) и упаковки (k_{yn}) для разных типов решеток (ΓP , **БК**, **ТР и КР**). Полученные данные по свойствам ДНПКМ можно обобщать и представлять для каждого типа решетки (**ТР**, **БК**, **ТР и КР**) и вида структуры дисперсной системы (**РС**, **ННС**, **СНС**, **и ВНС**), что, несомненно, способствует обобщению результатов и дальнейшему развитию полимерного материаловедения.



Рисунок 3 — Зависимость lg p_v ДНПКМ от содержания технического от обобщенного параметра Θ (в), координационного числа решетки Z (г) и плотности упаковки k_{yn} (д)



Рисунок 4 — Зависимость вязкости (а) эпоксидной системы DER-330 + СШО-50 (1), ЭД-20 + СШО-50 (2) от обобщенного параметра Θ (а) и вязкости ЭД-20 + 60 об.% СШО-50 с растворителем (б) от содержания растворителя (ϕ_p) и параметра Θ

Список использованных источников

1. Наполнители для полимерных композиционных материалов (справочное пособие) под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски, М. Химия, 1981 с. 736

2. Де Жен П. «Идеи скейлинга в физике полимеров» — М. Мир. 1982. — с.368

3. Шкловский Б.И. / Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физических наук. — 1975 — Т 117 — Вып. 3 С. 401

4. Симонов-Емельянов И. Д. / Построение структур в дисперснонаполненных полимерах и свойства композиционных материалов // 2015. Пластические массы № 9–10 С.29–36

5. Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л., Прокопов Н.И., Ушакова О.Б., Гервальд А.Ю., Суриков П.В., Марков А.В., Пашкин И.И. /Сборник «Методы технологических свойств наполнителей и полимерных материалов» // М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014 — 130 с.

РАЗРАБОТКА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕЛОМЕРОВ И ПРИВИТЫХ ПОЛИМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Д.П. Кирюхин, Г.А. Кичигина, П.П. Кущ

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, проспект академика Семенова, д.1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Экстремальные Арктики (низкие климатические условия температуры, перепад температур, влажность, оледенение и др.) предъявляют жесткие требования к арктическим материалам (АМ), которые используются в конструкциях, транспортных средствах и др. Тралиционные материалы (сталь, многочисленные полимерные и композиционные материалы) удовлетворяют этим требованиям не в полной мере. Задача поиска альтернативных материалов актуальна. Работы по АМ активно проводятся в Финляндии, Дании, Норвегии, США, Канаде, России.

Фторполимеры, в частности, политетрафторэтилен (фторопласт-4, тефлон, ПТФЭ), композиционные материалы и покрытия на его основе в наибольшей степени отвечают требованиям, предъявляемым к АМ для экстремально жестких режимов эксплуатации. ПТФЭ обладает комплексом уникальных свойств, а главное, способностью сохранять эти свойства в широком интервале рабочих температур (-60°С – +60°С), давлений, влажности (90%). Недостатком фторопласта-4 является относительно низкая износостойкость, которая ограничивает ресурс его работы. Одним из подходов к повышению износостойкости ПТФЭ является синтез композиций на его основе, наполненных порошками и волокнами разного состава и количества. Вторым существенным недостатком ПТФЭ является его нерастворимость, которая усложняет и сильно удорожает (большое количество отходов) технологию создания фторполимерных композиций и защитных покрытий. Нерастворимость промышленно выпускаемого ПТФЭ связана, в основном, с высокой молекулярной массой продукта (до 1 млн.). Одним из способов преодоления этого недостатка является синтез низкомолекулярных полимеров ТФЭ.

В настоящей работе для получения гидрофобных покрытий и композиционных материалов для арктической зоны использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) и метод низкотемпературной радиационной прививочной полимеризации ТФЭ, разработанные в ИПХФ РАН [1, 2]. В качестве источника ионизирующего излучения использовано гамма-излучение Co⁶⁰ (радиационная установка УНУ «Гамматок-100») [3].

Технологическая схема синтеза теломеров достаточно проста. Она состоит из получения раствора мономера, путем удаления кислорода воздуха из растворителя и насыщения его мономером, и проведения радиационной полимеризации ТФЭ в растворе на гамма-установке с изотопом ⁶⁰Со.

В результате эффективной передачи цепи происходит образование теломеров R₁-(C₂F₄)_n-R₂, состоящих из п звеньев C₂F₄, по концам которых находятся фрагменты агента передачи цепи (R1 и R2), в качестве которого выступают молекулы растворителя. Значение n зависит от исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Следует отметить, что в ходе радиолиза возможно образование большого спектра различных активных частиц (радикалы, ионы, ионрадикалы) и продуктов реакции. Однако принципиальной особенностью эффективная является передача реакции теломеризации цепи: экспериментально показано, что на один образовавшийся под действием радиации радикал происходит более 100 актов передачи цепи [3]. В результате этого основным продуктом реакции являются теломеры с концевыми звеньями используемого растворителя, выступающего в роли телогена.

Радиационно-химическим способом были получены теломеры с применением растворителей различной природы и реакционной способности: хлорсодержащие (хлористый бутил, четыреххлористый хлороформ, хлористый метилен), фторсодержащие углерод, (1,2-дибромтетрафторэтан (C2Br2F4, фреон-114B2), трифтортрихлорэтан фреон113), 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол $(C_2F_3Cl_3,$ $(C_3H_2OF_6),$ пентафторхлорбензол (C₆F₅Cl), гексафторбензол (C₆F₆), фторбензол (C₆H₅F), перфторксилол (C₆F₄(CF₃)₂), ацетон, этилацетат, хлорсиланы, спирты и др. [1,3]. В результате синтезированы новые растворы фторсодержащих теломеров $R_1 - (C_2F_4)n - R_2$ с различными функциональными концевыми группами R1, R2 (C4H9, C4H8Cl, CH2Cl, CHCl₂, Cl, H, CH₃, COCH₃, CH₂COCH₃, Br, C₆H₅, C₆F₅, CF₃CCl₂, OH и др.) и длиной тетрафторэтиленового блока n.

Исследованы кинетика и механизм теломеризации в приведенных выше растворителях. На рисунке 1 показана зависимость выхода теломеров при использовании различных галогенсодержащих растворителей [1]. Можно выделить четыре группы растворителей, отличающихся различной реакционной способностью в реакции теломеризации. Максимальная скорость теломеризации наблюдается для фреонов 113, 114В2 и гексафторизопропанола (ГФИП), для которых выход теломера достигает 100% при дозе облучения 2 кГр. Далее следуют пентафторхлорбензол, перфторксилол, ССІ4, для которых доза облучения полной конверсии мономера составляет 10-15 кГр. В хлористом бутиле, перфторбензоле скорости еще ниже. В монозамещенных бензолах и бензоле процесс протекает неэффективно.



Рисунок 1 — Зависимости выхода теломеров ТФЭ от дозы облучения, полученных во фреоне 114В2 (1), фреоне113 (2), ГФИП (3), ПФХБ (4), ПФК (5) и ГФБ (6)

В большинстве случаев кинетические кривые имеют S-образный характер, что свидетельствует об автоускорении процесса в ходе накопления теломеров. Причинами ускорения реакции могут быть уменьшение константы скорости обрыва цепей при увеличении микровязкости системы в результате накопления в ней теломеров и участие радикалов, возникающих в ходе радиолиза на образовавшихся теломерах, в инициировании теломеризации. В общем случае скорость определяется концентрацией теломеризации реагентов (мономера и активных центров, инициирующих процесс – радикалов) и константами скоростей инициирования, роста, передачи и обрыва цепи. Диапазон наблюдаемых скоростей и свойств, полученных теломеров, достаточно широкий. Можно отметить, что чем выше растворимость мономера в растворителе, тем выше скорость теломеризации ТФЭ. С другой стороны, радиационно-химический выход радикалов, инициирующих процесс, весьма различен. Для бензола, например, он равен 0,76, а для четыреххлористого углерода 10 т.е. различие в скорости инициирования процесса может достигать более одного порядка (хорошо известно, что бензол является радиационно-стойким веществом). Следует отметить корреляцию выхода теломеров с величиной энергии разрыва связей C-Br, C-Cl, C-F (328, 392 и 510 кДж/моль) - чем прочнее связь, тем меньше выход теломеров.

Для проведения теломеризации при постоянной концентрации мономера в ходе реакции были сконструированы специальные реакторы с подпиткой мономера в ходе процесса через барботер [4, 5]. Использование реактора позволило наработать необходимые количества опытных партий

растворов теломеров для проведения различных испытаний, исследований и формирования условий для перехода к промышленному освоению разработки. Проведение процесса при разном давлении реакторе позволяет получать теломеры различной мономера в молекулярной массы и термостойкости. Кроме того, проведение синтеза при избыточном давлении позволило определить некоторые критические параметры, в частности, давление в реакторе, при котором проведение процесса является безопасным.

Установлено, молекулярный что состав теломеров зависит в основном от исходной концентрации мономера в растворе и в меньшей степени от дозы облучения. При малой концентрации мономера определенного телогена образуются в растворе в основном короткоцепочечные олигомеры. С увеличением исходной концентрации мономера доля более длинных цепей олигомеров возрастает. Абсолютные значения используемых концентраций мономера в растворе существенно зависят от телогена, в котором проводится синтез.

Для короткоцепочечных олигомеров, полученных в ацетоне (значение n~5–6), было показано, что общая морфологическая картина теломерного образца иная по сравнению с промышленным ПТФЭ (тефлоном). Для ПТФЭ характерно наличие ламеллярных структур. Для покрытий из олигомеров характерна более разупорядоченная аморфная структура. При прогревании образцов происходит размягчение, подплавление теломеров и формируется достаточно ровное сплошное покрытие со свойствами близкими к ПТФЭ.

Однако морфология образца теломера, полученного во фреоне 114В2 с большим значением (n~360), уже более подобна блочному фторопласту-4. Наблюдаются нанофибриллы, как в блочном фторопласте-4. Отличие образца теломера от Ф4 состоит в том, что в нём нанофибриллы изолированы одна от другой и ориентированы по разным направлениям, в то время как в Ф4 имеются обширные области их взаимно-параллельной упаковки. Для теломеров с более короткими цепями (n~120) образец имеет вид воскообразного вещества с вкраплениями наночастиц размерами 20-50 нм, т.е. для теломеров с более короткими цепями образуется более аморфная структура.

Термические свойства синтезированных теломеров зависят от длины тетрафторэтиленового блока -(C2F4)n-И природы используемого растворителя. При нагревании образцов потеря массы начинается при тем более высоких температурах, чем выше содержание теломеров с высокой массой. короткоцепочечных молекулярной Так, для олигомеров, полученных в ацетоне (n>3), основная потеря массы происходит в температурном интервале 150- 250 °С. Для более длинных цепей, например, полученных во фреоне (n>100), потеря массы наблюдается в области 500-560 °С. Температуры термодеструкции теломеров, синтезированных во фреоне, близкие к промышленному ПТФЭ (тефлон, фторопласт-4), делают эти материалы перспективными для создания термостойких защитных покрытий и композитов, которые могут быть использованы в суровых климатических условиях Арктики.

Полученные растворы теломеров ТФЭ находят применение для создания защитных гидрофобных, антифрикционных, термостойких покрытий на различные изделия, получения фторопластовых смазок для для функциональных создания различных уменьшения трения, Необхолимо жидкофазное нанокомпозитов. особо отметить, что состояние продукта не вызывает трудностей в создании покрытий и допускает использование традиционных способов (кистью, окунанием, пульверизатором).

Растворы теломеров ΤФЭ использованы для разработки принципиально новой технология изготовления стеклополимерного композиционного материала. Для получения изделий из фторопласта используют традиционную энергозатратную, прессовую технологию спекания порошка полимера с подложкой. Такая технология не обеспечивает проникновения условий фторполимера для в межволоконные полости стеклоткани и требует введения в композит значительных масс полимера (до 50-80 масс. %). Предложена принципиально новая энергосберегающая технология изготовления стеклополимерных композиционных материалов с фторопластовым которого использованы связующим, в качестве радиационносинтезированные теломеры ТФЭ [6,7]. Получены и изучены физикохимические свойства новых фторсодержащих композитов на основе материалов активированных стеклотканых (промышленная и карамелизованная алюмоборосиликатные стеклоткани, кремнеземная стеклоткань КТ-11-13). Нанесение небольших количеств теломеров ТФЭ (4-8%) на подложки и последующая термообработка композиционного материала позволяют получить гидрофобные термостойкие материалы с высокой химической стойкостью к агрессивным средам и малым водопоглощением. Отработаны режимы предварительной подготовки поверхности, стеклотканей (активация удаление технического замасливателя и др.), условия нанесения теломеров на поверхность стеклотканей и оксидных волокон, и последующей заключительной обработки полученного композита.

радиационно-синтезированных использованием С растворов теломеров ТФЭ, эпоксидного связующего с функционализированными нанотрубками и армирующего стеклотканного наполнителя получены гибридные полимерные композиционные материалы с высокими электропроводящими гидрофобными свойствами. Предложенная технология не имеет пока аналогов в мировой практике. Получены патент РФ 2577053 «Стеклополимерный композиционный материал и способ его изготовления» и патент РФ 2586149 «Способ получения слоистого пластика».

Дальнейшее расширение круга стекловолокнистых наполнителей для получения новых стеклополимерных композиционных материалов связано с использованием сверхчистых кварцевых стекловолокон, благодаря уникальным свойствам, находят применение которые, в аэрокосмической промышленности и в тех областях, где требуется термостойкость. Одним ИЗ недостатков большинства высокая керамических волокнистых материалов является ИХ высокая обусловленная гидрофильность, строением материалов (высокая пористость) и химическим составом самих волокон, что приводит к интенсивному впитыванию влаги. Присутствие воды в межволоконном пространстве нивелирует их эксплуатационные свойства, а при замерзании может способствовать их разрушению. Поэтому задача гидрофобизации кварцевых волокон весьма актуальна и применение теломеров ТФЭ позволит найти новые подходы для решения этих задач. В работе использовалось тонкое кварцевое волокно марки ТКВ (ТУ 6-48-5786902-78-91) и высокопористый керамический материал марки ТЗМК. Отработаны условия нанесения теломеров на поверхность оксидных волокон и последующей заключительной обработки полученного композита. В результате получены композиты на основе ТЗМК с высокогидрофобными свойствами (краевые углы смачивания выше 130малым водопоглощением. Обработка высокопористых 140°) и керамических материалов растворами синтезированных теломеров ТФЭ существенно улучшает эксплуатационные характеристики материала, расширяя возможности его практического применения.

В результате совместных исследований, проведенных в ИХР РАН (г. Иваново) и ИПХФ РАН (г. Черноголовка), были разработаны физикохимические основы и технологии придания полиэфирным текстильным материалам гидрофобности за счет формирования на их поверхности нано- или ультратонкой пленки фторсодержащего полимерам [8, 9]. Определена эффективность гидрофобизирующего действия теломеров в зависимости от вида содержащихся в теломере функциональных групп, числа звеньев ТФЭ, входящих в теломер, толщины и структуры покрытия. Сочетание предварительной активации формируемого полиэфирной ткани (обработка плазмой низкого давления, химическая активация) и приема «истирающего» воздействия на фторполимерную пленку обеспечивает придание полиэфирной ткани ультрагидрофобности. Преимущества технологии, основанной на использовании растворов теломеров ТФЭ торговой марки «ЧЕРФЛОН[®]»: простота нанесения покрытия (с помощью форсунок); возможность значительного повышения прочности эффективности с помощью существующего И его оборудования (каландрирование); возможность обработки готовых изделий или отдельных участков изделий, а также односторонней гидрофобизации тканей.

Разработана модификации антифрикционных технология эпоксидных углепластиков методом нанесения пленки теломеров ТФЭ на углеродную ткань [10]. Для модифицирования были использованы углепластики, полученные из армирующей ткани и связующего по традиционной технологии. Проведено модифицирование углепластика и модифицированного исследование структуры материала, его механических и трибологических характеристик. С использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии доказано образование сплошной фторполимерной пленки толщиной от 10 до 1000 нм в зависимости от исходной концентрации теломера в растворе. Установлено, что модификация углепластика теломерами ТФЭ приводит к изменению его износостойкости по сравнению с исходным материалом. Полученный материал демонстрирует повышенную износостойкость при использовании его в паре со сталью ШХ15, но пониженную в паре со сталью 20X13. Проведенные исследования дают основание полагать, что износостойкость углепластиков, модифицированных теломерами ТФЭ, практически ориентации не зависит волокон. Это делает ОТ разработанную получения модифицированных технологию углепластиков перспективной для их применения, в том числе. с параллельной ориентацией волокон, в подшипниках, работающих в водной среде.

Растворами теломеров ΤФЭ проведена модификация материалов (древесный целлюлозосодержащих шпон и бумага). Использовались образцы древесного шпона толщиной 0,5 мм (буковый, сосновый, березовый), бумаги (писчая плотностью 80 г/м², газетная толщиной 0,07 мм). Изучены изменения прочностных свойств и защитного воздействия нанесенных фторполимеров на огнестойкость и способность изучаемых объектов удерживать внутренние химические компоненты, входящие в состав композитов при их модельной экстракции органическими растворителями. Показано, что обработка раствором теломеров тетрафторэтилена образцов шпона сосны, бука и березы приводит к увеличению предела прочности при растяжении вдоль волокон на 40, 16 и 9% соответственно, а бумаги — на 30-40%. В результате испытаний прямого воздействия пламени на целлюлозосодержащие материалы было что показано, нанесение фторированного покрытия увеличивало на 30-50°C огнестойкость Поверхностное нанесение покрытий позволяет также материалов. материалов. варьировать декоративные свойства Таким образом, свидетельствуют перспективности проведенные исследования 0 использования радиационно-синтезированных растворов теломеров ТФЭ для модифицирования таких материалов [11].

В последнее время разрабатываются способы формирования защитных композиционных покрытий на металлах с использованием теломерных растворов ТФЭ. Проведено комплексное исследование

трибологических, гидрофобных электрохимических, свойств композиционных покрытий, сформированных на магниевых сплавах электролитического метолом плазменного оксидирования (ПЭО) с последующим нанесением фторорганического материала из теломерных растворов ТФЭ [12]. Полученные композиционные покрытия на 2 порядка снижают токи коррозии и на 3 порядка износ по сравнению с базовым ПЭО-покрытием. Внедрение полимера в состав покрытий позволяет придавать поверхности гидрофобные и супергидрофобные свойства и существенно улучшать трибологические характеристики изделий из магниевого сплава. Это существенно расширяет область их практического применения. Полученные результаты позволяет рассматривать теломерные растворы ТФЭ как перспективные для формирования композиционных покрытий на металлах и сплавах.

Впервые опробована технология нанесения гидрофобных покрытий фторполимеров на оксидные волокна и высокопористые керамические материалы (ТЗМК) с использованием метода низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации тетрафторэтилена [2]. Суть разработанного метода заключается в создании активных центров реакции на подложке при низких температурах. Последующее нагревание системы в присутствии ТФЭ приводит к объемной прививке мономера на подложку (рисунок 2).



Рисунок 2 — Схематическое изображение процесса прививки ТФЭ на поверхности кварцевых волокон

Важно отметить, что полимерное покрытие химически связано с подложкой, тем самым исключается возможность его отслаивания. Подобраны режимы обработки, позволяющие наносить покрытия на волокна, выявлены особенности покрытия ПТФЭ оксидных волокон и его состав. Предлагаемая обработка существенно улучшает эксплуатационные характеристики материала, расширяя возможности его практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 55 «Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» и темы Государственного задания № 0089-2019-0008.

Список использованных источников

1. Кирюхин Д.П., Кичигина Г. А., Кущ П. П., Бузник В.М. // Монография "Фторполимерные материалы" / отв. ред. В.М. Бузник / (глава 4). — Томск: Изд-во НТЛ, 2017. — 600 с.

2. Кирюхин Д.П., Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В., Иванов В.К., Зверева И.А., Кичигина Г.А., Кущ П.П. Применение низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации политетрафторэтилена для гидрофобизации пористых керамических материалов на основе оксидных волокон. // Перспективные материалы. — 2018. — №10. — С.54–62.

3. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамшина Э.Р. Уникальная научная установка «Гамматок-100» // Химия высоких энергий. — 2019. — т.53. — №3. — С. 224–234.

4. Большаков А.И., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена при постоянной концентрации тетрафторэтилена в ацетоне. // Химия высоких энергий. — 2009. — т.43. —№6. — С. 512–515.

5. Кичигина Г.А., Большаков А.И., Кущ П.П., Кирюхин Д.П. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена в 1,2дибромтетрафторэтане при постоянном давлении в реакторе // Журнал прикладной химии. — 2014. — т.87. — №4. — С.528–536.

6. Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Кущ П.П., Петряков Д.Н., Дорохов В.Г., Быков Л.А. Разработка технологических основ изготовления стеклополимерных композиционных материалов с применением в качестве связующего олигомеров (теломеров) тетрафторэтилена. // Доклады Академии наук. — 2013.- т.449. — №1. — С.55–59.

7. Кичигина Г.А., Кущ П.П., Кривоногова Е.А., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. Использование теломеров тетрафторэтилена для получения фторсодержащей гидрофобной кремнеземной ткани // Перспективные материалы. — 2018. — №2. — С.36–45.

8. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю, Хореев А.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А. Придание полиэфирным текстильным материалам высокой гидрофобности обработкой их раствором теломеров тетрафторэтилена. // Химические волокна. — 2010. — №2. — С.25–30.

9. Кирюхин Д.П., Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю, Кичигина Г.А., Большаков А.И., Кущ П.П., Бузник В.М. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена в хлористом бутиле и их использование для придания сверхгидрофобных свойств полиэфирной ткани. // Перспективные материалы. — 2013. — №7. — С.73–79.

10. Бирюкова М.И., Юрков Г.Ю., Кирюхин Д.П., Ашмарин А.А., Кондрашов С.В. Модифицирование углеродных волокон теломерными

растворами тетрафторэтилена // Перспективные материалы. — 2014. — №5. — С.49–53.

11. Иванкин А.Н., Санаев В.Г., Горбачева Г.А., Агеев А.К., Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Кущ П.П. Модификация свойств природных целлюлозосодержащих композиционных материалов фторполимерами и теломерами тетрафторэтилена. // Известия вузов. Лесной журнал. —2018. — №2. — С.122–132.

12. Gnedenkov S.V., Sinebryuhov S.L., Mashtalyar D.V., Nadaraia K.V., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P., Buznik V.V. Composite coating formed on the PEO-layers with the use of solutions of tetrafluoroethelene telomers // SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY. — 2018. — v.346. — P.53–62.

ФОТО- И ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ УДАРОПРОЧНОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА: ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ОСОБЕННОСТИ

В.Б. Иванов¹, Е.В. Калугина², А.В. Саморядов³

 ¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия
 ²Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14, 119530, Москва, Россия ³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Введение

областей использования Расширение ПФС. частности, В в аэрокосмической технике, разработку стимулирует новых композиционных материалов на основе ПФС. В качестве активных наполнителей обычно используют стеклянные и углеродные волокна [1-4] и наночастицы [5-8]. Такие композиты обладают повышенными физико-механическими характеристиками, но устранить таким образом целиком один из основных недостатков ПФС — хрупкость, не удается. дополнительного повышения ударной вязкости предложено Для использовать смеси ПФС с другими полимерами [9]. Однако такая модификация может приводить к изменению не только физикомеханических, но и физико-химических свойств материала [10], особенно такого критического для ПФС свойства, как относительно низкая светостойкость. Этот недостаток наиболее наглядно проявляется в быстром окрашивании ПФС при облучении [11].

Основная цель данной работы — анализ влияние света и тепла, а также последовательного воздействия света разного спектрального состава на кинетику изменения цвета композиционного материала на основе стеклонаполненного ПФС, модифицированного сополимером этилена и глицидилметакрилата (СЭГМ), разработанного с расчетом на широкое применение [9]. Перспективность такого подхода была показана ранее на примере фотодеструкции композиционных материалов на основе поливинилхлорида [12].

Экспериментальная часть

Образцы для исследования в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм изготовлены из стеклонаполненного ударопрочного полифениленсульфида (УПФС) марки Терморан ПФС СВ-40УП, ТУ 20.16.59-001-01531596-2017, методом литья под давлением. Содержание

глицидилметакрилата в СЭГМ составляет 8 масс.%, а содержание СЭГМ в композите — 10 масс.% (в расчете на полимерную часть).

Термическое старение проводили в условиях принудительной вентиляции в низкотемпературной печи. Фотохимическое старение осуществляли с помощью прибора Suntest XLS+ (длина волны излучения больше 290 нм, интенсивность света 500 Вт/м², температура черной панели 50 или 60 °C).

Варьирование спектрального состава света осуществляли с помощью дополнительных светофильтров: УФС5 (290 $\leq \lambda \leq$ 390 нм), БС7 ($\lambda \geq$ 360 нм), БС8 ($\lambda \geq$ 380 нм), ЖС11 ($\lambda \geq$ 410 нм) или ЖС12 ($\lambda \geq$ 440 нм).

Определение цветовых характеристик проводили с помощью спектрофотометра ColorFlex в режиме: 45°/0°, угол наблюдения 10°, источник света D65. Используемое в качестве основного критерия значение цветового различия ΔЕ в системе CIELAB-76 определяли по формуле (1):

$$\Delta \mathbf{E} = \left[(\Delta \mathbf{L}^*)^2 + (\Delta \mathbf{a}^*)^2 + (\Delta \mathbf{b}^*)^2 \right]^{1/2}, \tag{1}$$

где $\Delta L^* = L^{*_0} - L^{*_i}$, $\Delta a^* = a_0 - a_i$, $\Delta b^* = b_0^* - b_i^*$, причем индекс 0 относится в данном случае к образцу до испытаний, а индекс i – к образцу после определенного периода испытаний. Величины L^* , a^* , и b^* определялись непосредственно в результате измерений по стандартной процедуре обработки спектров отражения с помощью программного обеспечения прибора ColorFlex.

Так как в системе CIELAB-76 величина L* определяет яркость, параметр а*, в зависимости от знака, интенсивность красного (+) и зеленого (-) цвета, а b* - желтого (+) и синего (-) цвета, то в ряде случаев для оценки изменения непосредственно ПФС использовали величину b*. Возможность этого обусловлена тем, что пожелтение происходит из-за образования полисопряженных структур, поглощающих преимущественно в синей области спектра, поэтому именно величина b* является мерой концентрации таких структур в поверхностном слое.

Результаты и их обсуждение

В процессе исследования обнаружено, что облучение композита полным светом приводит к его быстрому окрашиванию, первоначально в светло-желтый, а затем в ярко-желтый свет. При более длительном воздействии света окраска становится желто-коричневой. Цветовое различие по сравнению с первоначальной окраской в этом случае с самого начала происходит с большой скоростью, которая затем постепенно снижается и цветовое различие достигает квазистационарного уровня (рисунок 1, кривая 1). При воздействии только ультрафиолетовой составляющей излучения ксеноновой лампы аппарата Suntest, выделяемой из общего излучения с использованием светофильтра УФС5 (290 $\leq \lambda \leq 390$ нм), окрашивание также происходит с большой первоначальной скоростью (рисунок 1, кривая 2), которая, однако,

заметно меньше, чем при облучении без дополнительных фильтров (рисунок 1, кривая 1). Интересно и важно, что и в этом случае достигается почти тот же квазистационарый уровень, что и при облучении полным светом (рисунок 1, кривые 1 и 2). Это означает, как и можно было ожидать из литературных данных для немодифицированного ПФС, что и в композите основной вклад в образование полисопряженных структур вносит ультрафиолетовая составляющая излучения ксеноновой лампы. В соответствии с этим тезисом, при облучении образцов с использованием светофильтров, отрезающих коротковолновое излучение (БС7, λ ≥ 360 нм, или БС8, $\lambda \ge 380$ нм), наблюдаются заметные индукционные периоды. Индукционный период особенно хорошо выражен при использовании светофильтра БС8 (рисунок 1, кривая 3), причем его величина составляет ~ 10 ч, то есть такое время, за которое при облучении полным светом происходит очень сильное окрашивание образца. При использовании светофильтра БС7 величина индукционного периода значительно меньше (~ ч). Необходимо отметить, 5 однако, что после окончания индукционного периода скорость окрашивания (увеличения цветового различия ΔE) быстро возрастает и становится на определенном участке сравнимой со скоростью окрашивания при облучении образцов без дополнительных фильтров, и даже больше последней.



Рисунок 1 — Изменение ΔE при облучении УПФС полным светом (1) или со светофильтрами УФС5, 290 $\leq \lambda \leq 390$ нм (2), БС8, $\lambda \geq 380$ нм (3), ЖС11, $\lambda \geq 410$ нм (4) или ЖС12, $\lambda \geq 410$ нм (5)



Рисунок 2 — Кинетические кривые накопления полисопряженных структур при облучении УПФС полным светом при температуре черной панели 50 (1) или 60 °С (2)

И начальная скорость изменения, и квазистационарный уровень ΔE для УФПС незначительно отличаются от аналогичных величин для ПФС, не содержащего СЭГМ. Это представляется вполне естественным, так как образование полисопряженных структур обусловлено фотохимическими процессами, протекающими непосредственно в макромолекулах ПФС. Однако внешне образцы отличаются заметно, УПФС кажется более светлым и желтым. Это обусловлено, главным образом, тем, что УПФС

первоначально светлее (L* = 88.76, a* = 0.58, b* = 11.28, чем ПФС (L* = 78.92, a* = 1.52, b* = 14.32). И это различие сохраняется в процессе испытаний. Так, например, через 15 ч облучения для УПФС L* = 76.71, a* = 3.94, b* = 26.13, а для ПФС L* = 67.29, a* = 4.10, b* = 25.36.

При облучении в течение 45 ч видимым светом, выделяемым из общего излучения светофильтрами ЖС11 ($\lambda \ge 410$ нм) или ЖС12 ($\lambda \ge 440$ нм), заметного окрашивания композита не наблюдается. Это является дополнительным подтверждением сделанного ранее вывода об определяющем вкладе УФ-составляющей в условиях воздействия полного света в аппарате Suntest.

Фотодеструкция УПФС относительно слабо зависит от температуры (рисунок 2). В отличие от ряда других конструкционных термопластов [13] кинетические кривые не удается совместить путем трансформации по оси времени. Это указывает на наличие зависимости энергии активации от степени конверсии, что в свою очередь свидетельствует об изменении механизма окрашивания со временем. Используя подход, широко применяемый при анализе термодеструкции полимеров методом ТГА [14 -15], по соотношению (2) можно оценить изменение энергии активации при увеличении степени конверсии α (в нашем случае - ΔE):

$$E_{\alpha} = [(RT_2T_1)/(T_2 - T_1)] \cdot \ln k_{\alpha}, \qquad (2)$$

где T_1 и T_2 -температуры испытания, k_{α} - фактор ускорения при данной степени конверсии α (величине ΔE), R – универсальная газовая постоянная. Рассчитанная по формуле (2) зависимость E_{α} от ΔE представлена в таблице 1.

Таблица 1 — Изменение энергии активации E_{α} при возрастании цветового различия ΔE в процессе облучения образцов при температуре черной панели 50 или 60 °C

ΔΕ	5	7.5	10	12.5	15	17.5	20	22.5	25	27.5
Еα, кДж/моль	8.5	11.8	11,7	10.9	16.3	19.9	22.1	23.9	28.8	34.9

Более низкое значение E_{α} на начальной стадии по сравнению с ПФС без СЭГМ свидетельствует о влиянии молекулярной подвижности. Возрастание на более глубоких стадиях, по-видимому, связано со сшиванием ПФС и увеличением жесткости цепей. В этих условиях значение E_{α} для УПФС приближается к величинам, характерным для ПФС без СЭГМ. Дополнительный вклад может вносить изменение соотношения процессов образования полисопряженных структур и их расходования в результате фотоокисления и фотодеструкции.

На начальных участках кинетических кривых доминирует процесс образования полисопряженных структур (деструкции материала), и рассчитываемая по формуле (2) энергия активации действительно является мерой температурной зависимости, строгой физико-химической характеристикой этого процесса. Поэтому именно значение энергии активации в этой области, составляющее 11±1 кДж/моль, целесообразно использовать при прогнозировании устойчивости композита при эксплуатации в условиях переменных температур, изменяющихся вследствие сезонных и суточных колебаний.

Заметное окрашивание композита происходит и при облучении УПФС видимым светом, однако индукционный период в этом случае оказывается очень большим, а кинетика процесса имеет сложный характер (рисунок 3).







Рисунок 4 — Уменьшение величины ΔL* при облучении образцов видимым светом после предварительного воздействия полного излучения (1) или только его ультрафиолетовой составляющей (2)

В начале облучения наблюдается не окрашивание, а обесцвечивание образцов, регистрируемое по уменьшению величины b*, которая характеризует небольшую первоначальную желтизну материала. Эта стадия заканчивается очень быстро и удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией (рисунок 3, стадия I). Затем хорошо виден индукционный период (рисунок 3, стадия II), величина которого при использовании светофильтра ЖС12 ($\lambda \ge 440$ нм) существенно больше, чем светофильтра ЖС11 (λ≥410 нм). На следующей, третьей стадии, величина b* постепенно возрастает, однако скорость ее увеличения остается меньше, чем при облучении полным светом (ср. рисунок 1 и рисунок 3, кривые 1). Как было отмечено выше, аналогичные явления наблюдали и облучении использованием фильтров, отрезающих при с коротковолновую составляющую УФ-света (рисунок 1, кривая 3), однако стадии I и II были в этом случае менее выражены, а скорость окрашивания на стадии III была достаточно большой. Это обусловлено, тем, что именно вклад основной УФ-составляющая света вносит В образование полисопряженных структур. Поэтому при облучении со светофильтрами БС7 и БС8 все процессы протекают быстрее, чем при облучении видимым светом, и стадии I и II «сжаты» по времени, а стадия I — и по масштабу изменения b*.

Изменение окраски («отбеливание») при облучении видимым светом более ярко проявляется для предварительно фотохимически состаренных образцов (рисунок 4). При этом наблюдается существенное различие в кинетике процессов для композита, облученного в течение 45 ч полным светом (рисунок 4, линия 1) или только его УФ-составляющей (рисунок 4, кривая 2). Такая особенность кажется неожиданной, учитывая, что образцы имеют одинаковую окраску и практически совпадающие цветометрические характеристики, так как за данное время облучения достигается квазистационарный уровень, когда скорости образования и расходования полисопряженных структур близки по величине. Для образца, облученного полным светом (в скобках — только УФ-светом) L* = 63.00 (63.29), а* = 10.04 (10.35), b* = 36.55 (35.60). Однако скорости обесцвечивания для этих образцов, особенно на начальных стадиях, принципиально различаются. Так, при облучении видимым светом образца, предварительно облученного УФ-светом в течение 1 ч (в скобках 2 ч), величина ΔE уменьшается на 2.66 (3.51), а для образца, предварительно облученного полным светом – лишь на 0.32, то есть отличие практически на порядок. Полученные данные подтверждают сделанный выше вывод о двойном действии света на УПФС: инициирования образования полисопряженных структур, приводящего к окрашиванию композита расходования, ИХ вызывающего И в определенных условиях частичное обесцвечивание.



Рисунок 5 — Изменение ∆Е при последовательном облучении образцов полным светом (1) или его УФ-составляющей (2) и видимым светом



Рисунок 6 — Кинетические кривые изменения окраски при прогреве УПФС при 90 (1), 100 (2), 110 (3) или 120 °С (4)

Циклы окрашивания и частичного обесцвечивания композита можно повторять многократно (рисунок 5). Однако масштаб эффекта

существенно зависит от предыстории образца и условий облучения. При облучении течение 20 ч предварительном В полным светом и последующем периодическом воздействии этого же излучения изменения цвета выражены в меньшей степени и быстрее «затухают» со временем (рисунок 5, ломанная 1), чем при предварительном облучении возлействии УФ-составляющей и последующем периодическом (рисунок 5, ломанная 2).

Окрашивание УПФС происходит с заметной скоростью и при нагревании, особенно при повышенных температурах (рисунок 6). Кинетические кривые имеют более сложный вид, чем в случае ПФС, так как скорость падает со временем, но в целом при одинаковых температурах окрашивание происходит с сопоставимыми скоростями. Для УПФС еще более выражен «скачок» увеличения скорости окрашивания при переходе от 100 к 110 °С (рисунок 6, кривые 2 и 3). Как и для ПФС, такие сильные изменения можно связать с увеличением молекулярной подвижности при переходе через температуру стеклования. Однако дополнительный вклад могут вносить и физические и химические процессы с участием СЭГМ.

Образование полисопряженных структур происходит главным образом под действием УФ-света. Расходование полисопряженных структур происходит и под действием видимого, и УФ-света. Это связано с тем, что видимый свет составляет ~ 56%, а УФ-свет - только ~6.6% излучения ксеноновой аппарата SUNTEST. общего лампы свет, однако УФ-свет поглощается моделирующего солнечный полностью, а видимый – лишь частично, в синей области спектра. По аналогии с расходованием полисопряженных структур при фото- и термодеструкции ПВХ [15] можно полагать, что и в УПФС этот процесс обусловлен их окислением, протекающим как непосредственно под действием поглощаемого ими света, так и с участием свободных радикалов, образующихся при фотолизе гидропероксидов и других фотохимически активных продуктов.

Заключение

УПФС, как и немодифицированный ПФС, быстро окрашивается под действием света. При облучении длинноволновым УФ-светом, и, особенно, видимым светом, наблюдаются индукционные периоды, величина которых тем больше, чем выше коротковолновая граница света.

Энергия активации фотодеструкции УПФС, оцениваемая методом цветометрии, растет при увеличении глубины деструкции. Для прогнозирования устойчивости материала в условиях воздействия света и переменных температур целесообразно использовать значение энергии активации 11±1 кДж/моль, характерное для начальных стадий деструкции.

Изменение цвета при фотодеструкции УПФС частично обратимо. Интенсивность окраски, возникающей под действием полного излучения
ксеноновой лампы или его УФ-составляющей может быть значительно уменьшена под действием видимого света.

Влияние спектрального состава света на скорость деструкции и соотношение процессов образования и расходования полисопряженных структур необходимо учитывать при выборе условий испытаний УПФС.

Количественная цветометрия является перспективным методом неразрушающего контроля композиционных материалов на основе ПФС.

Список использованных источников

1. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы. Полимерные материалы. 2012. № 2. 40–44.

2. Costa A.P., Botelho E.S., Pardini L.C. Influence of environmental conditioning on the shear behavior of poly(phenylene sulfide)/glass fiber composites // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 118. P. 180–187.

3. Batista N.L., Rezende M.C., Botelhe E.C. Effect of crystallinity on the CF/PPS performance under weather exposure: moisture, salt fog and UV radiation // Polym. Degrad. Stab. 2018. V. 153. P. 255–261.

4. Mahat K.B., Alarifi I., Alharbi A., Asmatulu R. Effects of UV light on the mechanical properties of carbon fiber reinforced PPS thermoplastic composites // Macromol. Symp. 2016. V. 365. P. 157–168.

5. Xing J., Xu Z., Deng B. Enhanced oxidation resistance of polyphenylene sulfide composites based on montmorillonite modified by benzimidazolium salt // Polymers. 2018. V. 10. No 83. P. 1–15.

6. Li C.Y., Zhang M.L., Chang B.W. SiC-fixed organophilic montmorillonite hybrids for poly(phenylene sulfide) composites with enhanced oxidation resistance // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 46678–46689.

7. Lian D., Dai J., Zhang R., Niu M., Huang Y. Enhancing the resistance against oxidation of polyphenylene sulfide fiber via incorporation of nano TiO₂-SiO₂ and its mechanistic analysis // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P.77–86.

8. Liu Q., Luo W., Chen Y., Zou H., Liang M. Enhanced mechanical and thermal properties of CTAB-functionalized grapheme oxide- polyphenylene sulfide composites // High Perform. Polym. 2016. V. 29. P. 889–898.

9. Битт В.В., Борисова О.В., Кудрявцев М.В., Калугина Е.В., Саморядов А.В. Исследование термических характеристик полисульфидов // Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы Всероссийской конференции. М.: МЦАИ РАН. 2018. С. 227–235.

10. Steffen R., Meir M., Rekstad J., Röder B.. Kinetic of degradation induced polymer luminescence: A polyphenylene sulfide/elastomer blend under dry heat exposure // Polymer 2018. V. 136. P. 71–83.

11. Yang X., Duan L., Ran X. Effect of polydopamine coating on improving photostability of polyphenylene sulfide fiber // Polym. Bull. 2017. V. 74. No 3. P. 641–656.

12. Ivanov V.B., Solina E.V. The influence of temperature on photodegradation of colored polymers // Polym. Sci. Ser. D. 2019. V. 12. No 1. P. 100–104.

13. Kuvshinnikova O., Boven G., Pickett J.E. Weathering of aromatic engineering thermoplastics: Comparison of outdoor and xenon arc exposures // Polym. Degrad. Stab. 2019. V. 160. No 177–194.

14. Ivanov V.B., Solina E.V., Staroverova O.V., Popova E.I., Lazareva O.L., Belova O.A. Influence of external conditions on the relation between the physical and chemical processes in the thermodegradation of plasticized poly(vinyl chloride) // Rus. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. No 6. P. 978–984.

15. Ivanov V.B., Popova E.I., Solina E.V. Colorimetric analysis of thermal degradation of plasticized poly(vinyl chloride): potentials and limitations // Polym. Sci. 2017. V. 59. No 3. P. 348–351.

КИНЕТИКА ФОТО- И ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ СТЕКЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

В.Б. Иванов¹, В.В. Битт², Е.В. Калугина², Е.В. Солина¹, А.В. Саморядов³

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия

²Общество с ограниченной ответственностью «Группа

ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14, 119530, Москва, Россия

³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН,

ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Введение

Полифенилсульфид (ПФС) обладает рядом важных свойств, среди которых в первую очередь необходимо отметить высокую теплои термостойкость, химическую стойкость к кислотам, щелочам и органическим растворителям, трещиностойкость, незначительное водопоглощение, низкую ползучесть и прекрасные электротехнические характеристики [1–3]. Благодаря этим качествам материалы на основе ПФС находят широкое применение в электротехнической и электронной, а также в других отраслях промышленности.

Недостатком ПФС является относительно низкая светостойкость, что особенно наглядно проявляется в быстром изменении цвета [4–5]. Заметное окрашивание наблюдают также и при термодеструкции и термоокислении ПФС. При анализе процессов старения материалов в естественных условиях практически всегда необходимо учитывать, что воздействующие факторы изменяются со временем, в частности, из-за суточных и сезонных колебаний, и по другим причинам. Основная цель данной работы – проанализировать влияние света и тепла, и, в частности, при их последовательном воздействии, а также последовательном воздействии света разного спектрального состава на кинетику изменения цвета композиционного материала на основе стеклонаполненного ПФС, разработанного с расчетом на широкое применение [6–7].

Экспериментальная часть

Образцы для исследования в виде дисков диаметром 50 мм и толщиной 2 мм, изготовлены из стеклонаполненного ПФС марки Терморан CB-40 (ТУ 20.16.59-001-01531596-2017) методом литья под давлением.

Термическое старение проводили в условиях принудительной вентиляции в низкотемпературной печи. Фотохимическое старение осуществляли с помощью приборов Suntest XLS+ или Q-Sun (длина волны

излучения больше 290 нм, интенсивности света 500 или 1000 BT/M^2 (Q-Sun), температура черной панели 50 или 60 °C).

Определение цветовых характеристик и спектров отражения проводили с помощью спектрофотометра ColorFlex. Используемое в качестве основного критерия значение цветового различия ΔЕ в системе CIELAB-76 определяли по формуле (1):

$$\Delta \mathbf{E} = [(\Delta \mathbf{L}^*)^2 + (\Delta \mathbf{a}^*)^2 + (\Delta \mathbf{b}^*)^2]^{1/2}, \qquad (1)$$

где $\Delta L^* = L^*_0 - L^*_i$, $\Delta a^* = a_0 - a_i$, $\Delta b^* = b_0^* - b_i^*$, причем индекс 0 относится в данном случае к образцу до испытаний, а индекс і — к образцу после определенного периода испытаний.

ИК-спектры регистрировали с использованием Фурье-спектрометра Nicolet 6700 с приставкой НПВО iTR.

Релаксационные свойства и температуры фазовых переходов исследовали динамическим термомеханическим методом на приборе ДМА ARES2000 в режиме сдвига при скорости подъема температуры 5 ⁰С/мин.

Термогравиметрический анализ проводили с использованием прибора METTLER TGA/SDTA 851е на воздухе при скорости нагрева 2, 5 или 10°С/мин.

Результаты и их обсуждение

Облучение образцов в виде дисков в аппарате Suntest светом, солнечное излучение, без использования моделирующим дополнительных светофильтров, приводит к значительному изменению окраски (рисунок 1, кривая 1), количественно регистрируемого по величине цветового различия ∆E. Ha более глубоких стадиях первоначально быстрое увеличение ΔЕ постепенно замедляется. Изменение спектрального состава падающего на образцы света светофильтров, с использованием отрезающих коротковолновое излучение (БС8, λ > 380 нм или ЖС11, λ > 410 нм), существенно влияет на кинетику процесса (рисунок 1, кривые 3 и 4). В этом случае наблюдаются заметные индукционные периоды, особенно хорошо выраженные при облучении светом с $\lambda > 410$ нм.

Постепенное достижение величины ΔЕ квазистационарного уровня связано с двойной функцией света: может быть одновременно и инициирующего образование полисопряженных структур, ответственных окрашивание композита, и разрушающего эти за структуры непосредственно или с промежуточным участием свободных радикалов, инициирующих окисление. Это позволяет предположить, что при облучении видимым светом образца, предварительно окрашенного под действием полного излучения, должно наблюдаться изменение окраски. И, действительно, такой эффект наблюдается (рисунок 2). Интересно, что в наибольшей степени изменяется L*. Изменение L* и а* в некоторой степени компенсируется возрастанием b*, что, при большой абсолютной величине Δb^* , приводит к тому, что изменение цветового различия после 20 ч облучения видимым светом ($\Delta E = 3.39$) существенно меньше, чем светлоты ($\Delta L^* = 6.35$).

Соответствующие эффекты можно оценить и при сравнении спектров отражения образцов (рисунок 3). Видно, что облучение полным светом в аппарате Suntest приводит к уменьшению коэффициентов отражения во всей видимой области, однако масштаб эффекта растет при уменьшении длины волны. Облучение видимым светом с использованием дополнительного светофильтра ЖС11, наоборот, приводит к более значительному увеличению отражения в длинноволновой области.



Рисунок 1 — Кинетические кривые изменения ΔЕ при облучении без дополнительных фильтров (1) и со светофильтрами, отрезающими коротковолновое излучение с λ < 280 (2). λ < 380 (3) или λ< 410 нм (4)



Рисунок 2 — Изменение цветовых координат $\Delta L^*(1)$, $\Delta a^*(2)$ и $\Delta b^*(3)$ при облучении светом с $\lambda > 410$ нм (светофильтр ЖС11) образца композита, предварительно облученного полным светом в течение 30 ч

Процессы окрашивания композита под действием полного излучения и частичного обесцвечивания могут быть повторены многократно (рисунок 4).

Отметим, что обнаруженный эффект практически значим, так как изменение цвета при варьировании спектрального состава света хорошо видно невооруженным глазом даже при небольших временах облучения.

В соответствии со сформулированной выше гипотезой о двойном действии света на окрашивание ПФС, частичное обесцвечивание под действием видимого света обусловлено окислением полисопряженных структур. Подтверждение этой гипотезы получено методом ИК-спектроскопии. Существенное увеличение интенсивности полос при 1033 (С-О), 1715 (С=О) и 2600-3690 см⁻¹ (О-Н группы) при облучении видимым светом (рисунок 5) свидетельствует об интенсивном окислении поверхности композита.



Рисунок 5 — Спектры НПВО поверхности композита до облучения (1) и после облучения полным светом в аппарате Suntest в течение 30 ч (2) и дополнительного облучения светом с λ > 400 нм в течение 20 ч (3)

Фотохимическое окрашивание композита усиливается с ростом температуры. При этом кинетические кривые не удается наложить друг на друга посредством трансформации по оси времени. Это фактически означает, что энергия активации зависит от степени окрашивания (степени конверсии). Энергию активации E_{α} при степени конверсии (степени окрашивания) α можно оценить по уравнению (2):

$$E_{\alpha} = R[(T_1T_2)/(T_2 - T_1)] \ln k_{\alpha}, \qquad (2)$$

где T₂ и T₁ — температуры, при которых происходит фотодеструкция, $k_{\alpha} = t_2/t_1$ — фактор ускорения, t_2 и t_2 — времена, при которых при температурах T₂ и T₁ достигается определенная и одинаковая степень конверсии α (определенное и одинаковое значение ΔE), а R — универсальная газовая постоянная.

Полученные таким образом значения энергий активации суммированы в таблице 1.

Таблица 1 — Изменение энергии активации E_{α} при увеличении цветового различия ΔE в процессе облучения композита в аппарате Suntest

ΔE	2	3	4	5	6	8	10	12	
Е _α , кДж/моль	34.3	38.9	34.4	31.0	25.3	20.7	19.0	16.8	
ΔΕ	16	18	20	21	22	23	24	26	
Е _α , кДж/моль	18.3	20.9	26.1	29.1	32.0	34.7	36.4	37.3	

Видно, что при увеличении цветового различия в процессе облучения энергия активации первоначально уменьшается, достигая минимального значения около 17 кДж/моль, а затем постепенно увеличивается до 36-37 кДж/моль. По-видимому, эта особенность обусловлена соотношения процессов образования изменением и расходования полисопряженных структур на разных стадиях процесса. На начальных стадиях лимитирующим фактором является образование предшественников и самих полисопряженных структур, поглощающих в видимой области. На глубоких стадиях из-за роста скорости расходования полисопряженных структур скорости их образования и расходования сближаются и их содержание постепенно выходит на квазистационарный уровень. Средний участок кинетической кривой изменения ΔE является переходной областью между этими режимами. В целом среднее значение энергии активации фотодеструкции изученного композита находится в том же ряду, что и энергии активации других конструкционных термопластов (7-28 кДж/моль).

Окрашивание наблюдается и при термическом старении композита (рисунок 6). Скорость этого процесса заметно меньше, чем при фотохимическом старении. В частности, заметное изменение ($\Delta E \sim 2$) при 90 °С происходит лишь через 1000 ч. Необходимо отметить, что в самом начале, в первые несколько часов, изменение ΔE всегда происходит более быстро. Эффект, по-видимому, связан с наличием в образце полисопряженных предшественников структур (полисопряженных структур с небольшой длиной сопряжения, не поглощающих в видимой области). Затем изменение ΔE происходит практически с постоянной скоростью в течение длительного периода (более 2000 ч при 90 °C).

Зависимость стационарной скорости увеличения цветового различия v от температуры в диапазоне 90-120 °C описывается уравнением Аррениуса, однако отклонения экспериментальных точек от прямой в координатах lnv – 1/Т довольно велики (рисунок 6).



Рисунок 6 — Зависимость скорости увеличения ∆Е при термическом старении композита от температуры в координатах уравнения Аррениуса Рисунок 7 — Зависимости модуля упругости при сдвиге (1), потерь модуля упругости G^{II} (2) и тангенса угла механических потерь (3) от температуры

Видно, что в интервале 100-110 °С наблюдается более значительное увеличение скорости, чем это можно было бы ожидать на основании экстраполяции данных при 90 и 100 °С. По-видимому, это связано с резким изменением молекулярной подвижности ПФС при переходе через температуру стеклования, отчетливо регистрируемую методом динамического термомеханического анализа (рисунок 7) и ДСК.

Оцениваемая по данным рисунка 6 во всем изученном диапазоне 90-120 °C энергия активации термического старения композита составляет 119 \pm 17 кДж/моль. Эта величина находится в хорошем соответствии со значением 129 \pm 17 кДж/моль, полученным для данного композита методом динамического ТГА (KAS) при малых степенях превращения (1– 2% потери массы). Это позволяет считать, что цветометрия является перспективным методом неразрушающего контроля термодеструкции материалов на основе полифениленсульфида, аналогично тому, как это было показано ранее для композиций на основе поливинилхлорида [8, 9].

Обнаружено, что при облучении предварительно термически состаренных образцов видимым светом их окраска заметно меняется (рисунок 8). Отличие от аналогичного явления изменения окраски при фотодеструкции при варьировании условий облучения в данном случае заключается в том, что уменьшение ΔE определяется главным образом Δb^* (кривые 1 и 2 рисунка 8), а не ΔL^* , как это происходит при фотодеструкции.



Рисунок 8 — Изменение ΔE (1) и цветовых координат Δb^* (2), Δa^* (2) и ΔL^* (4) при облучении видимым светом ($\lambda > 410$ нм) образца композита, предварительно прогретого при 120 °C в течение 500 ч



Рисунок 9 — Спектр отражения образца композита после прогрева при 120 °С в течение 500 ч (1) и последующего облучения светом с λ > 410 нм в течение 12 ч (2)

Это обусловлено особенностями изменения спектров отражения при облучении термически состаренных образцов (рисунок 9). Видно, что в области $\lambda < 600$ нм коэффициент отражения увеличивается, а в области $\lambda > 600$ нм, наоборот, уменьшается. Поэтому визуально изменение цвета в этом случае кажется менее выраженным, чем при облучении длинноволновым светом предварительно фотохимически состаренных образцов.

Отметим, что «отбеливающее» влияние видимого света на предварительно термически состаренные образцы позволяет естественным образом объяснить резкое начальное изменение цветового различия при облучении образцов фильтрованным светом (рисунок 1). Изученные образцы получены обычным промышленным способом давлением, которое осуществляется литьем под при высоких температурах. Вследствие этого они окрашены из-за термической деструкции ПФС (средние значения $L^* = 78 \pm 1$, $a^* = 1.4 \pm 0.2$, $b^* = 14.5 \pm 0.7$). облучение Поэтому длинноволновым светом, поглощаемым преимущественно полисопряженными структурами, приводит к их расходованию, И, следовательно, К уменьшению желтизны (уменьшению b*).

Заключение

Обнаружено, что окрашивание стеклонаполненного композита на основе ПФС при фотохимическом или термическом старении частично обратимо и может быть изменено при действии видимого света. При фотостарении циклы: окрашивание – частичное обесцвечивание, могут быть повторены многократно и композит, таким образом, проявляет своеобразный фотохромизм.

Частичное обесцвечивание под действием видимого света обусловлено окислением полисопряженных структур на поверхности композита.

Окрашивание при термостарении термически необратимо. Энергия активации процесса в диапазоне 90-100 °C составляет 110 кДж/моль. Отклонение при более высоких температурах от закона Аррениуса, повидимому, связано с изменением молекулярной подвижности при переходе через температуру стеклования, регистрируемого методом ДТМА.

Особенность частичного обесцвечивания термически состаренных образцов при облучении видимым светом заключается в преимущественном изменении координаты b*, характеризующей желтизну, а не светлоты L*, определяющей изменение цветового различия для фотохимически состаренных образцов.

Количественная цветометрия может быть использована в качестве метода неразрушающего контроля термо- и фотодеструкции композитов на основе полифениленсульфида, особенно на стадии предварительного тестирования с целью выбора оптимальных условий ускоренных климатических испытаний.

Список использованных источников

1. Lopez L.C., Wilkes G.L. Poly(phenylene sulfide) – an overview of an important engineering thermoplastic // J. Macromol. Sci. Polym. Rev. – 1989. – v.29. – P. 83–151.

2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. —2006. — 624 с.

3. Rahate A.S., Nemade K.R., Waghuley S.A. // Polyphenylene sulfide (PPS): State of the art and applications. Rev. Chem. Eng. — 2013. — v.29. — P. 471–489.

4. Das P.K.. DesLauriers P.J., Fahey D.R. // Photodegradation and photostabilization of poly(p-phenylene sulfide). Part 2. UV-induced physicochemical changes. Polym. Degrad. Stab. -1995. -v.48. –P. 11-23.

5. Das P.K., DesLauriers P.J., Fahey D.R., Wood F.K., Cornforth F.J. // Photostabilization of poly(p-phenylene sulfide). Polym. Degrad. Stab. — 1995. — v.48. P. 1–10.

6. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В., Битт В.В., Приказщиков А.В. Исследование композиционных материалов на основе полифеиленсульфида // Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы 11-ой Всероссийской конференции. Г. Москва, 8–13 ноября 2016 г. М.: МЦАИ РАН, — 2016, — С. 4–9.

7. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В., Леонова Е.А. Полимерные композиционные материалы на основе полифенилпнсульфида для изделий электронной компонентной базы.

Материалы 12-ой Всероссийской конференции. г. Туапсе, 11–15 сентября 2017 г. М.: МЦАИ РАН, 2017, — С. 100–109.

8. Ivanov V.B., Solina E.V., Staroverova O.V., Popova E.I., Lazareva O.L, Belova O.A. // Influence of external conditions on the relation between the physical and chemical processes in the thermodegradation of plasticized poly(vinyl chloride). Rus. J. Phys. Chem. B. -2017. — v.11. — P. 978–984.

9. Ivanov V.B., Popova E.I., Solina E.V. Colorimetric analysis of thermal degradation of plasticized poly(vinyl chloride): potentials and limitations. Polym. Sci. — 2017. T.59. — C. 348–351.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Е.Е. Старчак, С.С. Гостев, К.Е. Менчева, Т.М. Ушакова, В.Г. Гринев, В.Г. Крашенинников, Л.А. Новокшонова

ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия

Исследования, направленные на разработку новых полимерных материалов на основе полимер-полимерных смесей с улучшенными технологическими эксплуатационными И характеристиками, представляют большой интерес. Актуальными являются разработки получения таких полимерных смесей возможности на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который благодаря своей высокой молекулярной массе (≥ 1×10⁶) обладает комплексом уникальных свойств [1, 2]. Высокие деформационно-прочностные характеристики, износостойкость, стойкость к ударным нагрузкам, стойкость к воздействию агрессивных сред, а также способность сохранять эти свойства при различных температурах делает этот полимер перспективным конструкционным материалом, который может применяться в различных отраслях промышленности. Однако высокая вязкость расплава СВМПЭ затрудняет как переработку его в конечные изделия, так и получение полимер-полимерных смесей на его основе с равномерным распределением компонентов традиционными методами механического смешения в расплаве. Поэтому большое значение имеют исследования, посвященные разработке методов получения смесей СВМПЭ полимеризации (реакторные В процессе методы) на металлоорганических катализаторах [1-3].

Целью данной работы было получение реакторных полимерных смесей (РПС) на основе СВМПЭ непосредственно в синтезе на пост-металлоценовых металлоценовых катализаторах. Эти И высокоактивные катализаторы в зависимости от их дизайна дают возможность получать ПЭ различной молекулярной массы, включая СВМПЭ, и сополимеры этилена с высшими олефинами с высоким вхождением сомономера, что позволяет варьировать микроструктуру и свойства полимерных фракций реакторных смесей и таким образом модифицировать морфологию и свойства полиэтиленовых материалов. Синтезированы PΠC, включающие \sim 50 мас. % различных модифицирующих фракций. Проведено изучение И сравнение молекулярно-массовых характеристик, микроструктуры, морфологии и деформационно-прочностных свойств полимерных продуктов.

Получение полимер-полимерных смесей заданного состава и свойств отдельных фракций осуществлялось различными способами.

1. Метод двухстадийной последовательной полимеризации этилена в присутствии одного гомогенного металлоценового катализатора Me₂SiInd₂ZrCl₂ /Метилалюмоксан (MAO) при варьировании температуры отдельных стадий:

а) На первой стадии процесса при 30 0 C синтезировали необходимое количество фракции СВМПЭ с молекулярной массой 1000 кг/моль. Далее температуру зоны полимеризации, в которой находилась суспензия СВМПЭ в растворителе с распределенными в ней живыми активными центрами, поднимали до 70 0 C и вводили расчетное количество фракции низкомолекулярного полиэтилена высокой плотности с молекулярной массой 160 кг/моль (НМПЭ-1) с образованием реакторной смеси СВМПЭ/НМПЭ-1.

б) Для получения смеси с обратным порядком введения компонентов НМПЭ-1/СВМПЭ, на первой стадии процесса при 70 0 С синтезировали матрицу НМПЭ-1, а на второй стадии при 30 0 С получали необходимое количество СВМПЭ.

2. Метод двухстадийного процесса гомополимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с гексеном-1 в присутствии одного гомогенного металлоценового катализатора Me₂SiInd₂ZrCl₂/MAO при 30 ⁰C. За счет варьирования мольного отношения концентраций сомономеров на стадии сополимеризации получены смеси СВМПЭ с сополимерами этилена с гексеном-1 (СЭГ), содержащие 3, 11, 19, и 37 мол.% гексена-1 (соответственно СЭГ-1, СЭГ-2, СЭГ-3, СЭГ-4).

3. Методом одностадийной полимеризации с тандем катализатором металлоценового Me₂SiInd₂ZrCl₂/MAO катализатора, основе на формирование 2,6-[2,4,6отвечающего СВМПЭ. И за ((CH₃)₃C₆H₂NCCH₃)₂C₅H₃N]FeCl₂/MAO постметаллоценового катализатора, отвечающего за получение полиэтилена высокой плотности с молекулярной массой 60 кг/моль (НМПЭ-2), при заданном мольном отношении компонентов каталитической системы и температуре процесса 30 ⁰С синтезирована полимер-полимерная смесь СВМПЭ/НМПЭ-2. Мольное отношение компонентов тандем катализатора определяли исходя из активности каждого из катализаторов в полимеризации этилена.

Характеристики индивидуальных компонентов полимерполимерных смесей представлены в таблице 1.

сополимеров Для определения этилен/гексен-1, состава синтезированных сополимеризации, в одностадийной а также сополимеров, синтезированных сополимеризации стадии на в последовательных процессах получения РПС применялся метод ИК Фурье спектроскопии. Спектры регистрировали на спектрофотометре Bruker FTIR Tensor 27. Число разветвлений в образце (α=CH₃/1000 C) определяли по полосе 1378 см⁻¹. Содержание гексена-1 в сополимере для чистых сополимеров и сополимеров, входящих в состав PC, рассчитывали по формулам ([H]^{PIIC}, мол.%) и:

$$[H] = \alpha \times 100/2(500 - 2\alpha), \tag{1}$$

$$[H]^{P\Pi C} = \alpha Q_E \times 100/2(500 - 2\alpha) Q_E^{II}, \qquad (2)$$

где $Q_E = Q_E^I + Q_E^{II}$;

Q_E^I, моль — суммарное поглощение этилена на стадии гомополимеризации;

QE^{II}, моль — суммарное поглощение этилена на стадии сополимеризации в последовательных процессах.

	Мw, кг/моль	Mw/Mn	Содержание гексена-1 в СЭГ, мол.%	CH ₃ /1000C	Кристал- личность, %
СВМПЭ	1000	3,3	0	0	52,5
НМПЭ-1	160	2,5	0	0	62,2
НМПЭ-2	60	2,5	0	0	83
СЭГ-1	250	2,5	3	14	30
СЭГ-2	132	2,3	11	45	7
СЭГ-3	110	2,5	19	67	0
СЭГ-4	63	2,5	37	106	0

Таблица 1 — Характеристики индивидуальных компонентов РПС

Из сравнения данных таблицы 1 и таблицы 2 следует, что в последовательных процессах гомо- и сополимеризации этилена с гексеном-1 с получением смесей СВМПЭ/СЭГ предварительная стадия полимеризации этилена не оказывает влияния на состав вводимых сополимеров.

молекулярно-массовых Исследование характеристик синтезированных полимерных материалов проводили на приборе GPC «Waters 150С» в 1,2,4-трихлорбензоле при 140 °С. На кривых ММР композиций, например, СВМПЕ/СЭГ (рисунок 1), наблюдалась бимодальность. Причем позиции максимумов совпадали с позициями индивидуальных составляющих максимумов компонентов, соответствующем синтезированных В одностадийном процессе, например, НМПЭ-1 и СВМПЭ (рисунок 1 б, кривые 2 и 1 соответственно). Это свидетельствует об отсутствии влияния предварительной стадии полимеризации этилена на молекулярно-массовые характеристики фракций, образующихся в последующей стадии.

Теплофизические характеристики полимерных материалов (таблица 2) анализировали на сканирующем калориметре («Netzsch», Германия, модель DSC-204 F1) при скорости нагревания 10 град/мин в диапазоне 30-160 ⁰C. Температурный интервал неизотермической кристаллизации образцов определяли при постоянной скорости охлаждения 10 град/мин. Расчет степени кристалличности образцов проводили, исходя из данных

второго плавления. За теплоту плавления идеального кристалла ПЭ принимали ∆H=288 Дж/г.



Lg MM

Lg MM

а) 1 — СВМПЭ/СЭГ-З, 2 — СВМПЭ-СЭГ-4;
б) 1 — СВМПЭ, 2 — НМПЭ-1, 3 — СВМПЭ/НМПЭ-1
Рисунок 1 — Кривые молекулярно-массового распределения РПС на основе СВМПЭ, включающие ~ 50 мас.% модифицирующего компонента

РПС	Состав СЭГ в РПС	Mw/Mn	Данные ДСК, второе плавление			
	мол.%		Тпл, ⁰С	α, %		
СВМПЭ/НМПЭ-1	0	5,6	133,8	64,2		
НМПЭ-1/СВМПЭ	0	6,0	134,2	62,6		
СВМПЭ/НМПЭ-2	0	5,5	134,5	58,5		
СВМПЭ/СЭГ-1	2,8	5,5	132,8	24,3		
СВМПЭ/СЭГ-2	11,0	5,8	131,4	29,7		
СВМПЭ-СЭГ-3	18,5	6,0	134,0	25		
СВМПЭ-СЭГ-4	36,5	7,9	108,3	22,5		

Таблица 2 — Теплофизические свойства РПС на основе СВМПЭ

Как видно из таблицы 2, все синтезированные РПС на основе СВМПЭ за исключением смеси СВМПЭ-СЭГ-4 на основе полностью аморфного СЭГ-4 с очень высоким содержанием гексена-1 (37 мол.%), имели близкие температуры плавления (~ 131-134 ⁰C). В отличие от НМПЭ-1/СВМПЭ композиция СВМПЭ/НМПЭ-1 имела повышенную относительно НМПЭ-1, полученного в одностадийной полимеризации (таблица 1), степень кристалличности. Такой эффект повышения степени кристалличности с увеличением содержания в фракции СВМПЭ в механических смесях известен из литературы и его объясняют нуклеирующим действием СВМПЭ [4,5]. Это может быть связано с большей неоднородностью реакторной смеси СВМПЭ/НМПЭ-1 по сравнению с НМПЭ-1/СВМПЭ. Полимер-полимерные смеси, синтезированные в присутствии тандем-катализаторов имели степень кристалличности 58%, близкую к α, рассчитанной из правила аддитивности. В то же время введение в СВМПЭ сополимеров этилен/гексен-1 различного состава (от 3 до 37 % мол.% гексена-1) приводит к образованию полимерных материалов с гораздо более низкой степенью кристалличности ~ 25 %.

Таким образом, при введении в СВМПЭ модифицирующих фракций различной природы можно получать материалы с присущими им особенностями надмолекулярной структуры, что отражается на деформационно-прочностных свойствах РПС и показателях текучести их расплавов (ПТР).

Величины деформационно-прочностных характеристик, синтезированных РПС и их компонентов – модуля упругости при разрыве (E_P), прочности при разрыве (σ_P) и относительного удлинения при разрыве (ϵ_P) определяли с использованием универсальной испытательной машины «Instron 3365» в соответствии с ГОСТ 11262 и ГОСТ 9550 (таблица 3). Образцы в форме двухсторонних лопаток вырезали из пластин толщиной 0,4 – 0,6 мм, приготовленных в пресс-форме закрытого типа. Статистическую обработку результатов испытаний не менее 6 образцов проводили по ГОСТ 14359.

Из сравнения свойств РПС на основе СВМПЭ и НМПЭ-1 видно, что смесь, в которой в качестве матрицы выступал НМПЭ-1 (НМПЭ-1/СВМПЭ), показывала более высокие значения прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве, чем смесь, полученная при обратном введении компонентов (СВМПЭ/НМПЭ-1), по-видимому, из-за более высокой однородности этого материала. Причем для НМПЭ-1/СВМПЭ σ_p составляет 38±3 МПа, что с учетом доверительных интервалов близко к прочности немодифицированного СВМПЭ (40±4). Величины модуля упругости для обеих РПС превышали величину Ер немодифицированного СВМПЭ.

Реакторная смесь СВМПЭ/НМПЭ-2 по сравнению с немодифицированным СВМПЭ проявляла более низкие прочностные свойства ($\sigma_p = 31\pm 2$ МПа). Однако присутствие СВМПЭ в НМПЭ-2 привело к появлению у материала высоких пластических свойств. Величина ε_p составила 600+30%, в то время как сам НМПЭ-2 разрушался хрупко ($\varepsilon_p = 2,4\pm0,5$ %).

Все композиции СВМПЭ/СЭГ обладали пониженными относительно СВМПЭ величинами модуля упругости при растяжении. При этом композиции, включающие СЭГ-1 и СЭГ-2, соответственно с 3 и 11 мол.% гексена-1 продемонстрировали достаточно высокие значения прочности при разрыве и хорошие пластические свойства. Изменение микроструктуры сополимерной фракции, т.е. повышение содержания гексена-1 привело к резкому снижению рассматриваемых характеристик материала, по-видимому, из-за высокой его неоднородности.

	$\sigma_{p,}$	ε _p ,	Е _{Р,} МПа	ПТР, 190 ⁰ С,			
РПС				при нагрузке, кг			
	Iviiia	70		21,6	10	5	2,16
СВМПЭ	40±4	550±30	733±20	0	0	0	0
НМПЭ-1	33±2	800±30	1230 ± 30		1,79		
НМПЭ-2	28±2	2,4±0,5	1670 ± 30			40	12,15
СВМПЭ/НМПЭ-1	31±1	620±20	1080 ± 30	0	0	0	0
НМПЭ-1/СВМПЭ	38±2	720±40	890±20	1	0,07	0	0
СВМПЭ/НМПЭ-2	31±2	600±30	1108 ± 56	3,84	0,62	0,11	
СВМПЭ/СЭГ-1	35±3	590±42	550±56	0	0	0	0
СВМПЭ/СЭГ-2	19±2	640±90	100±5		1,6	0,47	0,1
СВМПЭ-СЭГ-3					2,5	0,67	0,11
СВМПЭ-СЭГ-4						9,2	3,0

Таблица 3 — Физико-механические свойства РПС на основе СВМПЭ

Введение в СВМПЭ второго компонента в виде полиолефинов с хорошей текучестью является традиционным способом улучшения способности материала к переработке [6]. Показатели текучести расплавов (ПТР) образцов измеряли на приборе IIRT-5 при 190 °C и нагрузках 2.16, 5, 10 и 21.6 кг (ГОСТ 11645-73). Из данных таблицы 3 видно, что СВМПЭ, смеси СВМПЭ/НМПЭ-1 и СВМПЭ/СЭГ-1 не текли даже при нагрузке 21,6 кг. В то же время в случае РПС на основе СВМПЭ НМПЭ-1 ПТР полимер-полимерной смеси НМПЭ-1/СВМПЭ, полученной при обратном порядке введения компонентов, составил 1,0 г/10 мин. при нагрузке 21,6 кг и 0,07 г/10 мин. при нагрузке 10 кг. Введение в СВМПЭ в качестве второго компонента таких модифицирующих составляющих, как НМПЭ-2, СЭГ-2, СЭГ-3 и СЭ-4, позволил существенно повысить показатель текучести расплава смесей. Эти материалы текли даже при нагрузках 5 кг и 2,16 кг. Причем, в случае СВМПЭ/НМПЭ-2, наблюдалось сочетание высокого композиций значения ПТР с достаточно высоким комплексом деформационнопрочностных характеристик этих материалов.

Таким образом, реакторный метод получения полимер-полимерных смесей является эффективным способом введения СВМПЭ В модифицирующих полимерных фракций с заданными свойствами. На комплекс характеристик, рассмотренных РПС, включая морфологию, деформационно-прочностные и реологические свойства, оказывает влияние как природа второго компонента (молекулярная масса НМПЭ, состав C $\exists \Gamma$), так И способ ИХ получения (двухстадийный последовательный процесс или одностадийная полимеризация на тандемкатализаторе). В случае реакторных полимерных смесей СВМПЭ с НМПЭ-1 большое влияние имеет последовательность стадий получения компонентов смеси. Получены реакторные смеси на основе СВМПЭ,

обладающие высокими деформационными свойствами и повышенными относительно СВМПЭ значениями ПТР.

Работа выполнена по Госзаданию 44.6, № 0082-2014-0014 и за счет средств Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект мол_а № 18-33-00825.

Список использованных источников

1. Stürzel, M. From Multisite Polymerization Catalysis to Sustainable Materials and All-Polyolefin Composites [текст] / M. Stürzel, S. Mihan, R. Mülhaupt // Chemical Reviews. — 2016. — V.116. — № 3. — P. 1398–1433.

2. Ushakova, T. M. Influence of copolymer fraction composition in ultrahigh molecular weight polyethylene blends with ethylene/1-hexene copolymers on material physical and tensile properties / T. M. Ushakova, E. E. Starchak, V. G. Krasheninnikov, V. G. Grinev, T. A. Ladygina, L. A. Novokshonova. // Journal of Applied Polymer Science. 2014. — V. 131. — DOI: 10.1002/APP.40151.

3. Ruff, M. Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending: 2. Particle Design / M. Ruff, C. Paulik // Macromol. React. Eng. — 2013. — № 7. P. 71–83.

4. Boscoletto, A. B. An Investigation On Rheological And Impact Behavior Of High Density And Ultra High Molecular Weight Polyethylene Mixtures / A. B. Boscoletto, R. Franco, M. Scapin, M. Tavan // Eur. Polym. J. — 1997. — № 33. P. 97–104.

5. Diop, M.F. Well-mixed blends of HDPE and ultrahigh molecular weight polyethylene with major improvements in impact strength achieved via solid-state shear pulverization [TERCT] / M.F. Diop, W.R. Burghardt, J.M. Torkelson // Polymer. — 2014. — V.55. — № 19. — P. 4948–4958.

6. Zuo, J.-D. Preparation of HDPE/UHMWPE/MMWPE blends by twostep processing way and properties of blown films [TERCT] / J.-D. Zuo, Y.-M. Zhu, S.-M. Liu, Z.-J. Jiang, J.-Q. Zhao // Polym. Bull. — 2006. — V. 58. — N_{2} 4. — P. 711–722.

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ЗАЩИТНЫХ ВОЛОКОН, ОКРАШЕННЫХ МЕТОДОМ КРЕЙЗИНГА

О.Н. Карандаева, Е.В. Денькова, А.В. Шевченко

ФГУП «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации, Свободный проспект, д.4, 111123, Москва, Россия

Введение

Крейзинг полимеров — это процесс образования в объёме и на поверхности деформируемого полимерного материала системы поперечных микротрещин с характерной пористой структурой. При этом, в полости формируемых крейзов микропустоты (поры) чередуются с анизотропными фибриллярными микротяжами, соединяющими стенки трещин, которые образованы упруго деформированным монолитным полимером [1, 2]. Доля объёма крейза, занимаемая порами, имеющими диаметр 5-20 нм, составляет 40 – 60% [3], причём объём микропустот возрастает при увеличении степени растяжения образца в процессе роста трещин.

Известны два вида крейзинга, которые реализуются при деформации полимеров в физически активных жидких средах, или, как их называют, (AAC): адсорбционно-активных классический (при вытяжке стеклообразных некоторых кристаллических полимеров) И и делокализованный, или межкристаллитный (наблюдается только для кристаллических полимеров) [4-8]. Основное различие между двумя видами крейзинга состоит в размерах локальных зон деформации. Для полимеров, деформируемых по механизму классического крейзинга, ширина крейзов может достигать нескольких микрон, а длина нескольких миллиметров и более. При этом развитие крейзов осуществляется путем постепенного расходования неориентированного блочного полимера перехода непрерывного в процессе его высокодисперсное в ориентированное состояние в объеме растущих крейзов.

Таким образом, крейзы зарождаются на поверхности полимерного тела, одноосно растягиваемого в адсорбционно-активной среде (ААС), а их число и распределение по поверхности определяется множеством факторов, важнейшими из которых являются технологическая наследственность, физико-химическое (термодинамическое) сродство жидкости и полимера, скорость растяжения и геометрия исследуемого образца [9–11].

При растяжении полимерных волокон в ААС возникающие крейзы мгновенно заполняются жидкой фазой. Возникновение фибриллярно-пористой структуры при крейзинге возможно только в том случае, если

образующиеся поры непрерывно заполняются окружающей жидкой средой, в которой ведут деформацию полимера. Если вытяжка осуществляется в растворе, содержащем какие-либо защитные добавки, последние проникают в нанопористую структуру крейзов вместе с растворителем. В результате и полимер, и низкомолекулярное вещество оказываются взаимно диспергированными до наноразмерного уровня и, поскольку система пор в крейзованном полимере взаимосвязана, образуют высокодисперсную, очень однородную смесь.

Метод крейзинга обеспечивает возможность вводить в структуру волокон различные вещества, даже такие, которые традиционными способами формования ввести не удаётся, обеспечивая их равномерное распределение в поверхностном слое [12]. К ним, в частности, относятся водорастворимые красители И органорастворимые пигменты. Захваченные крейзами красящие вещества удерживаются в поверхностном слое волокна, а содержащая их ААС удаляется из пор по растяжения мере возрастания степени материала. При этом осуществляется процесс структурного капсулирования красящей добавки в порах, а также ориентационная вытяжка волокна и его структурное Возможность окрашивания упрочнение. синтетических волокон водорастворимыми красителями методом крейзинга экспериментально подтверждена в ряде опубликованных источников [13, 14].

Кроме вышеизложенного следует сказать возможностях 0 использования жестко-эластичных материалов, полученных методом сухого растяжения ("холодного крейзинга") полиолефинов для введения в них защитных веществ. В таких материалах образуется система взаимосвязанных нанопор. При многократной вытяжке материала и последующем изометрическом отжиге нанопоры частично сливаются микропоры. В результате между собой, образуя формируется микропористая мембрана, имеющая открытые поры на всей поверхности в направлении, поперечном оси её вытяжки. При толщине плёнки 20-25 мкм пористость достигает 46-48 %, а размер пор 0,04 х 0,12 мкм; температура плавления модифицированной плёнки находится в области Эксплуатационные характеристики (прочность 5°С. 165 ± при растяжении, усадка, стойкость к кислотам и щелочам) достаточно высокие и удовлетворяют требованиям, предъявляемым к полимерным защитным средствам.

Поры такой мембраны могут заполняться защитным веществом при погружении в раствор, который его содержит. Раствор (расплав) защитного соединения также может локально наноситься на поверхность мембраны с последующей её пропиткой. Затем на поверхность дополнительно наносится изолирующее покрытие и, таким образом, защитное вещество капсулируется внутри мембраны. Вполне очевидно, что из-за простоты операций введения защитного вещества и их доступности, с технологической точки зрения полимерная мембрана

такого типа является наиболее удобным носителем для получения модифицированных материалов с заданным комплексом защитных свойств.

Впервые фибриллярно-пористая структура была установлена при прямом микроскопическом исследовании деформированных в ААС тонких полимерных плёнок с помощью трансмиссионного электронного микроскопа [15], а также методом малоуглового рентгеновского рассеяния [16]. Следует отметить, что структура крейзов, возникающих в ААС, является недостаточно стабильной, вследствие чего удаление ААС из объёма крейзов при сушке сопровождается их структурной перестройкой. Поэтому различают "нативную" структуру крейзованного материала, образованную сразу после деформации, когда полимер ещё содержит стабилизирующую ААС, и структуру после его сушки и усадки [17].

Необходимость удаления ИЗ крейзов AAC позволяет не непосредственно применять метод электронной микроскопии для исследования структуры полимерного материала и распределения капсулированной введённой него добавки. Данный метод В предусматривает помещение исследуемого образца в вакуум и разрушение образованной при вытяжке полимера "нативной" структуры. Поэтому исследование "нативной" структуры в основном проводилось методами малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и проницаемости жидкости под действием градиента давления [18, 19]. Эти методы требуют использования модельных представлений и получаемые данные могут быть неоднозначными. Еще более сложной является интерпретация сведений о структуре и распределении в крейзах введённого защитного вещества.

Принципиальная новизна подхода авторов данного материала заключается возможности проведения прямого реализации В крейзованного полимерного исследования структуры материала с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN MIRA 3 LMH производства фирмы TESCAN (Чехия) (рисунок 1). Микроскоп содержит автоэмиссионный катод с полевой эмиссией Шоттки, который обеспечивает получение изображений высокого разрешения, контрастности, с низким уровнем шумов и In-Beam детектор, встроенный в объективную линзу, позволяющий получать изображения превосходного качества во вторичных и в отраженных сверхвысокого электронах разрешения улучшенной для И чувствительности к тонким структурам поверхности. Кроме этого, новизна решения заключается в одновременном использовании метода ионного травления и полировки для выполнения наклонного среза, очистки и полировки поверхности исследуемого образца. Новые методы ионного травления и полировки активно развиваются и считаются многообещающими проведения исследовательских для работ с применением СЭМ. В работе использовалась установка для ионного

травления SEMPrep2 компании TECHNOORG LINDA (Венгрия), внешний вид которой приведён на рисунке 2.



Рисунок 1 — Внешний вид сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMH



Рисунок 2 — Внешний вид установки для ионного травления SEMPrep2

Известно, что ионные методы пробоподготовки менее чувствительны к микроструктуре образца и его химическому составу [20]. Метод ионного травления универсален, подходит для любых материалов, в том числе к полимерным. Его главные достоинства:

1) является газофазным процессом, проводимым при низком давлении, поэтому легко контролируем;

- 2) применим к любым материалам, а не только к электропроводящим;
- позволяет обрабатывать мультислои в плоскости, перпендикулярной слоям;
- 4) позволяет обрабатывать малоразмерные объекты, в том числе области менее 1 мкм.

Скорость травления max, если пучок перпендикулярен поверхности (что обычно не используется на практике), а атомные веса ионов и обрабатываемого материала близки. Скорость травления зависит от энергии, но при больших её значениях возможны повреждения образца. Поэтому энергию ограничивают несколькими кэВ.

Первоначальная и наиболее важная стадия исследования объектов в СЭМ — это подготовка образцов, которая включает несколько этапов: отбор, резка, стабилизация, заливка, механическая и химическая пробоподготовка, устранение заряда нанесением покрытий, в том числе и нанесение токопроводящих покрытий на непроводящие образы.

Напыление токопроводящего покрытия является важней стадией пробоподготовки, обеспечить поскольку позволяет сток накапливающегося заряда облучаемой электронным с зонлом поверхности непроводящего образца, что сохраняет его от сгорания, устраняет образование артефактов в изображении. Толщина такого слоя должна быть как можно тоньше (порядка 1–2 нм), чтобы, с одной стороны, обеспечить усиление полезного сигнала, а с другой не - закрыть собой изучаемый объект.

Для проведения пробоподготовки использовалась система напыления компании Quorum Technologies (Великобритания) с форвакуумным насосом, представленная на рисунке 3.



Рисунок 3 — Напылительная система Quorum Q150

1. Изготовление модельных образцов защитных волокон

Потребительские свойства окрашенных защитных волокон формируются в процессе их изготовления, при этом решающее значение имеют выбор красителя и способа крашения материала. Важную роль для обеспечения требуемых защитных свойств, прежде всего оптических, играют специфичность окраски и надёжность удерживания красителя волокном.

В данной работе модифицированию по методу классического «мокрого» крейзинга подвергались неориентированные волокна из полиэтилентерефталата (ПЭТ). Волокна образовывали комплексную нить номинальной линейной плотностью 146 текс, которая содержала 140 филаментов, при этом диаметр элементарного волокна составлял 50 мкм. Для окрашивания волокон приготавливался раствор водорастворимого красителя — прямого эриопрочного Шарлах IAP в адсорбционно-активной среде.

Модельные образцы защитного полиэфирного волокна по методу «мокрого» крейзинга изготавливались с помощью лабораторного устройства для деформации полимерных материалов в жидкостях. Процесс растяжения неориентированных нитей в красящей ААС и их последующей сушки представлен на рисунке 4. Степень (кратность) вытяжки волокна варьировалась в интервале от $\varepsilon^* = 2,5$ (т. е. $\varepsilon = 150\%$) до $\varepsilon^* = 4,0$ ($\varepsilon = 300\%$). Скорость растяжения волокон составляла 8 мм/мин, а температура ААС – 24-26°С. Сушка окрашенной нити проводилась в воздушном потоке при температуре 26-28°С, после чего растягивающее усилие снималось и нить промывалась проточной водой при комнатной температуре. Затем нить окончательно высушивалась на воздухе в обычных условиях.



Рисунок 4 — Крашение полимерных волокон методом «мокрого» крейзинга

Модельный образец защитного волокна №1 изготавливался при растяжении нити до кратности $\varepsilon^* = 4.0$ ($\varepsilon = 300\%$). Волокно является ориентированным, поскольку получения для полностью ориентированного образца степень вытяжки должна быть 3,8 – 4,5 [13]. меньшей степени растяжения волокно имеет характерную При поверхностную микродефектность. В местах проникновения жидкой ААС в крейзы возникают перенапряжения и образуются специфические микротрещины. Такие микротрещины способны выдерживать большие нагрузки. При деформировании физико-механические нити в направлении приложенного напряжения ориентирование происходит в местах микротрещин. На рисунке 5 (а, б) представлен образец полностью ориентированного волокна в сравнении с полученным при степени вытяжки $\varepsilon^* = 2,0.$



а — степень вытяжки $\varepsilon^* = 4,0$ ($\varepsilon = 300\%$) б — степень вытяжки $\varepsilon^* = 2,0$ ($\varepsilon = 100\%$) Рисунок 5 — Внешний вид защитного волокна, окрашенного методом "мокрого" крейзинга

Модельный образец №2 был получен при степени растяжения полиэфирной нити є* = 2,5 (є = 150%). Известно, что наиболее интенсивное крейзообразование происходит при кратности вытяжки в є* пределах от 2 до 3 [14]. Представляло интерес оценить возможность введения В крейзы органорастворимого красителя или люминесцирующего поверхностном соединения при крашении. Экспериментальным путём было установлено, крейзы что деформированного волокна могут заполняться красящим (люминесцирующим) компонентом, не растворимым В воде, но растворимым при повышенной температуре в адсорбционно-активной среде. В таких условиях, вероятно, наблюдается максимальное раскрытие крейзов и содержащихся в них наноразмерных пор, их эффективное заполнение красящим раствором. Затем осуществляется промывка нити горячей водой с температурой, близкой к АСС. При поступлении воды вглубь крейзов происходит высаживание в них кристаллов красителя (люминофора) их закрепление В полимерном материале, И а адсорбционно-активная среда удаляется из волокна. После этого модифицированное волокно высушивается на открытом воздухе при обычных условиях. Указанным способом в состав полиэфирных волокон вводился люминофор Орлюм белый 505Т производства ООО "ОЛБО", представляет собой этиловый 2-[2-(4который эфир метилфенилсульфонамидо) бензамидо] бензойной кислоты.

Для изготовления модельного образца защитного волокна №3 авторский использовался запатентованный способ получения полимерных плёнок с дискретным люминесцентным окрашиванием [21]. Основой для ИХ получения служит гидрофилизированная полипропиленовая микропористая мембрана, полученная методом сухого растяжения. Гидрофилизация мембраны осуществлялась путём пропитки в 6% (вес.) растворе неиногенного ПАВ ОП-7 в этаноле с последующей сушкой на воздухе до удаления спирта. Полученный материал восприимчив к водным красочным системам, а также обладает хорошими адгезионно-когезионными свойствами.

На одну из сторон мембраны наносилась термоактивируемая плёнка, состоящая из полиэтилентерефталатного (ПЭТФ) слоя и адгезионного (сополимер этилена с винилацетатом). Затем на свободную поверхность полученного материала каплеструйной принтерной печатью наносилась водная краска, содержащая люминофор. Образец высушивался на воздухе при 22-25°С в течение 2 часов, после чего проводилось его ламинирование со стороны печати. В результате был получен многослойный полимерный материал, который представлял собой модифицированную мембрану с люминесцентной краской, заламинированную с обеих поверхностей в плёнку. Строение материала представлено на рисунке 6. Из полученного материала нарезались волокна прямоугольного профиля заданной длины и толщины.



1 — микропористая плёнка-основа (мембрана), 2 — зоны материала в разрезе, содержащие люминофор, 3 — ламинирующая плёнка; 4 — термоактивируемый слой ламинирующей плёнки

Рисунок 6 — Строение многослойного материала с дискретным люминесцентным окрашиванием

Указанным способом в состав защитных волокон вводился люминофор Орлюм белый 570 ВТ ООО "ОЛБО", представляющий собой пентанатриевую соль 4-(4,6-бисдиацетилимино-1,3,5-триазин-2-иламино)-3-(бензо[d]тиазол-2-ил)бензолсульфокислоты. Водная люминесцентная краска для каплеструйной печати изготавливалась по авторскому патенту [22] и наносилась с помощью принтера.

2. Обсуждение результатов исследования модельных образцов защитных волокон

Для проведения электронно-микроскопического исследования выполнялся наклонный срез модельных образцов защитных волокон. Ионный пучок установки SEMPrep 2 (модель SC-2000) позволяет производить точный и аккуратный срез выбранной области поверхности с помощью ионной пушки высокой энергии с последующей процедурой деликатной очистки поверхности среза пушкой низкой энергии. При этом обеспечивается угол наклона 30°, 45° и 90° с помощью специальных держателей. На рисунке 7 показан процесс выполнения наклонного среза ионным потоком.



а — направление пучка; б — размещение и угол наклона держателя Рисунок 7 — Наклонный срез модельного образца при ионном травлении

С использованием установки Technoorg LINDA SEMPrep2 было выполнено продольное рассечение модельного образца 1. На рисунке 8(а) представлен срез волокна ионным пучком вдоль оси вытяжки. Использовался пучок ионов Ar с энергией 10 keV, наклон держателя составлял 30°, а время травления 120 минут при скорости 1,5 мкм/мин. Электронная микрофотография получена с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMH при ускоряющем напряжении 10 kV и увеличении 3,46 x 10³. На рисунке 8 (б) показан фрагмент сечения данного образца при увеличении 13,8 x 10³. Анализ снимка показывает, что подвергнутое растяжению в ААС до кратности ε^* = 4,0 волокно в глубине частично сохраняет структуру крейзов, которые имеют "пластинчатый" вид.

Таким образом, применение метода ионного травления, реализуемого с помощью установки Technoorg LINDA SEMPrep2, обеспечивает получение чётко визуализируемых прецизионных срезов с качественной финальной полировкой образованной поверхности среза. Использование катода с полевой эмиссией Шоттки в сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMH позволяет снизить количество шумов, улучшить качество сигнала, получить исчерпывающую информацию о внутренней структуре образца.



а – внешний вид волокна после ионного травления; б – фрагмент сечения
 Рисунок 8 — Электронная микрофотография продольного среза модельного образца 1

Такая информация может быть получена при ещё большем увеличении фрагмента сечения среза. На рисунке 9 приведена фотография стенки "пластинки" при увеличении 200000. В данном случае на стенке отчётливо обнаруживаются дисперсные включения наноразмерного уровня, которые, вероятно, представляют собой частицы (нанокластеры) введённого в защитное полимерное волокно красителя. Частицы имеют широкое распределение по размерам и покрывают практически всю поверхность. Среднеобъёмный диаметр их составляет 14 нм, хотя встречаются и более крупные образования (агломераты) до нескольких десятков нанометров. Таким образом, на основе предложенного подхода получены структурном быть данные распределении могут 0 капсулированного в волокне вещества, среднеобъёмном диаметре диспергированных частиц, их распределении по размерам и удельном количестве на единице площади крейзов.

На рисунке 10 (а–в) представлены варианты поперечного среза узкой и широкой части модельного образца 2. Узкая часть представляет собой участок ориентированного волокна, образованный после коллапса крейзов, а широкая – участок с сохранённой их структурой.

На рисунке 10 (а) показан поперечный срез ориентированного волокна, а отчётливо наблюдается также процесс вытяжки крейзованного материала образования полимерного В местах микротрещин, ориентационного упорядочивания его каркаса и уплотнения. Продольный срез такого участка с образованной упорядоченной структурой приведён на рисунке 10 (б).



Рисунок 9 — Электронная микрофотография частиц красителя, капсулированного в полимерном волокне

Структурную картину поперечного сечения широкой части можно видеть на рисунке 10 (в). Анализ её даёт наглядное представление о протекании процесса кристаллизации растворимого в адсорбционноактивной среде люминофора непосредственно внутри крейзов волокна. Сведения о внешнем виде кристаллов, их форме, размере, распределении в глубине волокна могут быть получены с помощью снимка (г) риунок 10. Так, в частности, можно видеть образование микрокристаллов, имеющих форму, близкую к ромбической со среднеобъёмным диаметром 0,5 мкм. Снимок получен при увеличении 36 х 10³, угол наклона среза составлял 30°.





а — участок вытянутого волокна после коллапса крейзов; б — продольное сечение вытянутого участка; в — поперечное сечение волокна до коллапса крейзов; г — форма и распределение кристаллов люминофора в крейзах
 Рисунок 10 — Структурная картина поперечного среза модельного образца 2

Поперечное сечение модельного образца 3 на срезах защитного волокна, не содержащих краску и участках, где она присутствует, представлено на рисунке 11 (а, б). Угол наклона среза составлял 90°. микрофотографий Анализ показывает выгодные преимущества применения метода ионного травления для исследования внутреннего строения изучаемого объекта. Получены с высоким разрешением высококонтрастные изображения ровного среза микропористой полипропиленовой мембраны, на которых различима структура ламелей и микрофибриллярных прослоек полимерного материала (рисунок 11 а).

На поверхности среза деформированного полипропилена чётко видны перпендикулярные оси вытяжки полимера. Их толщина ламели. ориентировочно составляет 40-60 HM. Между ними различимы фибриллярные тяжи, ориентированные вдоль оси вытяжки. Расстояние между ламелями вдоль направления вытяжки в среднем оценивается в пределах 100-200 нм, а между соседними фибриллами 30-50 нм. Также на рисунке 11 (б) отчётливо визуализируется процесс внедрения водной краски с люминофором в поры, заполнения микропористой мембраны вдоль ламелей и растекания её вдоль оси деформирования полимера по фибриллярным тяжам. Полученная информация о распределении красочной системы в полимерном материале может использоваться для корректирования его структурно-механических и физико-химических свойств, в частности, оптимизации краевого угла смачивания микропористой мембраны, используемой при изготовлении защитного волокна.





Рисунок 11 — Электронная микрофотография поперечного среза модельного образца 3

Заключение

В результате проведённых исследований впервые реализована возможность проведения прямого исследования структуры крейзованного полимерного материала с помощью сканирующей электронной микроскопии высокого разрешения в сочетании с методом ионного травления. Высокое разрешение микроскопа обеспечивается за счёт использования автоэмиссионного катода с полевой эмиссией Шоттки, а процесс ионного травления и полировки реализуется для выполнения наклонного среза, очистки и полировки поверхности исследуемого образца. Для исследований разными способами и при различных режимах изготавливались модельные образцы полимерных крейзованных волокон. применением нового подхода к проведению электронно-С микроскопического исследования образцов достоверно и детально строения, охарактеризованы особенности их получены данные о распределении введённого в крейзы защитного вещества. Получено наглядное представление протекании процесса 0 структурного капсулирования вещества в полимерном материале.

Список использованных источников

1. Ярышева Л.М., Рухля Е.Г., Ярышева А.Ю., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Крейзинг как метод создания полимерных смесей. // Обзорный журнал по химии. Т. 2, № 1, 2012 г., стр. 3–21.

2. Капсулирование в полимерных плёнках // А.П. Кондратов, А.Н. Громов, В.Н. Манин. М.: Химия, 1990. — 192 с.

3. Kambour R.P.//J. Polymer Sci., 1964. V. 2. P. 4159.

4. Volynskii A. L., Bakeev N. F. Solvent crazing of polymers. 1995. Amsterdam, New York, and Tokyo: Elsevier. 410 c.

5. Kotoul M. Micromechanical and thermodynamical aspects of environmental crazing. // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. № 13. P. 3333–3347.

6. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. 2005. Москва: Физико-математическая литература. 230с.

7. Луковкин Г.М. Механика деформации и структурного разрушения аморфных стеклообразных полимеров в адсорбционноактивной среде: диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук: 01.04.19/Место защиты: Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я.Карпова. — М., 1986. 418 с.

8. Волынский А. Л., Аржакова О. В., Ярышева Л. М., Бакеев Н. Ф. Делокализованный крейзинг полимеров в жидких средах. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2000. Т. 42. № 3. Стр. 549–564.

9. Синевич Е.А., Бакеев Н.Ф. / Высокомол соед. 1978. Сер. А. Т. 20. № 6. С. 1358.

10. Волынский А.Л., Луковкин Г.М., Ярышева Л.М. и др. // Высокомол соед. 1982. Сер А. Т. 24. № 10. С. 2357.

11. Ярышева Л.М. Пазухина Л.Ю., Волынский А.Л. и др. // Высокомол соед. 1982. Сер А. Т. 24. № 9. С. 2149.

12. Волынский А.Л. Универсальный метод получения нанокомпозитов на полимерной основе/ А.Л. Волынский, Л.М. Ярышева, Н.Ф. Бакеев// Наноисследования и разработки. – 2006. – Т.2, №3-4 – С. 11-18.

13. Крашение полиэфирных волокон с использованием метода крейзинга / А.П. Андронова, С.И. Попрядухина, И.А. Егоров, Н.Б. Алёшичева // Химические волокна, — 2011. — №1. — С. 71–74.

14. Гольдаде В.А., Кузьменкова Н.В., В.В. Кравченко, В.Е. Сыцко. Окрашивание полиэфирных волокон для защиты ценных бумаг. // Проблемы физики, математики и техники. № 1 (18), 2014 г., стр. 90–97.

15. Kambour R.P.// J. Polymer Sci., Macromol. Rev. 1973. V.7. P. 1–73.

16. Passaglia E. // J. Phys. Chem. Solids. 1987. V. 48. № 11. P. 1075–1100.

17. Ярышева А.Ю., Багров Д.В., Рухля Е.Г., Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. Первое прямое микроскопическое исследование крейзованной структуры полимера, стабилизированной жидкой средой // Физическая химия. 2011. Т. 440, № 5. С. 655–657.

18. Ефимов А.В., Щерба В.Ю., Ребров А.В. и др. // Высокомол. соед. Сер. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 828–834.

19. Ярышева Л.М. Гальперина Н.Б., Аржакова О.В. и др. // Высокомол. соед. Сер. Б. 1989. Т. 31. № 3. С. 211–216.

20. Электронная микроскопия материалов. Учебное пособие / В.Д. Андреева, И.И. Горшков. — Спб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2016. — 139 с.

21. Патент 2641138 РФ, МПК G07D7/00. Способ получения полимерной плёнки с дискретным люминесцентным окрашиванием для средств защиты бумаги от фальсификации/Шевченко А. В. (RU), Кудрявцев В. Ф. (RU), Денькова Е. В. (RU) — заявка 2015149125/13; заявлено 16.11.2015; опубл. 22.05.2017. Бюл. 15. Приоритет 16.11.2015.

22. Патент 2157393 РФ, МПК С09D11/00. Защищённая от подделки краска для цветной струйной печати/ Шевченко А.В. (RU), Бирюкова Л.А. (RU), Кудрявцев В.Ф. (RU), Конькова Н.А. (RU) — заявка 98121475/04; заявлено 22.11.1998; опубл. 10.10.2000. Бюл. 28. Приоритет 22.11.1998.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА НЕТКАНОЙ ВОЛОКНИСТОЙ ОСНОВЕ

М.А. Кондратова, Г.Н. Журавлева, А.П. Кондратов

ФГБОУ ВО Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д.38, 107023, Москва, Россия

Полиграфические технологии применяются современной В электронике для нанесения на различные типы плоских подложек электропроводящих красок, при формировании на электрических схемах активных и пассивных элементов и межэлементных соединений [1]. Появление печатных электронных резисторов способствовало поиску и разработке новых материалов, которые при определенных условиях могут заменить существующие, и минимизировать размеры готовых изделий. К печатным электронным резисторам предъявляется ряд требований по точности расположения проводящего рисунка, по величине сопротивления изоляции диэлектрика, по износостойкости и гибкости, а прочности. Актуальным направлением главное механической по использования печатной электроники является био-робототехника и бионическое протезирование, требующее создания и применения гибких и эластичных материалов, способных идентифицировать слабое внешнее воздействие на них. Для решения задач конструирования робототехнических устройств, как вариант, подходят резисторы, выполненные нанесением электропроводящей композиции на нетканые полотна печатным способом [2]. Основу электропроводящей композиции могут выполнять одностенные углеродные нанотрубки.

Анализ литературных и патентных источников показал, что данная тематика актуальна, но мало изучена и является перспективной для разработки электропроводящих материалов на основе полимерных композитов с микро и нано размерными электропроводящими наполнителями для получения элементов печатной электроники.

Наибольшее применение находит трафаретный способ печати электропроводящими красками [3], но в ряде случаев применяется и каплеструйная печать. Каплеструйный способ относится к цифровым технологиям печати и имеет преимущество по производительности и возможности оперативного изменения формы и размеров элементов печатной электроники. Однако большая часть проводящих чернил для струйной печати содержит воду в качестве растворителя, которая, как известно, поверхностным обладает высоким натяжением И избирательностью смачивания тканей и волокнистых материалов из синтетических полимеров [4], что влияет на качество печати. По этой причине весьма актуальной является задача выбора в качестве подложек и запечатываемых материалов полотен из синтетических волокон с

изменяемой структурой и достаточной проницаемостью по жидкостям. Вторая не менее важная задача – модернизация форм трафаретной печати для печати электропроводящей композицией на основе одностенных углеродных нанотрубок.

Цель работы — поиск путей повышения фазовой проницаемости печатных форм для композиций углеродных нанотрубок и определение применимости в качестве материала для печати резисторов волокнистых нетканых полотен из полипропилена, различающихся по проницаемости и плотности (развесу), а также по способу скрепления волокон.

Объекты и методы исследования

- иглопробивное полотно развесом 160 г/м²;
- термоскрепленное полотно марки «спанбонд» развесом 60 г/м²;

• композиция одностенных углеродных нанотрубок марки TUBALLTM COAT фирмы OCSiAl, производства АО «РОСНАНО»;

• формы для трафаретного способа печати;

• водный раствор смеси полиоксиэтиленгликолевых эфиров, 2%, масс.

Перед печатью в электропроводящую композицию вводился раствор ПАВ в количестве — 1%, 2%, 3%, 4% от объема концентрата углеродных нанотрубок и один состав композиции одностенных углеродных нанотрубок, что соответствует 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 г/л ПАВ в краске.

Для запечатывания нетканых полотен использовался трафаретный способ. При оптимизации технологии запечатывания произведена серия экспериментов с использованием электропроводящей композиции с разным количеством смесевого раствора ΠAB. Оттиски с электропроводящим слоем получали с использованием модифицированной печатной формы.

Нетканые материалы перед запечатыванием проходили термическую модификацию прессованием в течение 1 минуты при температуре 250°С для снижения ворсистости поверхности и чрезмерного впитывания краски в структуру полотна [1].

Для модификации нетканого полотна из синтетических волокон был сконструирован и изготовлен настольный агрегат, позволяющий уплотнять полотна давлением нагретого вала и одновременно наносить на их поверхность жидкие компоненты: активаторы поверхности, антистатики, растворы биоцидных и фунгицидных препаратов.

Результаты исследования и их обсуждение

Для достижения поставленных целей сначала исследовали влияние добавки поверхностно-активных веществ в краску на электрическое сопротивление постоянному току отпечатков. В качестве запечатываемого материала использовали оба полотна. Отпечатки получали и испытывали в идентичных условиях. Результат измерений электрического сопротивления постоянному току показан на рисунке 1. Наибольшее электрическое сопротивление постоянному току имеют резисторы, напечатанные на нетканом термоскрепленном полотне. Полотно в результате локальной термомодификации имеет неравномерную поверхность и поэтому электропроводящий слой не имеет однородной сплошности.



от количества ПАВ в краске

При введении в концентрат нанотрубок ПАВ в количестве 0,2÷0,4 г/л изменение электрического сопротивления постоянному току незначительно и находится в пределах ошибки измерения. С увеличением количества ПАВ в количестве нанотрубок до 0,8 г/л наблюдается двукратное повышение электрического сопротивления обусловленное, по-видимому, диспергированием нанотрубок под действием ПАВ и сокращением числа их контактов в слое краски. При этом существенно улучшается качество отпечатков, проявляющееся в равнотолщинности слоя краски на полотне, и снижения шероховатости поверхности отпечатка.

Для снижения сопротивления отпечатков резисторов и повышения их качества производили модификацию трафаретной печатной формы путем ее обработки раствором ПАВ.

В варианте №1 модификация печатной формы заключалась в предварительной обработке 2% раствором ПАВ печатных элементов трафаретной формы, сразу же (через мокрую форму) ракелем продавливалась электропроводящая композиция на нетканое полотно. В варианте №2 после предварительной обработки 2% раствором ПАВ печатных элементов трафаретной формы осуществляли сушку сетки при комнатной температуре. Затем сквозь модифицированную сухую форму продавливалась ракелем электропроводящая композиция на полотно.
Анализируя результаты измерений электрического сопротивления постоянному току, можно сделать следующие выводы.

Резисторы, полученные запечатыванием с дополнительной стадией через «сухую» трафаретную форму, на обеих подложках имеют меньшие значения электрического сопротивления электропроводящего слоя, чем через «мокрую», при этом стоит отметить, что на термоскрепленном полотне электрическое сопротивление выше, чем на иглопробивном.

Печать через «мокрую» трафаретную форму привела к увеличению электрического сопротивления резисторов постоянному току на полотнах, вследствие увеличения содержания ПАВ в слое краски, которая в процессе капиллярного течения сквозь сетку формы абсорбирует ПАВ. Этот эффект согласуется с результатом, представленным на рисунке 1.

После выбора оптимального варианта модификации печатной формы проведена оценка применимости печатных резисторов в качестве гибких и эластичных датчиков деформации. На рисунке 2 представлена зависимость электрического сопротивления постоянному току резисторов от деформации растяжения. Сравнивались отпечатки резисторов, выполненные на иглопробивном нетканом полотне с использованием модифицированной формы, электропроводящей краски, содержащей 0,6 г/л ПАВ и краски без добавок.



 краска без ПАВ, 2 — краска с 0,6 г/л ПАВ
Рисунок 2 — Зависимость электрического сопротивления резисторов, отпечатанных на иглопробивном полотне от деформации

Видно, что добавление 0,6 г/л ПАВ в концентрат нанотрубок понижает электрическое сопротивление резистора при растяжении более 30% и увеличивает его способность к деформации в 2 раза. Разрушение слоя электропроводящей краски на отпечатках, полученных без добавления ПАВ происходит при относительном удлинении около 60 %, а электропроводность отпечатков, полученных с добавлением в краску ПАВ, превышает 100%. Аналогичный результат получен при печати на нетканом термоскрепленном полотне (рисунок 3).

Гибкие тензодатчики на подложке из термоскрепленного полотна SpanBond имеют на порядок большие электрические сопротивления, но выдерживают без разрушения деформацию до 150%.



1 — краска без ПАВ, 2 — краска с 0,6 г/л ПАВ Рисунок 3 — Зависимость электрического сопротивления резисторов, отпечатанных на нетканом термоскрепленном полотне от деформации

Разница в предельных величинах в деформации тензодатчиков составила 40%.

Измерения электрического сопротивления резисторов переменному току производились по схеме, представленной в работе [7].

Во время измерений электрического сопротивления переменному току изменяли частоту от 50 кГц до 190 кГц. Контролируя амплитуду переменного тока с помощью осциллографа на уровне 1 мА, измеряли падение напряжения на резисторе и вычисляли его сопротивление.

Печать резисторов осуществляли через «сухую» модифицированную трафаретную форму красками с различным содержанием ПАВ.

По экспериментальным данным можно заключить, что электрическое сопротивление переменному току печатных резисторов на иглопробивном полотне, уменьшается с увеличением частоты тока по линейной функции вида ($\rho = kv + b$).

Сила переменного тока во всех отпечатанных резисторах прямо пропорциональна напряжению (по закону Ома), что говорит о стабильности электрических свойств резисторов, напечатанных красками с одностенными углеродными нанотрубками.

Заключение

Предложен способ модификации трафаретной печатной формы путем обработки сетки печатающих элементов водным раствором смеси

эфиров 0,2-0,6полиоксиэтиленгликолевых концентрацией г/л с последующей сушкой перед нанесением электропроводящих красок, нанотрубки. Показано. что лобавление содержащих полиоксиэтиленгликолевых эфиров концентрацией 0,6 г/л в краску, содержащую концентрат нанотрубок марки TUBALLTM COAT фирмы OCSiAl, повышает качество отпечатков резисторов на нетканых полотнах, незначительно повышает их электрическое сопротивление и существенно увеличивает способность отпечатков резисторов к деформации в 2 раза.

Список использованных источников

1. Gamota D., Brazis P., K. Kalyanasundaram, and J. Zhang, Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publishers: New York, 2004, ISBN 1-4020-7707-6

2. А.Р. Kondratov, I. V. Nagornova, L. G. Varepo, Тензорезистивные печатные датчики для гибких элементов систем и механизмов, 2018 Омск.

3. Khairilhijra Khirotdin, Tan Siun Cheng, Khairul Anwar Mokhtar, Printing of conductive ink tracks on textiles using silkscreen printing Journal of Engineering and Applied Sciences, VOL. 11, No. 10, 2016, pp 6619–6624

4. Савельев М.А., Комарова Л.Ю., Кондратов А.П., Адаптация синтетических нетканых материалов для использования в полиграфическом производстве // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2016.№ 2. С. 44–54.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.М. Гуреньков, В.О. Горшков, В.П. Чеботарев, Т.Н. Прудскова, Т.И. Андреева

Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», Перовский проезд, д.35, 111024, Москва, Россия, e-mail: dir@instplast.ru

Введение

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) — полукристаллический полимер, относящийся к классу полиариленэфиркетонов, с выдающимися механическими, теплофизическими, химическими, электромеханическими и другими эксплуатационными характеристиками [1, 2].

ПЭЭК нашел широкое применение в составе ТПКМ при изготовлении таких деталей, как элементы крыла, рули, элероны, киль, шпангоуты, элементы фюзеляжа, сотовые заполнители, обтекатели, створки люков, элементы и агрегаты мотогондолы двигателя: сектор спрямляющего аппарата, створки реверсивного устройства, стекатели, лемнискаты реверсивного устройства, корпус воздухозаборника, створки мотогондолы, корпус вентилятора, внутренний подвижный кожух реверсивного устройства, подвижный обтекатель и передний шпангоут реверсивного устройства, сопло наружное, корпус бустера и др. [3].

Специалистами Акционерного общества «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (АО «Институт пластмасс») разработана технология и в 2017 году организовано производство объемом до 2000 кг/год ПЭЭК, который имеет температуру длительной эксплуатации до 260°С 310°С, обладает и кратковременно до высокой деформационной теплостойкостью, устойчивостью к гидролизу, в том числе в среде водяного пара, к кислотам, щелочам, алифатическим горячего и ароматическим углеводородам, характеризуется особым поведением при горении, стойкостью к радиационному излучению. Способ получения ПЭЭК защищен патентом РФ № 2673242, приоритет изобретения от 27.06.2018, патентообладатель — АО «Институт пластмасс» [4].

Материалы и методы

В работе были исследованы следующие образцы ПЭЭК:

- гранулированный РЕЕК марки Victrex 150G;

- полиэфирэфиркетон (порошок) ТУ 20.16.40-565-00209349-2018;

– полиэфирэфиркетон (гранулы) ТУ 20.16.40-564-00209349-2018.

Термостойкость определяли методом термогравиметрического анализа по ГОСТ Р 56721-2015 на приборе Perkin Elmer 6000 STA. Условия: скорость нагрева — 5 °С/мин, атмосфера — воздух, скорость продувки — 20 мл/мин, материал тигля — корунд.

Температуры стеклования, кристаллизации и плавления – по ГОСТ Р 55134–2012 на приборе Perkin Elmer DSC 8500. Условия: скорость нагрева – 20 °С/мин, скорость охлаждения – 5 °С/мин, газ продувки – азот, скорость продувки – 20 мл/мин, масса образца – от 3 до 5 мг, материал тигля – алюминий, вид образца – гранулы. Температуру и тепловой эффект плавления определяли на втором нагреве.

Коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) – методом ТМА по ГОСТ 32618.2-2014 на приборе ТМА Q400 EM «ТА Instruments». Условия: скорость нагрева – 3 °С/мин, нагрузка 0,05 H. Образец изготовлен методом литья под давлением. Расчет КЛТР проводили в интервале температур от 30 до 350 °С параллельно и перпендикулярно направлению литья.

Массовую долю остаточного растворителя дифенилсульфона определяли по методике МВИ-038-16, разработанной АО «Институт пластмасс», методом экстракции ацетоном.

Динамическую вязкость определяли на капиллярном реометре Rosand RH10 с программным обеспечением Flowmaster; датчик: RH 412-10M-6/18-10000 psig (70 МПа); капилляр 1,0 х 16,0 мм. Образец – гранулированный ПЭЭК. Температура расплава полимера – 400 °C. Скорость сдвига от 20 до 10000 с⁻¹.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли согласно ГОСТ 11645 на пластометре экструзионном CEAST MF10 при нагрузке 5 кг, температуре 380 °С, время выдержки под нагрузкой 10 мин.

Термостабильность расплава определяли по ПТР, как отношение значений ПТР при времени выдержки под нагрузкой 10 и 30 мин при заданной температуре.

Средний размер частиц порошка полимера определяли в соответствии с инструкцией лазерного анализатора размера частиц «Analysette 22 compact» методом светорассеяния.

Категорию стойкости к горению определяли согласно ГОСТ 28157-1989 на образцах толщиной 4 мм.

Образцы для испытаний по физико-механическим показателям изготавливали методом литья под давлением на ТПА марки MILACRON E-075 по технологическому режиму, представленному в таблице 1. Полимер предварительно сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре (160 ± 10) °C и остаточном давлении 0,07-0,09 МПа (0,7-0,9 кгс/см²), в течение ($6,0\pm0,5$) ч до остаточной влажности не более 0,02%.

Температура расплава, °С	Температура формы, °С	Давление впрыска, МПа	Время выдержки под давлением, с	Время охлаждения без давления, с
365–380	200-220	80-120	20	60

Таблица 1 — Технологический режим литья стандартных образцов из ПЭЭК

Результаты и обсуждение

Проведены исследования теплофизических характеристик ПЭЭК производства АО «Институт пластмасс» и РЕЕК марки Victrex 150G. По результатам исследования установлено, что теплофизические свойства ПЭЭК отечественного производства соответствуют показателям импортного аналога. Так, температуры стеклования, кристаллизации и плавления отечественного и импортного образцов различаются не более, чем на 1 °C (рисунок 1, таблица 2). Тепловые эффекты плавления и кристаллизации также имеют близкие значения.



Рисунок 1 — Термограммы ДСК (а — плавление и кристаллизация, б — стеклования) для ПЭЭК АО «Институт пластмасс» (1) и РЕЕК Victrex 150G (2)

	Значение по	оказателя
How to hope the However and	ПЭЭК АО	PEEK
паименование показателя	Институт	Victrex
	пластмасс	150G
1 Температура плавления, °С	346	347
2 Тепловой эффект плавления, Дж/г	48	51
3 Температура кристаллизации, °С	311	310
4 Тепловой эффект кристаллизации	41	47
5 Температура стеклования, °С	146	145
6 Коэффициент линейного теплового расширения		
при температуре ниже температуры стеклования, К ⁻¹		
по направлению потока	$46,5 \cdot 10^{-6}$	$45,0.10^{-6}$
среднеарифметическое значение (по направлению и		
поперёк направления потока)	$47,7.10^{-6}$	54,5·10 ⁻⁶
7 Коэффициент линейного теплового расширения		
при температуре выше температуры стеклования, К ⁻¹		
по направлению потока	$120 \cdot 10^{-6}$	91,6·10 ⁻⁶
среднеарифметическое значение (по направлению и		
поперёк направления потока)	$122 \cdot 10^{-6}$	139·10 ⁻⁶

Таблица 2 — Теплофизические свойства ПЭЭК

По результатам исследования методом ТГА, рисунок 2, установлено, что по термостойкости ПЭЭК отечественного производства не уступает импортному – температура начала разложения равна 551 °C и 552 °C для ПЭЭК АО «Институт пластмасс» и РЕЕК Victrex 150G, соответственно.



Рисунок 2 — Термограммы ТГА для ПЭЭК АО «Институт пластмасс» (1) и РЕЕК Victrex 150G (2)

Следует отметить, что переработка ПЭЭК осуществляется при температуре 370–390 °С, и в зависимости от типо-размера образца

(изделия) и литьевой машины время нахождения материала под воздействием таких высоких температур может исчисляться десятками минут. Это определило необходимость исследования термостабильности расплава полимера, таблица 3. Установлено, что независимо от исходного ПТР полимера при температуре 370 °C и 380 °C изменение ПТР не превышает 10%. Для ПЭЭК с ПТР, равным 1,7 г/10мин, при температуре 390 °C наблюдается уменьшение ПТР.

Партия	Температура	ПТР, г/	′10 мин	Коэффициент				
ПЭЭК	расплава, °С	10 мин 30 мин		термостабильности				
	370	1,7	1,7	1,0				
1Б-5	380	1,7	1,8	0,9				
	390	2,5	2,0	1,2				
	370	107	108	1,0				
1Б-9	380	115	115	1,0				
	390	122	127	0,96				
Примечание: термостабильность расплава определяли на гранулированном								
материале								

Таблица 3 — Термостабильность расплава ПЭЭК АО «Институт пластмасс»

Одной из основных характеристик, определяющих возможность применения ПЭЭК для тех или иных целей, являются реологические свойства расплава в широком диапазоне скоростей сдвига. Как и у большинства термопластов, вязкость расплава ПЭЭК зависит от температуры и снижается при увеличении скорости сдвига.

Проведено исследование реологических свойств расплава промышленных партий ПЭЭК АО «Институт пластмасс» и РЕЕК марки Victrex 150G (рисунок 3). Для сравнения приведены значения показателя текучести расплава материалов. Для всех партий ПЭЭК характерно неньютоновское течение расплава, при этом характер течения одинаковый для всех исследованных материалов.

процессов переработки полимеров разными Для метолами характерны различные скоростные интервалы [5]. Так, ротационное стеклотканей, формование, пропитка угле-И прессование характеризуются небольшими скоростями сдвига до 100 с⁻¹; изготовление изделий методом экструзии – до 1000 с⁻¹. Наибольшие скорости реализуются при изготовлении изделий методом литья под давлением. Основываясь на результатах собственных исследований и исходя из требований потребителей, АО «Институт пластмасс» разработал базовый марочный ассортимент ПЭЭК, представленный в таблице 4. Основным показателем, определяющим марку ПЭЭК, выбран показатель текучести расплава, т.к. этот показатель характеризует вязкость полимера и определяет процесс его переработки.



Рисунок 3 — Реологические свойства расплава ПЭЭК при 400 °С

Таблица 4 —	Марочный ассортимент ПЭЭК,	выпуск которого осуществляет АО
«Институт пл	Iастмасс»	

Наименование материала	Марка	ПТР при нагрузке 5 кг и темп. 380 °C, г/10 мин	Назначение
Полиэфирэфиркетон	ПЭЭК– 50П	50–120	Нанесение покрытия методом ротационного формования
порошкообразный TV 20 16 40-565-	ПЭЭК– 121П	121–169	Пропитка угле- и стеклотканей
00209349-2018	ПЭЭК- 170П	170–239	Пропитка угле- и стеклотканей
	ПЭЭК– 240П	240–300	Газо-плазменное нанесение покрытий
Полиэфирэфиркетон	ПЭЭК-5Г	5-49	Изготовление изделий методом экструзии
ТУ 20.16.40-564-	ПЭЭК-50Г	50-120	Изготовление изделий методом
00209349-2018	ПЭЭК– 121Г	121–169	литья под давлением и экструзии
Полиэфирэфиркетон марки ПЭЭК-м ТУ 20.16.40-561- 00209349-2017	ПЭЭК-м	По требованию	Изготовление изделий медицинского назначения

Важным фактором, оказывающим влияние на свойства и технологичность процесса переработки ПЭЭК, является содержание остаточного растворителя дифенилсульфона (ДФС), массовая доля которого, а также другие контролируемые свойства промышленных партий полимера представлены в таблице 5. Следует отметить, что среднее значение содержания остаточного растворителя в партиях порошкообразного ПЭЭК, изготовленных в 2019 году, не превышает 0,10 %.

Так как ПЭЭК является конструкционным материалом, важным параметром для него является категория горючести. Были проведены испытания для определения этого показателя для ПЭЭК отечественного и зарубежного производства. Полученные результаты представлены в таблице 6.

	1	1	
No Hondry	ПТР,	ДФС,	Летучие,
ле партии	г/10 мин	% масс	% масс
1Б1	14	1,10	0,14
1Б2	8	1,20	0,12
1Б3	35	0,90	0,13
1Б4	25	1,00	0,11
1Б5	1,7	0,60	0,15
1Б6	295	0,39	0,16
1Б7	22	0,50	0,11
1Б8	60	0,12	0,15
1Б9	107	0,05	0,12
1Б10	52	0,06	0,17
1Б11	209	0,05	0,11
1Б12	98	0,04	0,11
1Б13	250	0,01	0,11
1Б14	115	0,03	0,13
1Б15	128	0,02	0,12
1Б16	122	0,08	0,12
1Б17	130	0,02	0,08
1Б18	126	0,04	0,07
1Б19	148	0,17	0,07
1	3	0,09	0,10
2	87	0,07	0,08
3	125	0,07	0,07
4	96	0,03	0,07
5	124	0,10	0,10
6	122	0,06	0,06
7	126	0,08	0,07
8	124	0,07	0,09

Таблица 5 — Свойства промышленных партий ПЭЭК

№, п/п	Наименование образца ПЭЭК	Категория стойкости к горению				
1	PEEK Victrex 150G	ПВ-0				
2	ПЭЭК.1	ПВ-0				
3	1A2	V-0				
4	1Б3	V-0				
5	1Б6	V-0				
6	168	V-0				
7	1Б9	V-0				

Таблица 6 — Категория горючести ПЭЭК

Ha современном этапе развития технологий переработки термопластов наряду с такими методами, как литье под давлением, экструзия и прессование, при производстве новых изделий в авиа-, машино- и приборостроении все активнее применяются аддитивные методы переработки. К аддитивным методам переработки относят послойную укладку расплавленной полимерной нити, филамента, (Fused Deposition Modeling – FDM) и селективное лазерное спекание (Selective Laser Sintering – SLS) порошковых композиций. Для переработки методом SLS одними из наиболее важных показателей является фракционный состав порошка полимера и геометрическая форма его частиц (должна быть приближена к сферической), наряду с сыпучестью, плотностью и другими свойствами порошков.

Фракционный состав и геометрическая форма частиц порошка полимера определяются параметрами процессов обработки реакционной массы в ходе выделения и очистки полимера или параметрами процесса измельчения готового полимера. Так, за счет изменения параметров процесса обработки реакционной массы в ходе очистки ПЭЭК при прочих равных условиях можно получить порошок ПЭЭК с различным гранулометрическим составом, например, с максимумом на кривой распределения по размерам частиц, равным 35 мкм (рисунок 4, кривая 1) или 50 мкм (рисунок 4, кривая 2). При этом форма распределения по размерам частиц не меняется и соответствует гауссовой кривой.

Следует отметить, что реализованная АО «Институт пластмасс» технология производства ПЭЭК позволяет получить порошок с частицами, преимущественно, сферической формы (рисунок 5а), в то время как при измельчении крупных фракций ПЭЭК механическим способом, образуются частицы неправильной формы (рисунок 5б).

Таким образом, разработанный в АО «Институт пластмасс» метод обработки реакционной массы позволяет получать порошок ПЭЭК в широком диапазоне значений среднего размера частиц для применения в различных методах переработки, в том числе и для аддитивных технологий.



Рисунок 4 — Регулирование размера частиц ПЭЭК в процессе выделения полимера



а — порошок получен на установке производства ПЭЭК в АО «Институт пластмасс»; б — измельчение в шаровой мельнице крупной фракции ПЭЭК Рисунок 5 — Фотографии частиц порошка ПЭЭК при 40-кратном увеличении

По результатам испытаний комплекса физико-механических свойств ПЭЭК АО «Институт пластмасс» и РЕЕК марки Victrex 150G, таблица 7, отечественный ПЭЭК становится альтернативой иностранным аналогам на российском рынке, не уступая им по качественным характеристикам.

Заключение

По результатам сравнительного анализа установлено, что полиэфирэфиркетон производства АО «Институт пластмасс» по комплексу свойств соответствует импортному аналогу.

Показано, что технология производства ПЭЭК АО «Институт пластмасс» позволяет получать широкий марочный ассортимент полимера для различного применения.

Благодарности

Авторы выражают благодарности сотрудникам лабораторий 2.5, 3.1 и 3.2 АО «Институт пластмасс» за помощь в исследованиях.

Таблица	7 —	Физико-механичес	ские	свойства	ПЭЭК	марки	ПЭЭК-50Г	AO
«Институ	т плас	тмасс» и РЕЕК мар	оки V	/ictrex 150	G	_		

	НД на метод	Результат испытаний			
наименование показателя	испытаний	ПЭЭК-50Г	Victrex 150G		
Предел текучести при растяжении, МПа		100	102		
Прочность при разрыве, МПа	ГОСТ 11262	87	72		
Относительное удлинение при разрыве, %		25	25		
Модуль упругости при растяжении, ГПа	ГОСТ 9550	3,9	3,9		
Ударная вязкость по Шарпи без надреза (образец тип 2)	ГОСТ 4647	не разрушается	не разрушается		
Температура изгиба под нагрузкой при напряжении 1,80 МПа, °С	ГОСТ 12021	159	156		
Примечание: при проведении	и испытаний по	ГОСТ 11262 ског	ость траверса		

составляла 50 мм/мин

Список использованных источников

1. Masahiro Toriida, Takashi Kuroki, Takaharu Abe, Akira Hasegawa, Kuniyuki Takamatsu, Yoshiteru Taniguchi, Isao Hara, Setsuko Fujiyoshi, Tadahito Nobori, Shoji Tamai, US7217780B2,.10.12.2002

2. S. Maiti and B. K. Mandal. Prog. Polym. Sci. 12, 111 (1986).

3. Б. С. Кирин, К. Р. Кузнецова, Г. Н. Петрова, А. Е. Сорокин Сравнительный анализ свойств полиэфирэфиркетонов отечественного и зарубежного производства // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №5. Ст. 4.

4. Гуреньков В.М., Чеботарев В.П., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Способ получения полиэфирэфиркетона. Патент RU 2673242. 23.11.2018

5. Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б. /Свойства и переработка термопластов: Справочное пособие. — Л.Ж Химия, 1983. С. 36

МОДИФИКАЦИЯ ГАЗОФАЗНЫМ ФТОРИРОВАНИЕМ ПОЛИМЕРОВ И ИЗДЕЛИЙ НА ИХ ОСНОВЕ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

М.А. Савельев², Ф.А. Доронин^{1,2}, А.Г. Евдокимов¹, О.В. Лазарева¹, Г.О. Рытиков¹, В.Г. Назаров¹

 ¹ΦГБОУ ВО Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д.38, 107023, Москва, Россия
²ΦГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

материаловедении наблюдается устойчивая В современном тенденция к изучению, разработке и «производству по требованию» персонализированных инновационных материалов и изделий на основе высокомолекулярных соединений, функциональные свойства которых значительным образом изменяются под влиянием целенаправленных и/или случайных внешних и внутренних воздействий (УФ-излучения, температуры, микроорганизмов и т.п.). Такие материалы являются основой создания «интеллектуальной» упаковки пищевых и непищевых продуктов, устройств микрофлюидики, печатной микроэлектроники, высокочувствительных высокоточных И химических, оптических сенсоров; самосмазывающихся, самоочищающихся, самовосстанавливающихся и биологически стойких покрытий и т.п. Одним из способов, обеспечивающих существенные изменения физикохимических характеристик материалов, является модификация их поверхности [1-5]. Во многих случаях этот механизм реализуется при морфологической трансформации химической И структуры поверхностных слоёв материала вследствие химических, биологических, термических и механических воздействий. Необходимость формирования комплексных (учитывающих большое количество факторов) модификации функциональных покрытий вследствие структуры материалов, неоднократно отмечалась и химического строения отечественными и зарубежными научными коллективами. Интересным в фундаментальном и прикладном аспектах является метод поверхностной фторированием, управляемо, модификации поскольку позволяет комплексно и в широком диапазоне изменять поверхностные, физикохимические и иные свойства полимеров и изделий на их основе [6-8].

В настоящей работе рассматриваются вопросы трансформации поверхности полимеров посредством их модификации газофазным фторированием для управления в широком диапазоне их функциональными свойствами, в частности, биостойкостью.

В качестве объектов исследования использовали отечественные и зарубежные крупнотоннажные полимерные материалы в виде пленок: полиэтилена (ПЭНП), полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Выбор перечисленных типов полимерных пленок, в первую очередь, определен их широким применением в полиграфическом и упаковочном производстве, авиационной, судостроительной и автомобильной технике, наиболее подверженной деструктивному воздействию микроорганизмов и факторов внешней среды (температуры, УФ-излучения и т.д.). Модификацию поверхности полимерных пленок проводили по методике, изложенной в [5]. Биостойкость полимерных пленок оценивали в соответствии с «ГОСТ 9.049-91 метод 2» по 3 видам микроскопических грибов, наиболее агрессивных к полимерным материалам и эластомерам: Aspergillus niger van Tiegem; Aspergillus terreus Thom; Penicillium cycopium Westling. Определение биостойкости проводили по интенсивности развития грибов на образцах в баллах по приведенной ниже шестибалльной шкале (ГОСТ 9.048-89). Балл 0 — под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено; 1 — под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелии; 2 — под микроскопом виден развитый мицелии; 3 невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом; 4 — невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытуемой поверхности; 5 — невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% исследуемой поверхности. Условия проведения испытаний — температура 29±2°С, относительная влажность воздуха более 90%, продолжительность испытаний 28 суток. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Как следует из приведенных результатов испытаний на всех исходных (немодифицированных) образцах материалов, за исключением ПЭТФ, наблюдали интенсивный рост грибов, соответствующий баллу от 3 до 5. Такой рост свидетельствует о том, что соответствующие немодифицированные образцы обладают сопротивлением не к поражению плесневыми грибами и содержат, возможно, питательные вещества, способствующие развитию грибов. Их модификация (от 0,5 ч и выше, в том числе в присутствии кислорода в составе газовой смеси) приводит к существенному повышению грибостойкости. Таким образом, модификация образцов фторированием позволяет существенно повысить грибостойкость этих материалов с 5 до 0 баллов. Универсальность фторирования в смысле повышения биостойкости полимеров обусловлена введением в макромолекулы поверхностного слоя атомов фтора, что подтверждают аналитические модели распределений углерода, кислорода и фтора по поверхностям исходного и оксифторированного образца на основе ПЭТФ (рисунок 1).

Таблица 1— Стойкость исходных и модифицированных образцов полимерных пленок к микроскопическим грибам

Матер	Тип	Режим молификации	Время	Рост грибов, балл через суток					
иал	материала	(состав газовой смеси)	модифик ации, ч	Время одифик щии, ч 	28				
	Исходный			5	5	5	5	5	5
	Фторирован-	15%F2 85%He	0,5	0	0	0	0	0	0
	ный	15/01/2 85/0110	1	0	0	0	0	0	0
ПЭНП	Оксифторир- ованный	7.5 об.% F ₂ , 10 об.% О2 и 82,5 об.% Не 7,5%F2 0,25%O2	0,5	0	0	0	0	0	0
	Исходный			3	3	3	3		4
	Фторирован-	15%E2 85%Ha	0,5	0	0	0	0	0	0
пп	ный	13/01/2 83/0110	1	0	0	0	0	0	0
1111	Оксифторир- ованный	7.5 об.% F2, 10 об.% О2 и 82,5 об.% Не	0,5	0	0	0	0	obj, 6aлл yTOK 5 5 0 0 0 3 3 3 0	0
	Исходный			0	0	0	0	0	0
$\Pi \Pi = \begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	0	0							
ПЭТФ	ный	13/01/2 83/0110	1	0	0	0	0	0	0
11019	Оксифторир- ованный	7.5 об.% F2, 10 об.% О2 и 82,5 об.% Не	0,5	0	0	0	DOB, 6AJJI cytok - 5 5 0 0 0 0 3 3 0 0 0 0 3 3 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	0	



Рисунок 1 — Аналитические модели A_{kl} распределений углерода — (а,г), кислорода — (б, д) и фтора — (в, е), по поверхностям исходного — (а,б,в) и оксифторированного в течение 60 мин — (г,д,е) образцов на основе ПЭТФ. Длины сторон, представленных на врезках квадратных областей ЭДС-изображений, составляют ~10 нм

При количественном анализе соответствующих ЭДС-изображений модифицированной что поверхности области установлено, на локализации фтора образуют двумерные квазипериодические структуры пространственными ~ 1 характерными периодами нм: при с оксифторировании характер распределения кислорода по поверхности образца в пределах статистической погрешности не изменяется; в распределении атомов углерода наблюдаются мезоструктуры («волны») с характерными пространственными периодами ~10 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 18-29-05037 «мк» и № 18-33-01093 «мол_а».

Список использованных источников

1. Макарян И.А., Седов И.В., Можаев П.С. Состояние и перспективы развития технологий производства супергидрофобных материалов и покрытий Российские нанотехнологии. — 2016. — Т. 11. — № 11–12. — С. 4–17.

2. Агафонов А.В., Галкина О.Л. Растворные технологии — новый путь нанофункционализации текстиля. Российский химический журнал. — 2015. — Т. 59. — № 3. — С. 96–101.55

3. Pengfei Yang, Mark G. Moloney, Fei Zhang, Wei Ji, Surface hydrophobic modification of polymers with fluorodiazomethanes, Materials Letters, Volume 210. — 2018. — Pages 295–297

4. Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Мащенко В.И., Ризаханов Р.Н. Оценка перспектив применения самовосстанавливающихся материалов и технологий на их основе. Перспективные материалы. — 2018. — № 2. — С. 5–16.

5. Назаров, В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография. — М.: МГУП, 2008. — 474 с.

6. Назаров В.Г., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Рытиков Г.О., Столяров В.П. Регулируемое оксифторированием изменение смачиваемости поверхности полимерных пленок. Коллоидный журнал. — 2019. — Т. 81. — № 2. — С. 212–223.

7. Назаров В.Г., Нагорнова И.В., Столяров В.П., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Бревнов П.Н., Заболотнов А.С., Новокшонова Л.А. Влияние фторирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композитов на его основе на поверхностную структуру и свойства. Химическая физика. — 2018. — Т. 37. — № 12. — С. 63–73

8. Назаров В.Г Поверхностно модифицированные полимеры с высокими барьерными свойствами. Рос.хим. ж. — 2006. —т. L. — №5

УДК 62-2

ОСОБЕННОСТИ АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПЛАНАРНЫХ И ОБЪЕМНЫХ ИЗДЕЛИЙ, ПРИМЕНИМЫХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ф.А. Доронин^{1,2}, М.А. Савельев², А.Г. Евдокимов¹, О.В. Лазарева¹, Г.О. Рытиков¹, В.Г. Назаров¹

 ¹ΦГБОУ ВО Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д.38, 107023, Москва, Россия
²ΦГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

(3D-печать) производство Аддитивное ____ это интенсивно развиваемое отечественными и зарубежными научными группами многоуровневое научно-техническое направление, нацеленное, в первую прототипирование очередь, И мелкосерийный на выпуск «персонифицированных» устройств изделий. работающих И в разнообразных, том числе экстремальных условиях: в леталей полиграфического оборудования, устройств микрофлюидики, элементов печатной микроэлектроники, упаковки, резинотехнических изделий и т.п. Среди множества технологий аддитивного производства интерес представляет технология 3D-печати методом послойного наплавления (FDM) благодаря низкой стоимости оборудования (3D-принтеров), полимер-основы (филамента) и практически полному отсутствию потери материала в процессе создания изделий. Низкая стоимость филамента обусловлена использованием в своей основе крупнотоннажных полимерных материалов таких, как: АБС (акрилонитрилбутадиенстирол), (полиамид), ПЛА (полилактид), ΠА ΠЭΤΓ (полиэтилентерефталатгликоль) и др. [1-3]

Однако, технология FDM имеет ряд существенных недостатков: 1) филаменты, используемые в 3D-печати, не соответствуют требованиям физико-химическим, механическим иным показателям, по И предъявляемым к готовым изделиям; 2) образование дефектов печати изза низкой адгезии изделий к нагреваемой печатной платформе 3Dпринтера; 3) невозможность печати на гибких полимерных подложках изза низкой адгезии филамента к их поверхности. Для улучшения свойств филамента, как правило, прибегают к его объемной модификации. Для увеличения величины адгезии филамента к печатной платформе 3Dпринтера и к гибким полимерным подложкам используют дорогостоящие адгезивы, которые, зачастую, невозможно использовать, например, при изготовлении микроканалов, элементов микроэлектроники и т.п. на поверхностях полимерных пленок [4-6]. Следовательно, требуется поиск альтернативного подхода к решению недостатков FDM 3D-печати. Как показано в работах [7–9], поверхностная модификация полимеров газофазным фторированием, является эффективным способом управления их функциональными свойствами (смачиванием, адгезией, износостойкостью и др.).

На основании вышеизложенного, целью настоящей работы является применение поверхностного фторирования для решения технологических проблем (проблем адгезии) изготовления планарных (элементов устройств микрофлюидики на поверхности ПЭТФ-пленки) и объемных изделий (зубчатых колес полиграфического оборудования - проявочного процессора печатных СТР пластин Glunz&Jensen Interplater 85/135) методом 3D-печати по технологии FDM.

Поверхностное фторирование ПЭТФ-пленок осуществляли по методике, изложенной в [10], газовой смесью 7.5 об.% F₂, 10 об.% O₂ и 82,5 об.% Не в течение 3 ч. Контроль модификации проводили на ИК-Фурье спектрометре FT-801 компании Simex, оснащенном приставкой НПВО с элементом из селенида цинка, а также с помощью определения величины краевого угла смачивания ПЭТФ-пленки по дистиллированной воде и этиленгликолю до и после модификации. Расчет величины поверхностной энергии (в т.ч. полярной и дисперсионной составляющих) осуществляли по уравнениям, приведенным в [11].

Установлено, что фторирование ПЭТФ-пленки в присутствии кислорода оказывает значительное влияния на смачиваемость поверхности и поверхностную энергию. Краевой угол смачивания Θ по дистиллированной воде до и после обработки снизился с 69±3 до 9±3°, а поверхностная энергия, в свою очередь, возросла с 35 до 92 мН/м, что образованием процессе модификации связано с В фторподтверждается и кислородсодержащих данными групп, И ИКспектроскопии (ИК-спектры фторированной ПЭТФ-пленки содержат полосы поглощения в области 1150-1230 см⁻¹, что относится к СFгруппам, а наличие карбоксильных групп подтверждается полосами поглощения в области 3250-3500 см⁻¹).

3D-печать элементов устройств микрофлюидики и зубчатых колес на исходной и модифицированной ПЭТФ-пленке проводили на FDM 3Dпринтере Anycubic Mega S (Китай) на базе АБС-пластика диаметром 1,75 мм (FD Plast, Россия) при температуре 260 °C и скорости печати 45 мм/с. Печать осуществляли с использованием сопла диаметром 400 мкм. Цифровой файл зубчатых колес (рисунок 1А) в формате STL (стереолитографии) готовили с помощью программного обеспечения Fusion360, а предподготовку файлов к печати (слайсинг) проводили с использованием программы Cura (Ultimaker). В качестве элементов устройств микрофлюидики выбрана конфигурация, представленная в [12] (рисунок 1Б).



Рисунок 1 — Конфигурация зубчатых колес (А) и элементов устройств микрофлюидики (Б)

Контроль устройств качества изготовления элементов микрофлюидики поверхности ΠЭΤΦ проводили помошью на с поляризационного ПОЛАМ-312 (Россия) оптического микроскопа (рисунок 2), а зубчатых колес с помощью электронного штангенциркуля (рисунок 3).



А – Процесс 3D-печати; Б – Качество печати на исходной ПЭТФ-пленке;
В – Качество печати на фторированной ПЭТФ-пленке
Рисунок 2 — Контроль качества изготовления элементов устройств микрофлюидики на поверхности ПЭТФ

При изготовлении как планарных, так и объемных изделий 3Dпечати большое значение имеет адгезионное соединение филамента с поверхностью полимерной пленки. На рисунке 2Б визуально показано, что на исходной полимерной пленке фиксация филамента практически не происходит, в то время как на фторированной фиксируется качественно (рисунок 2B). Также на рисунке 3 видно, что благодаря печати на фторированной ПЭТФ-пленке удалось добиться точного воспроизведения геометрических размеров зубчатого колеса (рисунок 3B), что связано, повидимому, с надежной адгезией филамента к поверхности полимерной пленки.



А – Размещение зубчатого колеса на поверхности ПЭТФ-пленки в процессе печати; Б – Геометрические размеры исходного (на основе полиоксиметилена) зубчатого колеса; В – Геометрические размеры зубчатого колеса, отпечатанного на 3D-принтере
Рисунок 3 — Контроль качества изготовления зубчатых колес

Для определения количественных показателей адгезии филамента к ПЭТФ-пленке были изготовлены методом 3D-печати тест-объекты на основе АБС в виде дисков толщиной 1 мм и площадью 1 см². Исследуемый образец ПЭТФ-пленки с тест-объектом размещали в устройстве фиксации образцов разрывной машины PM-50 (Россия). Регистрацию прочности при отрыве АБС от поверхности ПЭТФ-пленки осуществляли в программе StretchTest. Результаты представлены в таблице 1.

N⁰	Тип ПЭТФ-пленки	Прочность при отрыве, кПа				
1	Исходная	$2.7{\pm}0.08$				
2	Модифицированная	16.3±2.0				

Таблица 1 — Прочность при отрыве АБС от поверхности ПЭТФ-пленки

Из таблицы 1 видно, что прочность при отрыве АБС от поверхности фторированной ПЭТФ-пленки в 6 раз больше, чем от исходной, что, обусловлено улучшением смачиваемости поверхности и увеличением поверхностной энергии ПЭТФ-пленки результате модификации.

На основе проведенных исследований, можно сделать вывод о том, что поверхностное фторирование является эффективным инструментом для решения некоторых технологических проблем 3D-печати по технологии FDM. Также в работе [1] было показано, что поверхностное фторирование отпечатанных на 3D-принтере зубчатых колес на основе АБС, позволяет снизить их износ в несколько раз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 18-33-01093 «мол_а».

Список использованных источников

1. Varepo L.G. et al. Testing, SEM-characterization and surface modification of gear wheels produced by additive and traditional technics J. Phys.: Conf. Ser. 1210 012155

2. Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Столяров В.П., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. Формирование микроразмерных каналов для молекулярного транспорта функциональных соединений по поверхности полимерных материалов. Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки) М.: — 2018. — С. 221–226.

3. Ryan D. Sochol, Eric Sweet, Casey C. Glick, Sung-Yueh Wu, Chen Yang, Michael Restaino, Liwei Lin, 3D printed microfluidics and microelectronics, Microelectronic Engineering, Volume 189. — 2018. — Pages 52–68

4. H. Kürşad Sezer, Oğulcan Eren, FDM 3D printing of MWCNT reinforced ABS nano-composite parts with enhanced mechanical and electrical properties, Journal of Manufacturing Processes, V.37. — 2019. — P. 339–347

5. Zixiang Weng, Jianlei Wang, T. Senthil, Lixin Wu, Mechanical and thermal properties of ABS/montmorillonite nanocomposites for fused deposition modeling 3D printing, Materials & Design, Volume 102. — 2016. — Pages 276–283

6. Leipeng Yang, Shujuan Li, Xing Zhou, Jia Liu, Yan Li, Mingshun Yang, Qilong Yuan, Wei Zhang, Effects of carbon nanotube on the thermal, mechanical, and electrical properties of PLA/CNT printed parts in the FDM process, Synthetic Metals, Volume 253. — 2019. — Pages 122–130

7. Назаров В.Г., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Рытиков Г.О., Столяров В.П. Регулируемое оксифторированием изменение смачиваемости поверхности полимерных пленок. Коллоидный журнал. — 2019. — Т. 81. — № 2. — С. 212–223.

8. Назаров В.Г., Нагорнова И.В., Столяров В.П., Доронин Ф.А., Евдокимов А.Г., Бревнов П.Н., Заболотнов А.С., Новокшонова Л.А. Влияние фторирования сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композитов на его основе на поверхностную структуру и свойства. Химическая физика. — 2018. — Т. 37. — № 12. — С. 63–73.

9. Петрова Г.Н., Румянцева Т.В., Назаров В.Г., Сапего Ю.А. Электропроводность термпопластов, модифицированных газообразным фтором. Каучук и резина. — 2016. — № 3. — С. 12–17.

10. Назаров, В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография. — М.: МГУП, 2008. — 474 с.

11. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / под ред. А.Я. Малкина. М.: Химия. — 1976. —414 с.

12. Millifluidic Serial Dilution [Электронный ресурс] Режим доступа: https://www.thingiverse.com/thing:3312176. Дата обращения 03.07.2019

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ТРУБОПРОВОДАХ И КАБЕЛЕЗАЩИТЕ

С.А. Белкин, В.В. Битт, В.И. Скребнев, Е.В. Калугина, М.И. Гориловский

Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, д.14, 119530, Москва, Россия

Ассортимент полимерных трубопроводных систем на сегодняшний день многообразен. Отрасль не стоит на месте – разрабатываются новые конструктивные решения для применения в различных областях техники. Полимерные трубы нельзя рассматривать отдельно от комплектующих. Это комплексные трубопроводные системы, включаюшие соединительные элементы (арматуру, фитинги, отводы, тройники и др.). собой труба часто представляет сложную многослойную Сама конструкцию, состоящую из множества слоев из различных полимерных материалов.

К такому виду трубопроводных изделий относятся полимерные каналы для прокладки высоковольтных и оптоволоконных кабелей (ПКК), а также индустриальные трубопроводы (рисунок 1).



а — Электропайп, б — Электропайп ОС, в — Электропайп ПРО, г — ЗТП; д — Мультипайп ИС Протект, е — Мультипайп ОС ИС, ж — Мультипайп ОС, з — Мультипайп ИС Рисунок 1 — Полимерные кабельные каналы (а–г), индустриальные трубопроводы (д–3)

Кабельные линии для передачи электроэнергии от источника к потребителю могут прокладываться в лотках или каналах, по специальным эстакадам или галереям, в трубах, туннелях или закрепляться на стенах зданий. Одним из наиболее распространенных способов является прокладка кабеля в земле [1]. В последнее время этот способ получает все большее распространение, особенно в городах, где реализуются программы по переносу воздушных кабельных линий под землю. При этом активно используются бестраншейные методы.

Основные требования к полимерным каналам для прокладки кабельных линий не вызывают сомнения и вполне традиционны с учетом требований к эксплуатации кабелей: кабельные каналы (в виде трубы или другой формы) должны быть способными выдержать длительное воздействие повышенной температуры и воздействия грунта не только в течение срока службы кабеля, но даже за его пределами, т.к. кабель при необходимости может заменяться на новый.

В статье [5] приводятся тепловые расчеты для кабелей, проложенных в трубах. На рисунке 2 наглядно представлено изменение температурного поля вокруг нагретого кабеля.



 а — при стесненном размещении; б — при свободном размещении
Рисунок 2 — Распределение температуры и скорости воздушного потока (желтые стрелки) при прокладке кабельной линии в трубах [5]

При разработке конструкции полимерных кабельных каналов мы руководствовались требованиями, предъявляемыми к материалам для ПКК и условиям их работы согласно ГОСТ Р МЭК 61386.24. Для понимания того, что произойдет с ПКК в процессе длительной эксплуатации, и для прогноза срока службы ПКК были проведены исследования влияния нагрузки грунта и температуры, максимально приближенных к реальным условиям эксплуатации полимерных ЭЛЕКТРОПАЙП кабельных каналов. на свойства труб OC и ЭЛЕКТРОПАЙП ПРО. Условия температурных испытаний рассчитывали посредством программного комплекса Abaqus. Расчетная нагрузка составляла 10,4 H/см², что соответствует следующим условиям прокладки трубы: метод ГНБ, глубина 5 м, транспортная нагрузка НК-80, грунт Г-V (суглинок), уплотнение грунта вокруг трубы 92% по Проктору. Оценку физико-механических свойств проводили до и после старения при 110 °C. Изменения эксплуатационных температурах 90, 100 и

характеристик после старения в течение 1000 ч в термокамере с принудительной вентиляцией воздуха при 110°С, температура и экспозиция определены согласно требованиям, ГОСТ Р МЭК 61386.24 к ПКК — суммарное термическое воздействие на полимерные кабельные каналы при коротком замыкании [6], фиксировали по следующим показателям: кольцевая жесткость; стойкость к расслоению после деформации / падение кольцевой жесткости; физико-механические свойства при растяжении (модуль упругости, предел текучести и относительное удлинение при разрыве); время окислительной индукции при 200°С каждого слоя трубы. Прогнозирование срока службы труб проводили согласно ГОСТ 9.707-81.

В таблице 1 приведены результаты определения физикомеханических характеристик и термостабильности образцов труб ЭЛЕКТРОПАЙП ОС до старения и при экспозиции 166 суток в интервале температур 90–110°С при старении в нагруженном состоянии.

Таблица 1 — Сводная таблица результатов испытаний образцов труб ЭЛЕКТРОПАЙП ОС 110/82 до и после старения под нагрузкой в термокамере с принудительной вентиляцией воздуха при 90, 100 и 110 °C в течение 166 суток

оения, °С	я, сут.	Физі	Физико-механические свойства при растяжении				Сопро тивле ние Термостабиль сжат- ию ВОИ при 20			ьность)0°С,
стај	ени	ML	ШМ	e, %	ШМ	м du с	Η		мин.	
Температура (Время стар	Модуль упругости,	Предел текучести, М	Относит. удлинени	Предел прочности,	Относит. удлинение max pacтяжении,	Нагрузка при 5%,	Наружный слой	Средний слой	Внутренний слой
	0	755	22,4	9,03	23,3	749	989	131	44	59
90	166	925	23,9	9,32	17,2	513	975	81	41	53
100	166	981	23,8	8,78	17,0	523	1078	68,9	41,2	64,3
110	166	1036	24,7	8,23	16,8	533	1130	62	41	76

Судя по полученным результатам, в результате старения уменьшается эластичность ПКК — снижается величина относительного удлинения при разрыве, при этом повышается модуль упругости. Эти

эффекты коррелируют с увеличением температуры эксперимента. Вполне закономерно снижение термостабильности по показателю время окислительной индукции (ВОИ), т.е. вопрос термостабилизации материалов ПКК весьма актуален. Однако даже при максимальных экспозициях термостабильность исследованных образцов достаточно высока. Согласно [6], суммарное время воздействия на полимерные кабельные каналы в течение 30 лет температуры 110°С составляет 1000 B таблице приведены результаты испытаний часов. 2 труб ЭЛЕКТРОПАЙП ОС в соответствии с требованиями НД после термоокислительного старения при 110°С. Полученные результаты показывают, что изменения в течение 1 года даже при температуре 110°С незначительные.

Таблица 2 — Сводная таблица испытаний образцов труб ЭЛЕКТРОПАЙП ОС 110/82 в течение 1000 ч в термокамере с принудительной вентиляцией воздуха при 110 °С

Показатель	Образец, не подверженный старению	Образец, подверженный старению	Метод испытания ГОСТ Р
Кольцевая жесткость, кН/м ²	31,7	37,17	56730-2015 (п. 8.7)
Стойкость к расслоению после деформации / падение кольцевой жесткости	Не обнаружено трещин, расслоения внутренней и наружной стенок, вмятин и коробления стенок / 8%	Не обнаружено трещин, расслоения внутренней и наружной стенок, вмятин и коробления стенок / 11%	ГОСТ Р 56730-2015 (п. 8.7); ГОСТ 18599-2001 (п. В.2.4.3)
Модуль упругости при растяжении, МПа	947	1061	ГОСТ 9550-81
Предел текучести, МПа	24,4	25,8	ГОСТ 11262-80
Относительное удлинение при разрыве, %	764	523	ГОСТ 11262-80
Термостабильность (ВОИ) при 200°С, мин, для каждого слоя трубы: Черный Белый Желтый	>128 >40 >110	>60 >40 >60	ГОСТ Р 55134-2012

Изменение показателей происходит до некоторого предельного значения $X_{\text{пред}}$, поэтому кинетические кривые зависимости показателя от

времени старения описываются уравнением первого порядка следующего типа:

$$\frac{dX}{d\tau} = -K(X - X_{\text{пред}})$$
или $X(\tau) = X_{\text{пред}} + (X_0 - X_{\text{пред}})\exp(-K\tau),$ (1)

где $X_0, X_{пред}$ – исходное и предельное значения показателя, $X, X(\tau)$ — значения показателя в момент $\tau; K$ – константа скорости процесса.

Предельное значение показателя при всех температурах определено по результатам испытаний. По значениям констант, определенным при каждой температуре старения, построен график зависимости $\ln K$ от 1/T, экстраполяция которого на эквивалентную температуру T_{2} соответствующую температуре эксплуатации, позволила определить константу скорости процесса Ктэ при Тэ. Согласно кривым прогноза, при температуре 80°С за период более 30 лет прочностные свойства снизятся на 39% по показателю «напряжение при разрыве» и на 52% по показателю «относительное удлинение при разрыве». В процессе старения материал теряет свою эластичность. При этом сопротивление сжатию в процессе эксплуатации в интервале температур 80-110°С снизится незначительно менее чем на 4%. Трубы ЭЛЕКТРОПАЙП (ТУ 22.21.21-060-73011750-2018) характеризуются высокими эксплуатационными характеристиками по теплостойкости и могут надежно работать в качестве защиты кабеля при температурах вплоть до 110°C, обеспечивают высокий уровень эксплуатационных характеристик в режиме эксплуатации под нагрузкой грунтов при температурах токопроводящих жил кабеля до 90°C в течение не менее 30 лет. При температурах токопроводящих жил кабеля до 110°С в режиме перегрузки (не более 8 часов в сутки и не более 1000 ч за срок службы 30 лет) изменения комплекса эксплуатационных характеристик будут несущественными. Трубы Электропайп серийно выпускаются в нескольких вариантах, различающихся материалами внутреннего или внешнего слоев. Так, например, внутренний слой ПКК Электропайп ОС изготовлен из трудногорючей полимерной композиции, Электропайп ПРО и двухслойные полимерные трубы ЗТП для прокладки волоконнооптических кабельных линий (ВОЛП) – из специальной антифрикционной полимерной композиции с очень низким коэффициентом трения (<0,1). Внутренний антифрикционный слой (рецептура композиции Армлен® ПЭ-АФК разработка НТЦ композиционного дивизиона Группы Полипластик) позволяет легко и эффективно прокладывать кабель связи в трубу, а также облегчает ремонт, эксплуатацию линий передачи и повышает надежность линий за счет уменьшения количества сростков ____ оптического кабеля можно использовать кабели связи co строительными длинами от 6 км и более.

Одним из видов индустриальных трубопроводов являются пульпопроводы, применяемые для транспортировки взвесей минеральных абразивных частиц, образующихся в результате технологических процессов на горно-обогатительных предприятиях. В настоящее время

практически все ГОКи в России и странах постсоветского пространства пульпопроводы, применяют стальные но низкой В связи с износостойкостью стальные трубы достаточно быстро выходят из строя. За рубежом известно применение армированных резиновых шлангов, а также труб, футерованные термопластичными полиуретанами (ТПУ) и резинами. Производство резины – дорогой и энергозатратный процесс, а ТПУ имеют высокую стоимость и практически на производятся в РФ. Решением проблемы может быть применение полиэтиленовых труб, с внутренним соэкструзионным слоем из недорогих термопластичных эластомеров (ТЭП) - ближайших аналогов резин. Важнейшим вопросом при разработке износостойких изделий является правильный выбор методов оценки износостойкости материалов применительно к условиям эксплуатации.

В случае пульпопроводов, внутренняя стенка труб подвергается износу гидроабразивным потоком. Наиболее подробно данный вид износа рассмотрен в работе [1] на примере эластомеров. Автор подчеркивает, что изнашивание эластомеров потоком частиц в условиях ударного нагружения поверхности отличается от простого скольжения, а характер нагружения определяется как контактно-динамический. Изнашивание гидроабразивным потоком представляется, как изнашивание в результате контактно-динамического взаимодействия тел в жидкой среде, при котором механизм разрушения имеет выраженный усталостный характер. В отличие от других видов изнашивания, в гидроабразивном потоке разрушение материала происходит вследствие размывания жидкостью микроповреждений различного происхождения: микротрещины усталостного происхождения, микропорезы частицами т.п.

Исходя из вышеперечисленных аспектов, тестирование материалов проводили в условиях гидроабразивного воздействия. Применяли два наиболее распространенных способа: «Метод определение износа материалов при высокоскоростном воздействии абразивных суспензий» на основе требований ISO 15527 [2] и «Метод определения износа труб под действием водо-песчаных суспензий», известный как «Дармштадтский метод» [3].

В качестве объектов исследования были выбраны различные ТЭП, резина на основе СКЭПТ, полиолефины разных фирм производителей. Результаты испытаний на износостойкость представлены в таблицах 3 и 4, в качестве характеристики эластичности выбран показатель твердости по Шору [6,7].

Материалы, близкие по своим характеристикам к резине, такие как термопластичные вулканизаты (TPV), показали высокую стойкость к гидроабразивному износу, значительно превосходящую стойкость полиэтиленов и стали (таблица 3).

Материал	Степень истирания, %	Твердость по ШОР А	Твердость по ШОР Д	Состав
TPV	4	55	10	ТЭП на основе СКЭПТ. Получен методом динамической вулканизации
TPV 2	7	60	13	ТЭП на основе СКЭПТ. Получен методом динамической вулканизации
TPV/HDPE 70/30	9	90	25	Экструзионная смесь
TPV/HDPE 50/50	24	95	38	Экструзионная смесь
Steel	43*	-	-	Сталь 20
LLDPE 2	58	97	49	Линейный полиэтилен низкой плотности
РР	204	97	68	Блок-сополимер
HDPE	100	97	60	Полиэтилен высокой плотности (ПЭ 100)
TPE-S 4	270	74	17	ТЭП на основе СПЛ стирола и бутадиена
*Расчёт степени истирания проведен через объемные потери образцов				

Таблица 3 — Характеристики материалов и степень истирания

Таблица 4 — Средний гидроабразивный износ трубных образцов за 100 000 циклов

Материал внутреннего слоя трубы	Изменение толщины стенки, мм	Твердость по ШОР А	Твердость по ШОР Д	Состав
TPV	0,03	55	10	ТЭП на основе СКЭПТ. Получен методом динамической вулканизации
LLDPE 1	0,07	97	46	Линейный полиэтилен низкой плотности
HDPE	0,13	97	58	Полиэтилен высокой плотности (ПЭ 63)
HDPE	0,26	97	63	Полиэтилен высокой плотности (ПЭ 100)

В свою очередь, ПЭВП немного уступает ст20 по данному показателю, что коррелирует с результатами испытаний ряда известных зарубежных фирм. Но учитывая малые отличия в степени истирания, разница в долговечности труб из этих материалов будет определяться, в первую очередь, толщиной стенки. Прослеживается взаимосвязь износостойкости и эластичности полимерных материалов. Безусловно, высокая эластичность является необходимым, но не достаточным показателем при выборе износостойких материалов (таблицы 1,2), так как определенным свойств материал должен обладать набором лля обеспечения работоспособности изделия в конкретных условиях эксплуатации. Поскольку под действием гидроабразивного потока материал подвергается многократным кратковременным деформациям, приводящим в последствии к снижению его усталостной прочности, то для понимания проблемы гидроабразивного износа важно также знать его динамические характеристики. При динамических измерениях можно определять энергию, запасаемую в полимере и обратимо отдаваемую им в каждом цикле. Мерой этой энергии служит модуль упругости Е'. Одновременно определяется сопротивление полимера деформированию, обусловленное диссипацией энергии, - переходом некоторой части работы деформирования в тепло. Эта часть сопротивления тела деформированию характеризуется модулем потерь Е``[4].

Методом динамического механического анализа [5] получена зависимость модуля механических потерь от температуры для различных типов термоэластопластов, а также базовых полимеров. Испытания проводили на ротационном вискозиметре AR2000ex ф. ТА Instruments (США) в диапазоне температур минус 100 - плюс 100°С при частоте колебаний 1 Гц в режиме «torsion».



Рисунок 3 — Зависимость степени истирания от модуля потерь

Проведенные исследования показали, что термопластичные качестве аналога вулканизаты можно применять В резин ДЛЯ пульпопроводов. Сегодня индустриальные трубы для пульпопроводов серийно выпускаются также в специальных дизайнах (рисунок 1), в частности, в оболочке из специального композиционного материала, не поддерживающего горение (сертификат по ГОСТ 30244-94 на соответствие показателям пожарной опасности Г1, по ГОСТ 30402-96 воспламеняемости B2), возможен вариант с антистатическими покрытиями.

Список использованных источников

1. Прокладка силового кабеля в земле, траншее [Электронный ресурс]. — Режим доступа: https://www.1stolb.ru/, свободный (дата обращения: 04.04.2019)

2. Ермилова А.И., Мамонов И.Н., Калугина Е.В., Крючков А.Н. Теплопроводные полимерные композиции и полимерные материалы для кабельных систем // Полимерные трубы. — 2016. – № 1. — С. 44–49.

3. Мамонов И.Н., Ткаченко В.С., Ермилова А.И., Крючков А.Н., Калугина Е.В. Применение новых классов полимерных материалов в кабельных каналах: мифы и реальность // Полимерные трубы. — 2017. — № 1. — С. 70–72.

4. Мамонов И.Н. Полимерные трубы как важная составляющая кабельной системы // Полимерные трубы. — 2017 — № 3. — С. 60–63.

5. Титков В.В., Дудкин С.М. Влияние способов прокладки на температурный режим кабельных линий 6–10 кВ и выше // Новости электротехники. — 2012. — № 3. С. 2–4.

6. Дмитриев М.В. Кабельные линии 6/500 кв. Тепловой расчет при коротком замыкании // Новости ЭлектроТехники. — 2014. — № 5. — С. 52–55.

7. Копченков В.Г. Трение и изнашивание эластомеров в условиях контактно-динамического нагружения: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук (05.02.04); Северо-Кавказский государственный технический университет. – Ставрополь, 2004. – 424 с

II. Резервные и постоянной готовности гибридные источники электрической энергии

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОМОЩНЫХ ГИБРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА ПОСТОЯННОЙ ГОТОВНОСТИ НА БАЗЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДВОЙНОСЛОЙНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ И ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

В.В. Жданов, С.С. Беляев, Ю.М. Коштял, А.М. Румянцев, В.П. Кузнецов

ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, д.26, 194021, Санкт-Петербург, Россия

Современные технические требования к разрабатываемым изделиям спецтехники вызывают необходимость создания высокомощных энергии (НЭЭ), способных накопителей электрической вылавать импульсы энергии большой мощности при жестких требованиях к массогабаритным показателям. Высокомощные НЭЭ постоянной готовности востребованы для применения в электродинамических ускорителях массы, в мощных лазерах, в наземной технике с гибридной трансмиссией. Помимо высокой удельной мощности, НЭЭ данного типа должны отвечать требованиям высокой удельной энергии, длительного заряд-разряд, срока эксплуатации в годах и циклах широкого температурного диапазона работоспособности, характеризоваться высокой надежностью и безопасностью.

В последнее десятилетие прогресс в области создания новых графеноподобных нанопористых материалов привел к существенному мощностных характеристик электрических двойнослойных росту конденсаторов (ДСК), которые, более чем на порядок уступая по энергетическим показателям высокомощным литий-ионным аккумуляторам (ЛИА), существенно превосходят их по показателю удельной мощности. Удельные мощностные характеристики лучших зарубежных ДСК с неводным электролитом уже достигают 50÷80 кВт/кг при импульсной нагрузке, а наработка в циклах составляет более 500 000 циклов заряд-разряд [1-2]. Однако удельная энергия ДСК не превышает 5-7 Втч/кг. ДСК, вследствие развитой поверхности электродов, имеют значительный саморазряд при хранении в заряженном состоянии, существенно больший чем саморазряд ЛИА. Преимущества ДСК обусловлены более низким внутренним сопротивлением ДСК по сравнению с ЛИА и другими химическими источниками тока. В связи с этим, ДСК можно рассматривать не как традиционный накопитель энергии позволяющий длительно хранить и расходовать заряд, а как источник импульсной мощности, способный обеспечить быстрый (в пределах до единиц секунд) разряд и заряд, при наличии внешнего источника тока.

Сравнительная оценка технического уровня высокомощных ДСК и ЛИА приведена в таблицах 1 и 2 с использованием данных из каталогов изготовителей и результатов испытаний образцов.

Параметр СК	Skeleton Technologies	Maxwell	LS Mtron	Yunasko
Номинальная емкость, Ф	500	650	450	400
Номинальное напряжение, В	2,85	2,7	2,8	2,7
Удельная энергия, Втч/кг	5,4	5.4	5,3	5,4
Максимальная удельная мощность, кВт/кг	80	14	9	41
Рабочая температура, ⁰ С	$-50 \div +60$	$-40 \div +65$	$-40 \div +65$	$-50 \div +65$
Ток утечки не более, мА	1	1,5	1	1,5
Количество циклов «заряд-разряд», не менее	500 000	500 000	500 000	500 000

Таблица 1 — Сравнительная оценка технического уровня высокомощных ДСК

Таблица 2 — Сравнительная оценка технического уровня высокомощных ЛИА

Параметр ЛИА	Kokam SLPB8043128H	Enertech SPB783496H	Sony VTC6	ФТИ ЛПП-2,5
Номинальная емкость, Ач	3,2	2,5	3,1	2,5
Номинальное напряжение, В	3,7	3,7	3,7	3,7
Удельная энергия, Втч/кг	140	170	230	140
Максимальная удельная мощность, кВт/кг	2,5	2,7	1,3	2,5
Рабочая температура, ⁰ С	$-20 \div +60$	$-20 \div +60$	-20 ÷ +55	-40 ÷ +55
Саморазряд не более, % в мес.	7	8	7	8
Количество циклов «заряд-разряд», не менее	500	1000	1000	1000

Требования к источникам тока постоянной готовности, помимо быстрого задействования и повышенной мощности в широком диапазоне рабочих температур, включают требования к высокой удельной энергии и низкому саморазряду при хранении в заряженном состоянии. Для достижения перечисленных требований возможно использование батарей высокомощных ЛИА [3], а также гибридных устройств, в которых батареи ДСК и ЛИА соединены по параллельной схеме. При этом представляет интерес рассмотреть вариант соединения батарей, при которых батареи ДСК и ЛИА разряжаются на нагрузку одновременно и вариант, при котором сначала происходит заряд батареи ДСК от батареи ЛИА, потом батарея ДСК разряжается на нагрузку, а батарея ЛИА используется для обеспечения последующих зарядов батареи ДСК в периоды паузы между циклами разряда.

В [4] рассмотрен вариант параллельного соединения батареи ЛИА с двумя различными батареями ДСК с одинаковой емкостью, но с отличающимся в три раза внутренним сопротивлением и RC-постоянной. Кривые разряда источника тока получены компьютерным моделированием в режиме запуска двигателя (рисунок 1а и 1б).



а — батарея ДСК 25Ф, 6 мОм; б — батарея ДСК 25 Ф, 19 мОм; 1 — ток через батарею ЛИА; 2 — ток через батарею ДСК; 3 — общий ток Рисунок 1 — Параллельное соединение двух батарей ДСК одинаковой емкости с разным внутренним сопротивлением с батареей ЛИА

Согласно рисунку 1, источник импульсного тока с ДСК с меньшим внутренним сопротивлением обеспечивает более высокий общий ток и более низкий ток, протекающий через батарею ЛИА, что позволяет продлить ее ресурс. Недостатком такого соединения батарей ДСК и ЛИА применительно к источнику тока постоянной готовности является повышенный саморазряд батареи ДСК и источника тока в целом по сравнению с саморазрядом отдельной батареи ЛИА, а также разряд батареи ЛИА в режиме короткого замыкания.

На рисунке 2 приведены разрядные кривые высокомощных ДСК Skeleton Technologies емкостью 500Ф и опытного образца ЛИА ЛПП-2,5 емкостью 2,5 Ач. Сравнение разрядных кривых для ДСК и ЛИА полученных при разных температурах окружающей среды показывает, что ДСК, у которого внутреннее сопротивление значительно меньше, чем у ЛИА и слабо зависит от температуры, в отличие от ЛИА, способен разряжаться большими токами не только при нормальной, но и при пониженных температурах.



а — ЛИА, номинальная емкость 2,5 Ач (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) б — ДСК, номинальная емкость 500Ф (Skeleton) Рисунок 2 — Разрядные кривые для ЛИА и ДСК при температурах окружающей среды от минус 50 °С до 25°С. Ток разряда 60 А в течение 10 с

При нормальной температуре среднее напряжение разряда на высокомощном ЛИА при максимальном токе разряда 25С равно 3,5 В. Однако при понижении температуры до минус 20°C среднее напряжение разряда при токе 25С для ЛИА не превышает 2В, что выходит за рамки значение рекомендованного нижнего рабочего напряжения, ограничивающего разряд батареи. В то же время, мощность ДСК при том же токе разряда, при снижении температуры от нормальной до минус 50°С, практически остается неизменной. Следует отметить, что при отрицательных температурах саморазряд ЛИА снижается до нескольких процентов в год, что позволяет длительное время хранить батареи ЛИА в постоянной готовности без использования внешнего подзаряда. Использование батареи ЛИА исключительно для заряда батареи ДСК в паузах между разрядами позволяет существенно продлить срок службы гибридного источника тока, предназначенного для работы в режиме повышенных токовых нагрузок.

Выводы

Применение гибридного источника тока, состоящего из батареи ЛИА и батареи ДСК, позволяет существенно увеличить мощностные характеристики источника тока, особенно при экстремально низких температурах окружающей среды.

С целью обеспечения длительной автономной работы гибридных источников тока постоянной готовности целесообразно для хранения заряда использовать энергоемкую батарею ЛИА, а батарею ДСК соединять по параллельной схеме с батареей ЛИА непосредственно перед разрядом на полезную нагрузку.
Список использованных источников

1. Faxing Wang, Xiongwei Wu, Xinhai Yuan, Zaichun Liu, Yi Zhang, Lijun Fu, Yusong Zhu, Qingming Zhou, Yuping Wu, Wei Huanga Latest. Advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. Chem. Soc. Rev., 2017, 46, p. 6816–6854.

2. Beguin F., Frqckowiak E. Supercapacitors. Materials, Systems, and Applications Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany2013, p.560.

3. Koshtyal Y.M., Rumyantsev A.M., Zhdanov V.V. High power lithiumion cells – state of art and challenges of design. XV Int. conf. "Topical problems of energy conversion in lithium electrochemical systems" S.-Petersburg 2018. p.49.

4. Maletin., Stryzhakova N., Zelinskyi S., Chernukhin S., Tretyakov D., Mosqueda H., Davydenko N., Drobnyil D. New approach to ultracapacitor technology: what it can offer to electrified vehicles. Journal of Energy and Power Engineering 9. 2015 p.585-591. УДК 621.3; 621.039

МАКЕТЫ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ АСИММЕТРИЧНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ С β-АКТИВНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

В.А. Степанов^{1,2}, В.П. Лебедев³, Ю.Г. Паршиков², Е.В. Харанжевский³, В.А. Чернов⁴

 ¹Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, Студгородок, д.1, 249030, Обнинск, Калужская обл., Россия
 ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия
 ³ОАО «ЭЛЕКОНД» ул. Калинина, д.3, 427968, Сарапул, Удмуртская Республика, Россия
 ⁴АО «ГНЦ РФ – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского» пл. Бондаренко, д.1, 249033, Обнинск, Россия

Введение

Преобразование ядерной энергии в электрическую может быть реализовано в источниках тока с радиоактивными изотопами (ИТРИ) на базе суперконденсаторов [1–3]. Радиационно-индуцированное разделение заряда в ИТРИ связано с радиоактивностью на поверхности углеродных электродов. Эффективность разделения заряда в источнике тока зависит от асимметрии суперконденсатора, связанной либо с различием площадей поверхности электродов, либо с их составом радиоактивных изотопов [2-4]. Ожидаемые характеристики ИТРИ выше, чем у традиционно используемых, например, литиевых источников тока, а срок эксплуатации определяется периодом полураспада используемого изотопа. Важным также является И то, что дорогостоящее изготовление системрадиоактивными преобразователей с веществами заменяется при производстве ИТРИ активацией внешним нейтронным облучением изготовленных в обычных заводских условиях полуфабрикатовсуперконденсаторов. В результате такой активации возникает наведенная внутренняя β-активность (α-активность) вещества одного из электродов и обеспечивается безопасность эксплуатации [5].

Ранее нами было показано [5], что за счет активации нейтронами с дозой $2,9 \cdot 10^{13}$ н/см² веществ (BN, SrO), введенных в один из углеродных электродов, разность потенциалов в суперконденсаторах возрастает до 70-130 мкВ за время $1,3 \cdot 10^6$ с. Разделение и накопление электрического заряда в ИТРИ связано с индуцированными в результате β -распадов изотопов ¹⁴C и ⁸⁹Sr процессами в приэлектродных нанообластях, формированием двойного электрического слоя. При этом в симметричном суперконденсаторе, в материал электродов которого ничего не вводилось, какого-либо изменения потенциалов не наблюдалось. Это послужило

экспериментальным подтверждением способа изготовления источников электроэнергии в виде суперконденсатора — ИТРИ. В данной работе для выяснения/уточнения механизмов разделения заряда, исследований дозовых (от внешней нейтронной активации) зависимостей характеристик источников проведены дальнейшее облучение и измерения образцов ИТРИ с активируемым нанокристаллическим BN.

1. Измерения свойств ИТРИ после активации нейтронами

Три макета ИТРИ были изготовлены в ОАО «ЭЛЕКОНД» со следующими характеристиками: площадь электродов из активированного угля со связующими: фторопластом, бутадиенстирольным латексом, карбоксиметил-целлюлозой ~40 см², их эффективная площадь ~2000 м², емкость 100 Ф, внутреннее сопротивление 1кОм. Органический электролит представлял собой раствор ТЕАТГВ в пропиленкарбонате с различной молярностью от 0,01 до 1 М. Один из электродов во всех трех ИТРИ содержал нанокристаллиты BN в количестве 1 мг/см². В процессе облучения нейтронами в результате реакции ¹⁴N(n,p)¹⁴C в материалах электродов появляется β-активный изотоп. Макеты ИТРИ с BN с различной молярностью электролита 0,01 — ИТРИ-1, 0,1 — ИТРИ-2 и 1 — ИТРИ-3 облучались нейтронами (E<0,01 МэВ, мощность поглощенной дозы до 0,1 Гр/с) при комнатной температуре до дозы 2,9·10¹³ н/см² в герметичной емкости с предварительно отожженным силикагелем. Измерения разности потенциалов между электродами проводили с помощью комбинированного прибора Щ300 и мультиметра DT 9208 (внутреннее сопротивление 10 МОм). Результаты измерений в течение двух недель после облучения приведены на рисунке 1. Можно видеть рост разности потенциалов на всех образцах за время 1,3·10⁶ с.

Через год после облучения (3,1·10⁷ с) на ИТРИ-2 напряжение составило 470 мкВ, а на ИТРИ-3 — 29 мВ. Разность потенциалов на ИТРИ-1 составила всего 30 мкВ, что связано с каким-то повреждением, возможно, внутренним замыканием устройства. Далее с образцом ИТРИ-3 была проведена следующая работа. Электроды были замкнуты на 10⁴ с, после чего образец дополнительно облучили до дозы 1,0·10¹⁵ н/см². Через выдержки после облучения 17 суток для спада навеленной короткоживущей гамма-активности от элементов конструкции электроды ИТРИ-3 замкнули на 4 суток (на 3,5·10⁵ с). Результаты последующих в течение 21 суток (1,8·10⁶ с) измерений разности потенциалов на электродах показаны на рисунке 2. К началу измерений разность потенциалов составила 20 мкВ, а через 3.10⁵ с медленный рост напряжения, как видно на рисунке, сменился быстрым.



Рисунок 1 — Изменение разности потенциалов образцов ИТРИ, облученных нейтронами с дозой 2,9·10¹³ н/см²



Рисунок 2 — Изменение разности потенциалов облученного нейтронами с дозой $1,0\cdot 10^{15}$ н/см² образца ИТРИ-3

2. Анализ характеристик макетов ИТРИ

В [5] показано, что оценки с учетом выделяющейся при β-распаде энергии 0,155 МэВ (¹⁴С) исключают механизмы разделения заряда в ИТРИ в результате ионизации и рождения вторичных электронов, образования электронов и дырок и т.п. Механизм разделения и накопления заряда связан микроскопическими электрического в ИТРИ с неравновесными явлениями термоэлектронного переноса с поверхности электрический двойной нанометровый электродов через слой в электролит. Процесс является стохастическим и сильно неоднородным вдоль поверхности раздела, движущей силой которого являются локальные всплески «градиентов температуры» до 10¹⁴ К/м. В течение таких «термопиков» через двойной электрический слой перемещается до электронов. Неоднородность распределения 10^{13} заряда вдоль поверхности (неоднородность образующегося двойного электрического приводит к процессам перетекания, выравнивания заряда слоя) в приповерхностном слое электролита, что, вероятно, обуславливает начальное замедление процесса зарядки ИТРИ в течение 3·10⁵ с, которое хорошо видно на рисунках 1 и 2.

Скорость изменения напряжения на образцах с течением времени меняется, причем в зависимости от молярности электролита по-разному. Для ИТРИ-3 она увеличивается с 7,8 мкВ/сут в течение первых дней после активации до 80 мкВ/сут в среднем в течение года. Для ИТРИ-2 в среднем за год скорость роста напряжения 1,3 мкВ/сут меньше по сравнению с начальной 3,7 мкВ/сут. Образец ИТРИ-1, в котором молярность органического электролита в 100 раз меньше (0,01 М), после активации заряжается со скоростью 3,1 мкВ/сут, а за год почти полностью разряжается. Как правило, с молярностью электролита связана скорость процессов зарядки/разрядки обычного суперконденсатора. Действительно ИТРИ-3 по сравнению с остальными образцами заряжается с большей скоростью. На образцах же ИТРИ-1,2, как было отмечено, первоначально наблюдается «инкубационный период» и даже спад напряжения (рисунок 1), что свидетельствует о длительности процессов формирования двойного электрического слоя при слабой проводимости электролита. Падение скорости или даже прекращение процесса зарядки позволяет предположить, что с уменьшением молярности нарушается радиационноиндуцированное формирование устойчивого двойного электрического слоя.

Важным, с точки зрения заявленного в [5] механизма разделения заряда в ИТРИ, является результат изменения скорости зарядки с увеличением активационной нейтронной дозы. На рисунке 2 видно, что скорость зарядки образца ИТРИ-3 увеличилась в 31 раз от 7,8 мкВ/сут до 240 мкВ/сут, при увеличении дозы в 34,5 раза. Это свидетельствует о пропорциональности скорости разделения заряда количеству β-активных изотопов ¹⁴С в электроде суперконденсатора.

Заключение

Показано, что скорость зарядки ИТРИ увеличивается пропорционально активационной нейтронной дозе до $1,0\cdot10^{15}$ н/см². Скорость разделения заряда ИТРИ пропорциональна количеству β-активных изотопов ¹⁴С, образующихся в результате (n,p) реакции на азоте нанокристаллического BN одного из электродов.

С уменьшением молярности органического электролита, раствора ТЕАТГВ в пропиленкарбонате, от 1 до 0,01 М уменьшается скорость зарядки ИТРИ, а на больших временах увеличение скорости зарядки сменяется ее падением вплоть до полной разрядки ИТРИ.

Список использованных источников

1. Чернов В.А., Степанов В.А., Прудников Н.В., Сигейкин Г.И., Леонова Е.А. Оптимизация состава и размеров источников тока, основанных на прямом преобразовании ядерной энергии в электрическую с использованием эмиссии вторичных электронов // Нано- и микросистемная техника. - 2015.- № 2.- С. 57-64.

2. Чернов В.А., Степанов В.А., Сигейкин Г.И., Прудников Н.В., Еремин В.П. Миниатюрные наноструктурированные источники тока на основе прямого преобразования ядерной энергии // Российский химический журнал. - 2016. - т.LX.- №3.- С.20-25.

3. Степанов В.А., Чернов В.А., Паршиков Ю.Г, Лебедев В.П., Харанжевский Е.В. Радиационно-индуцированное разделение и накопление электрического заряда в суперконденсаторах // Изв. ВУЗов. Ядерная энергетика. - 2018.- №1.- С. 146-153

4. В.А.Степанов, В.П.Лебедев, Ю.Г.Паршиков, Е.В.Харанжевский, В.А.Чернов Прототипы источников тока с радиоактивными изотопами (ИТРИ) / в кн.: «Технологии и материалы для экстремальных условий» (прогнозные исследования и инновационные разработки): материалы Всероссийской научной конференции, 10-14 декабря 2018 г., Звенигород; под общей редакцией акад. Б.Ф.Мясоедова – М.: МЦАИ РАН, 2018.- 376 с. – ISBN 978-5-4465-2049-7 / С. 93- 99

5. В.А.Степанов, В.П.Лебедев, Ю.Г.Паршиков, Е.В.Харанжевский, В.А.Чернов Электродинамические эффекты в асимметричных суперконденсаторах после нейтронного облучения / в кн.: «Технологии и материалы для экстремальных условий» (прогнозные исследования и инновационные разработки): материалы Всероссийской научной конференции, 10-14 декабря 2018 г., Звенигород; под общей редакцией акад. Б.Ф.Мясоедова – М.: МЦАИ РАН, 2018.- 376 с. – ISBN 978-5-4465-2049-7 / С. 100-105

ДИНАМИЧЕСКАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ ПОСЛЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В.А. Степанов^{1,2}, В.А. Чернов^{2,3}

 ¹Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, Студгородок, д.1, 249030, Обнинск, Калужская обл., Россия
 ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия
 ³АО «ГНЦ РФ – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского» пл. Бондаренко, д.1, 249033, Обнинск, Россия

Введение

Суперконденсаторы с внутренней радиоактивностью могут быть эффективными ИТРИ — источниками тока с радиоактивными изотопами в том случае, если имеется асимметрия электродов, либо геометрическая, например, по площади, либо по распределению/составу радиоактивных изотопов на электродах. Мощность и ток, создаваемые в ИТРИ, можно оценивать с помощью экспериментально полученной в [1,2] величины удельной на единицу мощности поглощенной дозы поверхностной плотности электрического заряда, создаваемой на проводнике МДМ-структуры, $\rho \sim 10^{-8}$ Кл/Гр·м². Эта величина, как оказалось, является универсальной вне зависимости от типа МДМ-структуры и вида облучения (электроного, нейтронного, ионного).

Впервые ИТРИ были получены в работе [2] в результате нейтронного облучения асимметричных по площади электродов суперконденсаторов с твердым неорганическим электролитом и затем в работах [3,4] из асимметричных суперконденсаторов с органическим электролитом. Первые же ИТРИ на основе суперконденсаторов с β-активностью одного из электродов получены в работе [5]. β-активные изотопы ¹⁴C и ⁸⁹Sr создавались путем нейтронной активации предварительно введенных в материал одного из электродов частиц BN и SrO.

Для понимания механизмов радиационно-индуцированного заряда в ИТРИ, процессов формирования разделения двойного электрического слоя в электролите на неоднородной поверхности углеродных электродов, устойчивости такого слоя в условиях внутренней радиоактивности, динамики разрядки и зарядки и т.д. необходимы длительные наблюдения за суперконденсаторами, в которых после облучения имеется внутренняя активность за счет наличия радиоактивных изотопов в материале электрода или в электролите. Данная работа является продолжением наблюдений за асимметричными по площади суперконденсаторами электродов с твердым неорганическим электролитом Ag₄RbJ₅, в которых непосредственно после импульсного реакторного облучения (доза 2 Гр по быстрым нейтронам) наблюдали значительное, более 100 мВ, изменение электрического напряжения, соответствующее накоплению электрического заряда на электродах до 3 Кл [2].

Результаты измерений

Исследовались асимметричные суперконденсаторы на основе нанопористого углерода с серебряными электродами и неорганическим диэлектриком Ag4RbJ5 с емкостью 22 Φ и предельным напряжением 0,63 В. Асимметрия была связана с различием в 10^3 м² площадей электродов. Как было обнаружено в [2], в этих суперконденсаторах с течением времени могут происходить значительные изменения потенциалов на обкладках. Так, в суперконденсаторах с начальным напряжением 500 мВ после короткого замыкания остаточная разность потенциала составила около 0,1 мВ и изменялась в диапазоне до 30 мВ со временем. При этом могла происходить смена полярности в течение нескольких суток после снятия режима короткого замыкания.

После импульсного реакторного облучения $(2 \cdot 10^4 \ \Gamma p/c, 1 \cdot 10^{16} \ н, \gamma/cm^2 c)$ с поглощенной дозой 2 Гр изменение напряжения на суперконденсаторах составило от 26 до 135 мВ [2]. Было показано, что изменение удельной электрической энергии суперконденсаторов (до $10^2 \ Д$ ж/кг) значительно превышает поглощенную энергию от реакторного импульса (2 Гр), так что электрическое заряжение связано с нейтронной активацией материалов элементов суперконденсаторов.

Нами в данной работе было проведено повторное облучение двух суперконденсаторов, в результате чего суммарная доза составила 2·10¹² н/см² (4 Гр). Наведенная нейтронами радиоактивность возникает вследствие активации нейтронами неорганического диэлектрика Ag4RbJ5 и углеродного материала электродов. В электролите в результате ⁸⁵Rb(n, γ)⁸⁶Rb реакции возникает активный изотоп с периодом полураспада 18,642 сут (β 1,8 и 0,7 МэВ, ү 1,08 МэВ), а в результате ⁸⁵Rb(n,p)⁸⁵Kr реакции получается изотоп с периодом распада 10,776(3) лет (β 0,72 МэВ и γ 0,54 МэВ) [6]. β -активный (0,155 МэВ) изотоп ¹⁴С с периодом распада 5700 лет возникает в материале электродов в результате (n, γ) реакции из ¹³С, присутствующего в количестве 1,07% в природном углероде, а также из растворенного азота в результате реакции ¹⁴ $N(n,p)^{14}$ С. γ -активность возникающих изотопов обнаруживается в результате спектрометрических измерений. На рисунке 1 приведен спектр гамма-излучения облученного суперконденсатора, полученный с использованием спектрометра на основе особо чистого германия. Наведенная -активность облученных суперконденсаторов составила 10⁷ Бк.



Рисунок 1 — Спектр гамма-излучения облученного ионистора

После реакторного облучения спустя 50 суток были выполнены измерения электрического напряжения суперконденсаторов в течение 70 суток (рисунок 2). Результаты измерений свидетельствуют о нестабильности напряжения облученных суперконденсаторов во времени. Колебания составляют 10-20 мВ. Для суперконденсатора 3, который не облучался, колебания разности потенциалов в течение времени наблюдения не превышают 5 мВ.



Рисунок 2 — Измерения разности потенциалов на обкладках суперконденсаторов спустя 50 суток после реакторного облучения с поглощенной дозой 2.10¹² н/см², 3 — необлученный образец

Обсуждение результатов

В суперконденсаторах двойной электрический слой с удельной площадью до 10³ м²/г образуется на поверхности наночастиц углеродного материала в результате адсорбции ионов из электролита или ориентировании полярных молекул на границе фаз. Заряд этого слоя компенсируется зарядом второго слоя ионов. В [5] показано, что радиационное разделение и накопление электрического заряла в суперконденсаторах связано с неравновесными термоэлектрическими явлениями в приэлектродных нанообластях. Например, один распад ¹⁴С приводит к перемещению через двойной электрический слой ~ 10¹³ электронов в результате термоэлектронного переноса на границе электрода с электролитом. Если принять такое же число переноса электронов из электролита на электроды или с поверхности электродов в электролит в наблюдаемых облученных суперконденсаторах, то колебания до 20 мВ при емкости 22 Ф связаны с перераспределением заряда до 0,44 Кл (~3·10¹⁸ электронов) или с ~3·10⁵ событиями радиоактивного распада по одну из сторон относительно двойного электрического слоя. Полагая такие события пуассоновскими (дисперсия равна среднему), получим, что полное число событий за время между измерениями (10^5 с) составляет ~ 10^{11} или происходит с частотой около 10^6 с⁻¹. С учетом наведенной внутренней β-активности 10⁷ Бк получаем разумную величину: 10% от всех делений изотопов происходят вблизи электродами, границ между электролитом и вблизи двойного электрического слоя.

Такая интерпретация экспериментальных данных вполне соответствует предложенному в [5] механизму локального термоэлектронного переноса в МДМ структурах и радиационно-индуцированному формированию двойного электрического слоя в суперконденсаторах.

Список использованных источников

1. Чернов В.А., Степанов В.А., Прудников Н.В., Сигейкин Г.И., Леонова Е.А. Оптимизация состава и размеров источников тока, основанных на прямом преобразовании ядерной энергии в электрическую с использованием эмиссии вторичных электронов // Нано-и микросистемная техника. — 2015. —№ 2. — С. 57–64.

2. Чернов В.А., Степанов В.А., Сигейкин Г.И., Прудников Н.В., Еремин В.П. Миниатюрные наноструктурированные источники тока на основе прямого преобразования ядерной энергии // Российский химический журнал. — 2016. — т. LX. — №3. — С.20–25.

3. Степанов В.А., Чернов В.А., Паршиков Ю.Г, Лебедев В.П., Харанжевский Е.В. Радиационно-индуцированное разделение и накопление электрического заряда в суперконденсаторах // Изв. ВУЗов. Ядерная энергетика. — 2018. — №1. — С. 146–153 4. Степанов В.А., Лебедев В.П., Паршиков Ю.Г., Харанжевский Е.В., Чернов В.А. Электродинамические эффекты в асимметричных суперконденсаторах после нейтронного облучения. / в кн.: «Технологии и материалы для экстремальных условий» (прогнозные исследования и инновационные разработки): материалы Всероссийской научной конференции под общей редакцией акад. Б.Ф.Мясоедова — М.: МЦАИ РАН, 2018.— 376 с. — ISBN 978-5-4465-2049-7 / С. 100–105

5. Степанов В.А., Лебедев В.П., Паршиков Ю.Г., Харанжевский Е.В., Чернов В.А. Прототипы источников тока с радиоактивными изотопами (ИТРИ). / в кн.: «Технологии и материалы для экстремальных условий» (прогнозные исследования и инновационные разработки): материалы Всероссийской научной конференции под общей редакцией акад. Б.Ф.Мясоедова — М.: МЦАИ РАН, 2018.- 376 с. — ISBN 978-5-4465-2049-7 / С. 93–99

6. Библиотека EXFOR 2001 г.

ЭЛЕКТРОАКТИВНЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДЫ С СУПЕРИОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

А.М. Михайлова, Н.В. Архипова, Н.Н. Ковынева

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия

Ряд халькогенидов переходных металлов подгрупп IV-VI Периодической системы образуют слоистые соединения, в которых анионные слои связаны между собой слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. В связи с этим между анионными слоями могут внедрятся многие доноры электронов, включая щелочные металлы. Скорость диффузии лития в кристаллической решетке окислителя зависит от концентрации катионов лития в соединении внедрения. При х $\rightarrow 0$ коэффициент диффузии уменьшается, а при $x \rightarrow 1$ достигает максимальной величины. Так, коэффициент диффузии лития в кристаллической решетке TiS₂ дает в среднем величину 10^{-8} см²/с, что на порядок выше, чем коэффициент диффузии лития литий-алюминиевом сплаве. Теоретически В рассчитанная плотность энергии элементов Li-TiS2; 4Li-NbSe4; Li-Fe0.25V0.75S2; Li-Cr0.75V0.25S2; 8Li-V6O18 составляет 1,4 ÷ 1,9 Вт·ч/см³. Это позволяет предполагать, что с катодами на основе халькогенидов можно создать вторичный источник тока с реальной удельной энергией $0,3 \div 0,5 \text{ Bt}\cdot\text{y/cm}^3$.

В настоящей работе в качестве объектов исследования были выбраны твердофазные системы с литиевым анодом. Катодными материалами служили сульфиды сурьмы (III, V) и тиостибниты лития. Изучалось поведение последних на границе раздела фаз при прямом контакте анода и катода, на границах с твердыми литийпроводящими электролитами.

С целью моделирования условий образования интерфазы на контактах лития с сульфидами сурьмы исследовали стационарные анодные и катодные вольтамперные характеристики границ $Li/Li_xSb_yS_z$, где x, y, z — мольные доли Li, Sb, S в химически синтезированных тиостибнитах лития при естественном условии нормировки x + y + z = 1. Были синтезированы следующие литиевые тиостибниты: $Li_{0,2}Sb_6S_{9,5}$ при $x = 0,013, y = 0,382, z = 0,605; Li_{0,4}Sb_5S_8$ при x = 0,030, y = 0,373, z = 0,597 и $Li_{0,6}Sb_4S_5$ при x = 0,054, y = 0,416, z = 0,530, которые различаются мольной долей лития x. Из-за малости последней x = 0,013 - 0,054 синтезированные нами тиостибниты лития на основании данных рентгенофазового анализа можно считать структурно близкими к фазе Sb_2S_3 с $\rho = 4,5$ г/см³, M = 340 г/моль при y = 0,4 и z = 0,6 (рисунок 1).



Рисунок 1 — Диаграмма состояния системы Li₂S-Sb₂S₃ (a); структурная схема тиостибнита лития LiSbS₂ (б)

Стационарные анодные и катодные вольтамперные характеристики исследуемых границ спрямляются в координатах $i - E^2$, что свидетельствует о выполнимости механизма ТОПЗ (рисунок 2) после достижения характеристического перенапряжения $E_o = 0,15$ B, а при $E \le E_o$ вольтамперные характеристики являются линейными и определяются омической проводимостью тиостибнитов лития $Li_xSb_yS_z$.



 $1 - Li_{0,6}Sb_4S_5$; $2 - Li_{0,4}Sb_5S_8$; $3 - Li_{0,2}Sb_6S_{9,5}$ Рисунок 2 — Анодные (а) и катодные (б) ВАХ границ Li / Li_xSb_yS_z в координатах $i_{a,k}$ - $E_{a,k}^2$ при T = 293 К

Переменнотоковые измерения (рисунки 3, 4) показали аррениусовские температурные зависимости удельных

электропроводностей $ln\sigma_1 T - 1/T$. Эти же исследования демонстрируют рост удельной электропроводности с возрастанием мольной доли лития *x* в $Li_xSb_yS_z$ рисунок 6. Энергия активации электропроводности находится в пределах $A_{\sigma} = 33,8 - 41,6$ кДж/моль.



Рисунок 3 — Годограф вектора импеданса границы Li / Li_{0,4}Sb₅S₈ при разных температурах (электрохимический синтез)



1 – Li_{0,6}Sb₄S₅; 2 – Li_{0,4}Sb₅S₈; 3 – Li_{0,2}Sb₆S_{9,5} Рисунок 4 — Аррениусовская температурная зависимость удельной электропроводности границ Li / Li_xSb_yS_z

При этом величины удельных электропроводностей σ_i для химически синтезированных литийтиостибнитных фаз примерно на порядок превышали электропроводности σ_i интерфазы прямого контакта, что связано, вероятнее всего со структурой и состоянием полученных тиостибнитов лития – аморфным или кристаллическим.

Расчет коэффициентов диффузии катионов лития в $Li_xSb_yS_z$ дал значения $D_{Li} = 5,7 \cdot 10^{-10} - 6,0 \cdot 10^{-9}$ см²/с, увеличивающиеся с мольной долей лития *x* и температурой по аррениусовской температурной зависимости *ln* $D_{Li} - 1/T$ (рисунок 5) с энергией активации $A_d = 34,0 - 41,8$ кДж/моль.

Ниже приведены возможные механизмы процессов на границах литий-литийпроводящий твердый электролит *Li/Li_xSb_yS_z* в условиях обратимости:

$$uLi \stackrel{\bullet}{\longleftarrow} uLi^+ + u\bar{e}; \qquad (1)$$

$$Li_{x}Sb_{y}S_{z} + uLi^{+} \checkmark [Li_{x+u}Sb_{y}S_{z}]^{u+}; \qquad (2)$$

ТОПЗ - интеркаляция

$$[Li_{x+u}Sb_{y}S_{z}]^{u+} \longleftarrow Li_{x+u}Sb_{y-u/3}S_{z+u/2} + u/2 S^{2} + u/3Sb^{3+};$$
(3)

Топохимическая

где u < x и стадии (2) и (3) являются скорость определяющими, рисунок 6.



Рисунок 5 — Аррениусовская температурная зависимость коэффициентов твердофазной ионной диффузии лития для границ Li / $Li_xSb_yS_z$: $1 - Li_{0,6}Sb_4S_5$; $2 - Li_{0,4}Sb_5S_8$; $3 - Li_{0,2}Sb_6S_{9,5}$



Рисунок 6 — Зависимости ln σ_I T – X для линейных $\sigma_i = \sigma_1$ и квадратичных $\sigma_i = \sigma_2$ анодных (а) и катодных (б) областей ВАХ границы Li / Li_xSb_yS_z при T = 293 K (гальваностатические условия)

В анодном процессе по быстрым электрохимическим реакциям (1) механизмов и(2) происходит наложении токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) интеркаляция катионов лития с образованием переходного активированного комплекса, который распадается формированием обогащенной медленно с ядер литийтиостибнитной фазы в топохимической реакции (3):

$$Li_{x+u}Sb_{y-u/3}S_{z+u/2} + u/2 S^{2-} + u/3Sb^{3+} \checkmark [Li_{x+u}Sb_{y}S_{z}]^{u+};$$
(4)

топохимическая

$$[Li_{x+u}Sb_{y}S_{z}]^{u+} \rightleftharpoons Li_{x}Sb_{y}S_{z} + uLi^{+};$$
(5)

$$uLi^{+} + u\bar{e} \checkmark uLi; \qquad (6)$$

ТОПЗ – деинтеркаляция

В катодном процессе по топохимической реакции (4) идет образование переходного активированного комплекса, который медленно распадается до исходного литиевого тиостибнита с выделением избыточных катионов лития, переходящих в металлический литий по реакциям (5) и (6), представляющим собой ТОПЗ – деинтеркаляцию.

Химически синтезированные литийтиостибнитные фазы с малым содержанием лития могут быть использованы в качестве новых твердых литийпроводящих электролитов.

Для исследования транспортных свойств твердых электролитов проведены переменнотоковые и постояннотоковые измерения.

Зависимости электропроводности литийпроводящих твердых электролитов от температуры (рисунок 6) описываются уравнениями:

$$\sigma T(I) = 4.6 \cdot 10^7 \exp(-0.43 + 0.02 / kT);$$
(7)

$$\sigma T(II) = 1,2 \cdot 10^7 \exp(-0,39 + 0,01/kT);$$
(8)

$$\sigma T(III) = 1.9 \cdot 10^7 \exp(-0.35 + 0.01/\text{ kT}). \tag{9}$$

Энергия активации проводимости принимает значения 0,34-0,43 эВ, которые согласуются по порядку величин с данными других авторов.

Сопротивления, отвечающие электронному переносу, были определены из вольтамперных характеристик ячейки *Li/Li⁺- ТЭЛ/С* при анодной поляризации графита. Соответствующие вольтамперные характеристики имеют линейный характер.

Значения общей электропроводности и электронной проводимости твердых электролитов приведены в таблице 1.

Поскольку значения общей проводимости на три порядка величины превышают электронную, можно считать, что синтезированные соединения являются преимущественно ионными проводниками.

	Общая	Электронная			
Электролит	электропроводность,	проводимость,			
	$OM^{-1} \cdot CM^{-1}$	$OM^{-1} \cdot CM^{-1}$			
Li _{0,4} Sb ₅ S ₈ (ТЭЛ-І)	2,5 10-4	3,2 · 10-7			
Li _{0,6} Sb ₄ S _{6,5} (ТЭЛ-ІІ)	1,8 · 10-4	2,0 · 10 ⁻⁷			
Li _{0,2} Sb ₆ S _{9,5} (ТЭЛ-III)	1,6 · 10-4	1,3 · 10 ⁻⁷			

Таблица 1— Электропроводность литийпроводящих твердых электролитов при температуре 298 К

Для определения чисел переноса были собраны ячейки *Li/Li_{0,6}Sb₄S₉/PbI₂, Li/Li_{0,4}Sb₅S₈/PbI₂, Li /Li_{0,2}Sb₆S_{9,5} /PbI₂.*

Числа переноса *Li*⁺ определяли по отношению экспериментально измеренной ЭДС к теоретически рассчитанной ЭДС для токообразующей реакции:

$$2Li + PbI_2 \leftrightarrow 2LiI + Pb \tag{10}$$

Теоретическое значение ЭДС ($E_{\text{теор.}}$) может быть рассчитано из величин свободных энергий ($\Delta G_{LiI}^0 = -268,9 \text{ кДж/моль}, \Delta G_{PbI_2}^0 = -172,1 \text{ кДж/моль}$). Значения чисел переноса лежат в интервале 0,91-0,95.

Таким образом, экспериментальное исследование границ $Li/Li_xSb_yS_z$ методами снятия стационарных гальваностатических вольтамперных характеристик и при переменнотоковых измерениях показало тормозящее влияние областей пространственного заряда на катодные и анодные процессы и качественное согласие моделей, используемых для интерпретации экспериментальных данных для границы прямого контакта Li/Sb_2S_x и границ прямого контакта $Li/Li_xSb_yS_z$.

Химически синтезированные литийтиостибнитные фазы *Li_xSb_ySz* значительно более дефектны по сравнению с интерфазой прямого контакта *LISbS2*, что приводит к их повышенной удельной электропроводности и ускорению ионного транспорта.

Определены коэффициенты диффузии лития в Li_xSb_yS_z, равные: D_{Li} = $5,7\cdot10^{-10}$; $6,02\cdot10^{-9}$ см²/с при энергиях активации A_D=34,0; 41,8 кДж, возрастающие с мольной долей лития х в литиевых тиостибнитах. При 293 К для границ Li/Li_xSb_yS_z электропроводности, соответствующие линейным участкам BAX, оказываются в 20-35 раз большими по сравнению с электропроводностями, соответствующими квадратичным участкам BAX, что свидетельствует о большом влиянии области пространственного заряда, а также о качественном согласии модели, используемой для интерпретации экспериментальных данных для границы прямого контакта Li/Sb₂S_x и границ Li/Li_xSb_yS_z.

Получены новые литийпроводящие твердые электролиты путем твердофазного синтеза общей формулой $Li_xSb_yS_z$ (x = 0,2 – 0,8; y = 4 – 6; z = 6 – 9 моль) и электрохимического синтеза методом прямого контакта анода и катода в потенциостатическом режиме общей формулой $Li_nSb_mS_k$

(n = 0,3 - 0,7; m = 3 - 5; k = 5 - 8 моль) с электропроводностью $10^{-4} \div 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹ в температурном интервале 283-323 К; определены числа переноса $Li^+(0,91 - 0,95)$.

Список использованных источников

1. Архипова Н.В. Твердые литийпроводящие электролиты в системе Li₂S-Sb₂S_x / Н.В. Архипова, Л.Д. Леонтьева, А.М. Михайлова // Электрохимическая энергетика. 2002. Т.2, №1. С. 51–53.

2. Капищева А.С. Кристаллохимия соединений ASbX₂ / А.С. Капищева, В.Б. Лазарев/ / Структурная химия. 1979. Т.20. С.148–151.

3. Архипова Н.В. Топокинетический эффект при постояннотоковом формировании переходного слоя на границе Li/Sb₂S_x / Н.В. Архипова, А.М. Михайлова, Ю.В. Серянов // Электрохимия. 1999. Т.35, №3. С. 407–409.

СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

А.М. Михайлова¹, Е.В. Колоколова¹, Е.Д. Михайлов¹, В.П. Еремин²

¹ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Введение

В настоящее время в нашей стране и за рубежом ведутся интенсивные работы в области создания преобразователей и накопителей энергии на основе полимерных композиционных материалов, обладающих быстрым ионным переносом, т.е. твердых электролитов (ТЭЛ). Кроме того, исследование физических и химических свойств твердых электролитов с аномально высокой ионной проводимостью является важной задачей в плане изучения и создания фундаментальных основ быстрого ионного транспорта в твердых телах (ИТТ) [1–3].

В качестве одного из наиболее перспективных перезаряжаемых источников энергии рассматривают суперконденсаторы (СК). Как такого устройства, разработаны И выпускаются СК. вариант использующие, кроме накопления энергии (заряда) на двойном электрическом слое, еще и накопление т.н. фарадеевской псевдоемкости [4,5].

Использование емкостных накопителей энергии – общемировая тенденция. По данным одного из мировых лидеров в области разработки фирмы MAXWELL, суперконденсаторы могут создания СКэффективно применяться в самых различных устройствах. Например, в гибридных источниках энергии для повышения коэффициента полезного действия источника энергии, качестве ядерной в преобразователя электрическую предложены ядерной энергии В наноструктуры металл-диэлектрик-металл (МДМ-структуры) [6].

С целью создания тонкопленочных СК И возможности использования микроэлектронной технологии при создании индивидуальных и гибридных вариантов устройств было проведено возможности создания исследование пленочного варианта ионопроводящей мембраны. Наиболее подходящими являются системы ТЭЛ с проводимостью по протону.

Твердые протонные проводники, которые мы использовали в данной работе, на основе сульфо и гетерополикислот обладают высокими транспортными свойствами в присутствии структурной или

адсорбированной воды. Их свойства во многом определяются строением жесткой подрешетки и особенностями строения протонгидратной оболочки [7].

Методика эксперимента

В настоящей работе с целью получения полимерных композитов, обладающих суперионным эффектом в диапазоне комнатных температур, были использованы производные сульфосалициловой (ССК) и фосфорновольфрамовой (ФВК) кислот и пленкообразующие системы: поливиниловый спирт (ПВС) — вода (система 1); полиакрилонитрил (ПАН) — диметилформамид (ДМФ) (система 2).

Наиболее распространенный метод получения высокодисперсных сред с распределенным в структуре растворителя активным проводящим компонентом это золь-гель метод, в котором распределенный компонент лежит в пределах наноразмерного диапазона.

Пленки полимерных композитов получали путем взаимодействия растворителей систем 1 и 2 с рассчитанным количеством сульфои гетерополикислот. Полученная смесь формовалась и высушивалась на воздухе при комнатной температуре в течение 24 часов. С повышением реакционной температуры смеси до 333К получается высококонцентрированная дисперсная система. Размер частиц дисперсной фазы в стабильном золе, составляет 10⁻⁹–10⁻⁷м. Увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к появлению коагуляциоиных контактов между частицами и началу структурирования - гелеобразования (вторая стадия золь-гель процесса). Полученный золь формировали в пленки на стеклянной подложке. Структурирование (гелеобразование) исследуемых материалов происходит через 36 часов после приготовления золя.

В работе для определения состава и электрофизических свойств использовались следующие приборы: Фурье спектрометр INFRA LUM FT 801; дериватограф системы Ф.Паулик, И.Паулик, А.Эрдей; дифрактометр ДРОН-4 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K_{α} излучение). Параметры протонного переноса и диэлектрического состояния суперионных полимерных проводников определяли из вольтамперных характеристик (BAX), снятых в постояннотоковом режиме и методом импедансной спектроскопии, который проводили на импедансметре «Элинс Z-350M» и на прецизионном анализаторе компонентов WK6430B в интервале частот от 0,1Hz до1MHz на симметричных ячейках с Ti пуансонами с последующим анализом полученных годографов импеданса графоаналитическим методом при T=298K.

Сборку электрохимических ячеек проводили на воздухе по опубликованной в работе [8] методике в корпусе из органического стекла или эбонита.

Результаты и обсуждение

При исследовании состава, структуры и свойств ССК, ФВК и полимерных композитов на их основе был выявлен ряд общих черт в поведении этих соединений. Методом переменного и постоянного тока было доказано, что все эти соединения обладают ионной проводимостью. проводимости температуры, Величина зависит от влажности и содержания кислоты в полимерном композите. С увеличением температуры проводимость увеличивается, зависимость проводимости от температуры имеет линейный характер и подчиняется уравнению Аррениуса. В изученном интервале влажности окружающей среды все полимерных композитов обладают высокой пленки ионной проводимостью, которая увеличивается по мере возрастания влажности.

В результате структурных исследований была обнаружена сетка водородных связей, что позволило предположить, что причиной высокой ионной проводимости по протону является структурная ориентация и наличие водородной связи.

Для выяснения природы и механизма проводимости в системе ПВС-H2O-ССК и ПВС-H2O-ФВК необходимо, прежде всего, рассмотреть в отдельности эти кислоты и систему ПВС-H₂O. По мнению авторов [9], решающую роль в образовании водородной и координационных связей в ССК играет гидроксогруппа – ОН, что объясняется ее большим мезомерным эффектом. Соседство двух групп – карбоксильной и гидроксильной приводит к появлению орто-эффекта, вызванного образованием водородных связей, как между этими группами, так и с молекулами растворителя. Как известно ФВК обладает высокой ионной проводимостью при низких температурах. Проводимость соединений зависит от степени гидратации и может меняться под действием различных факторов: влажности, контакта с восстановителями т.д. Как утверждают авторы [10], существенную роль в проводимости играет наличие в составе гетерополикислоты атомов переменной валентности. Методом ЯМР было установлено, что решающим фактором высокой проводимости является сильное взаимодействие концевых атомов кислорода гетерополианиона кислоты с протонами воды. взаимодействия В результате такого происходит динамическая диссоциация молекул воды с образованием флуктуационного мобильного заряженного дефекта сетки водородных протона ____ связей (флуктуационного иона H₃O⁺ или OH⁻). Далее процесс переноса протона осуществляется путем эстафетной передачи возникшего возбуждения. Этот процесс переноса протона сильно зависит от конфигурации сетки водородных связей — наличия в ней разрывов или протонов, сильно связанных с гетерополианионом.

Все эти соединения имеют некоторые общие характеристики, касающиеся переноса ионов: они содержат структурную воду и имеют явно кислотный характер.

Как утверждают авторы [11] водные растворы ПВС очень нестабильны. При концентрации ПВС выше 1 мас. % в растворе лостаточно быстро образуются ассоциаты макромолекул, при 5мас. происходит взаимодействие концентрации выше % и перепутывание макроцепей с образованием сетчатой структуры. При образовании пленки ПВС из водного раствора сетчатая структура макроцепей способна абсорбировать значительные количества воды. Как показали данные рентгеноструктурного анализа, сорбция воды и кислородсодержащих кислот сопровождается структурной перестройкой полимерной матрицы и перераспределением водородных связей в системе. Использование сульфо - и гетерополикислот, имеющих в своем составе кристаллизационную воду, вряд ли требует дополнительных подтверждений того, что проводимость носит протонный характер. проводимости Существование высокой ионной при комнатной температуре, т.е. ниже точки стеклования полимера (358К), говорит о том, что ионная подвижность вряд ли связана с подвижностью полимерных пепей.

Наиболее вероятным механизмом протонной проводимости в данных системах будет жидкоподобный транспорт протонов в слоях воды, включенных в структуру полимера. В подтверждение данного механизма говорят и низкие значения энергий активаций для полимерных композитов, и зависимость проводимости от влагосодержания.

Анализ зависимости проводимости от влагосодержания позволяет сделать выбор между внутригранулярной и межгранулярной водой в процессе переноса протонов. Для электролитов на основе поливинилового спирта характер этой зависимости подтверждает механизм перколяции, который требует критического объема воды для образования непрерывной проводящей фазы, обеспечивающей высокий уровень протонной проводимости.

Исследование влияния материала электрода на частотную электрод/электролит характеристику проводилось при границы температуре 298К И относительной влажности воздуха 52% в симметричных ячейках. В качестве электродов были выбраны C, Ti, Ni, ТіНх. На рис. 1 и 2 представлены годографы импеданса данных систем.

Экстраполяцией высокочастотной области годографа на ось активных сопротивлений определялось полное сопротивление системы. Для системы: Ті/композит с ФВК/Ті значение проводимости составило $1,25 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹, для системы: С/ композит с ФВК/С $1,14 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹. В ячейках с электролитом на основе композита с ССК значения проводимости составили $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-3} \div 3,0 \cdot 10^{-3}$ Ом⁻¹см⁻¹.

Используя метод компьютерной оптимизации, были рассчитаны параметры гетеропереходов.

На рисунке 3 представлен годограф рассматриваемой выше системы, обсчитанный с помощью метода оптимизации. Как видно

экспериментальные данные импедансных измерений и расчетные результаты, сделанные в рамках модели АРДС Графова-Укше, согласуются между собой.



Рисунок 1 — Годографы импеданса для системы Ti/ композит с ССК /Ti и Ni/ композит с ССК /Ni



1 — Ті/ композит с ФВК /Ті и 2 — С/ композит с ФВК/С Рисунок 2 — Годографы импеданса для систем



Рисунок 3 — Годограф импеданса системы Ni/композит с ССК /Ni

Исследования по влиянию материала электрода на поведение границы электрод/электролит показали, что электроды из Ti и Ni со временем наводораживаются

Заключение

1. Предложены методики получения полимерных протонпроводящих композитов на основе систем ПВС и ПАН, включающих сульфо - и гетерополикислоты по золь-гель технологии и имеющих высокую протонную проводимость. Анализ результатов спектров РФА, ИК, ДТА свидетельствует о гомогенности образцов и позволяет сделать вывод о наличии сетки водородных связей.

2. Исследована зависимость проводимости суперионнных протонпроводящих полимерных композитов от влажности. Обнаружено, что максимальным значением проводимости $\delta = 1,1*10^{-3} - 0,5*10^{-2}$ Ом⁻¹·см⁻¹ при температуре 298 К обладает композит на основе ПВС и ССК при относительной влажности 52%. Обнаружена слабая зависимость δ от влажности. Методом Хебба-Вагнера оценена электронная составляющая проводимости, которая лежит в пределах 10⁻⁸-10⁻⁹ Ом⁻¹·см⁻¹. Показано, что зависимости электропроводности температурные полимерных композитов подчиняются уравнению Аррениуса. Определены значения их энергии активации проводимости. (E_A=0,15÷0,21 эВ).

3. Предложена электрохимическая система для лабораторного макета СК емкостью 0,3Ф/см³ при плотности тока 75мкА/см² и начальном напряжении 0,9 В. При замене саже-графитовой смеси в ПАН на нанографит- таунит, емкость увеличивается до 3 Ф\см³.

4. Проведенные исследования показывают возможность создания твердотельного суперконденсатора на основе полимерного композита с характеристиками, близкими к известным, однако исключающие использование дорогостоящих материалов и обеспечивающие более высокое начальное напряжение.

Список использованных источников

1. Михайлова А.М., Ефанова В.В., Шпак И.Е. Электрохимические преобразователи информации низкочастотного диапазона с долговременной памятью. Саратов, СГТУ, 2009.128с.

2. Агафонов Д.В., Быстров Ю.А., Кудрявцев Н.А. Перспективы разработки и промышленного выпуска литий ионных аккумуляторов (ЛИА) и суперконденсаторов нового поколения // Тезисы докладов Всероссийской научной конференции «Технология и материалы для экстремальных условий» Звенигород 15–19 ноября 2010

3. Добровольский Ю.А. Новые протонпроводящие мембраны для топливных элементов и газовых сенсоров //Альтернативная энергетика и экология.2004, №12(20). С.36.

4. Вольфкович Ю.М., Рычагов А.Ю., Сосенкин В.Е., Крестинин А.В. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок // Электрохимическая энергетика 2008. Т.8., №2. С.106–110.

5. Шурыгина В. Суперконденсаторы. Размеры меньше, мощность выше. // Электроника. НТБ, 2009 №7. С.10–20.

6. Михайлова А.М., Прудников Н.В., Сигейкин Г.И., Чернов В.А., Леонова Е.А. Управляемый гибридный источник тока длительного использования на основе преобразователя энергии с МДМ структурами и суперконденсатора// Тезисы докл. Всероссийской науч. конф. «Технология и материалы для экстремальных условий» Туапсе 15–22сентября 2012, С.81-86.

7. Патент RU №2400294С1 Протонпроводящий полимерный композит /Михайлова А.М., Колоколова Е.В., Никитина Л.В. // 27.07.2009.

8. А.М. Михайлова, Н.В. Прудников, Г.И. Сигейкин, Е.В. Колоколова, В. Чернов, Е.Д. Михайлов Двойнослойные конденсаторы на основе суперионных протонпроводящих полимерных нанокомпозитов // Альтернативная энергетика и экология 02/2 (120) 2013, С.83–88.

9. Raisanen, K. N.J/N.m.r. spectra of some mono- and disulphosubstituted hydrocarboxylic acid / K. Raisanen and L. Lajunen // Org. Magn. Reson. — 1978. — Vol. 11. — P. 12–15.

10. Nakamura, O., Kodama, T., Ogino, I., Mijake, // J. Chem.Lett. — 1979. —№1. —P.17.

11. Жутаева Г. В., Тарасевич М. Р., Макарова Е. В., Пшежецкий В.С. // Электрохимия. —1993. — Т. 29. — № 9. — С. 1152–1155.

УДК 547

DOI: 10.26103/MZ.2019.83.52.018

ПОВЕДЕНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

А.М. Михайлова¹, В.В. Ефанова²

¹ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия ²Филиал Самарского государственного университета путей сообщения в г. Саратове, ул. Астраханская, д.1а, 410004, Саратов, Россия

Интерес к изучению комплексов с переносом заряда и ионрадикальных солей связан с тем, что они способны образовывать супрамолекулярные системы с необычными физико-химическими и электрохимическими свойствами, в основе которых лежит явление переноса и транспорт заряженных частиц и молекул. Эти уникальные свойства обусловлены внутри- и межмолекулярными взаимодействиями, происходящими в твердофазных системах.

Высокая подвижность ионов связана с их делокализацией, разупорядочностью по большому числу эквивалентных или почти эквивалентных кристаллографических позиций в результате создается условия для такого явления, как быстрый ионный перенос и как следствие изменение механических, оптических и других свойств твердых тел. В супрамолекулярных системах ионная проводимость может достигать величины $10^{-6} - 10^{-2}$ См/см, коэффициент диффузии подвижных ионов лежит в диапазоне $10^{-12} - 10^{-8}$ м²/с, в связи с эти они представляются перспективными как активные материалы для преобразователей энергии и информации.

Для образования устойчивых кластеров супрамолекулярной системы молекул необходимо чтобы, во-первых, между молекулами, ИЗ определяющими «жесткость» стабильность супрамолекулярной И системы, существовало взаимодействие, а во-вторых, была возможность перемещаться в пространстве, т.е. диффундировать. В твердотельных системах супромолекулярная система может образовываться, если в твердом теле имеется свободные пространно, в котором могут размещаться и свободно перемещаться молекулы твердого тела или наночастиц.

Супрамолекулярная структура способна образовываться в результате непосредственного контакта ион-радикальных солей производных тиопирилия и пиридиния с металлическим литием. На границе контакта возникает новая фаза, возникает Э.Д.С. от 2,5 до 2,8 В, которая сохраняется длительное время. Вероятнее всего, вместо короткого замыкания на границе между двумя активными материалами образуется супромолекулярная система, в которой молекулы «связываются» силами межмолекулярного взаимодействия и образуются кластеры или фаза, выступающая как единая структурная система в отношении внедряющегося и перемещающегося в ней иона щелочного металла — лития. Скорее всего супромолекулярная система не является жесткой структурой и имеет множество конформационных состояний с низкими энергетическими барьерами переходов на межфазных границах между контактирующими твердыми активными материалами.

В работе представлены твердофазные системы прямого контакта ион-радикальной соли и щелочного металла лития. В качестве активных материалов исследовались: перхлорат 2,4-дифенил-7,8-бензо-5,6дигидротио-хромилия (ТПЗСЮ4), перхлорат 2-фенил-4(м-нитрофенил)-6метил-7,8-бензо-5,6-дигидротиохромилия (ТП4СЮ4), перхлорат N,N'гексаметилен-бис(2,6-дифенил-4-метокси-фенилпиридиния) (П1СЮ4).

Исследования проводились в твердофазной трехэлектродной ячейке методом инверсионной вольтамперометрии, вспомогательным электродом служил металлический литиевый электрод. Метод относится к неразрушающим способам контроля и позволяет проводить исследования в динамическом режиме измерения фазового состояния контактной поверхности.

На рисунках 1 и 2 представлены потенциодинамические циклические кривые систем: Li/TП3ClO₄ и Li/П1ClO₄⁻ при сканировании потенциала (V_p) B/c: 0,002; 0,004; 0,008, 0,02; потенциал сканирования смещали в катодную область.



Рисунок 1 — Циклические поляризационные кривые системы Li/TП3ClO₄⁻при скорости развертки, B/c: 1 —0,004; 2 — 0,008; 3 — 0,02 i_{k, MA·CM² 0,15 0,10 0,05 2,5 2,0 E,B -0,05 -0,10 ia}



На поляризационных кривых азотосодержащей системы Li/П1ClO₄⁻ (рисунок 2) пики тока и потенциала в катодной области отсутствуют. Потенциал анодного тока пика (E^{a}_{p}) слабо зависит от скорости V_{p} , что свидетельствует о протекании химической реакции. Лимитирующей стадией является перенос заряда. В анодной части поляризационной кривой с циклированием величина ток возрастает. Электрохимическая реакция также протекает по ЕС-механизму с необратимой химической реакцией 1-го порядка:

$$Ox + ne \leftrightarrow Red \rightarrow M.$$
 (1)

Соотношение токов на рисунке 1 в максимумах $I_k >> I_a$ свидетельствует о протекании замедленной химической реакции 1-го порядка.

Различия в поведении систем, по-видимому, связаны с различной природой заместителей в кольце гетероцикла, о чем свидетельствует различная форма циклических кривых.

Два фенильных заместителя в положении 2,4- у системы Li/TП3ClO4⁻ повышают электронную плотность в тиопирилиевом катионе за счет электронодонорных свойств, что приводит к наличию дополнительных свободных электронов. И это дает возможность протекания электрохимического восстановления системы Li/TП3ClO4⁻ с обратимым переносом заряда. Для системы TП4ClO4⁻ нитрогруппа в фенильном заместителе в третьем положении атома углерода ослабляет за счет электроноакцепторных свойств и отрицательного индуктивного эффекта донорные свойства фенила. Это приводит к обеднению системы электронными носителями и в итоге характеризуется отсутствием для системы Li/TП4ClO4⁻ пиков анодного тока циклической поляризационной кривой.

В системе Li/П1ClO4⁻ два фенильных заместителя в положениях 2,6 и метоксифенильная группа в положении 4, являясь донорами электронов, увеличивают электронную плотность пиридиниевого катиона, что приводит к быстрому росту максимума пика токов в анодной области. По такому же принципу действуют метильные заместители в системе Li/П2ClO4⁻. Они являются электронодонорными заместителями, активирующими бензольное ядро за счет своего положительного индуктивного эффекта и облегчающими процесс электродного окисления. Этот факт подтверждается появлением пиков на анодной части циклической кривой систем Li/П1ClO4⁻ и Li/П2ClO4⁻.

Обработка начальных участков вольтамперных характеристик при малой скорости развертки, соответствующей установлению стационарного состояния систем, показывает, что их наилучшая аппроксимация достигается при использовании эмпирического уравнения Ричардсона-Шоттки (2):

$$lgi = A + 2,303(e/4\pi\varepsilon\varepsilon^{\circ})^{1/2}(dE/dx)^{1/2} (e/kT),$$
(2)

где е=1,6·10⁻¹⁹ Кл — заряд электрона; є°=8,85·10⁻¹²Ф/см — диэлектрическая проницаемость вакуума; k=1,38·10⁻²³ Дж/К - постоянная Больцмана; є=5-6 — относительная диэлектрическая проницаемость органического полупроводника; А — постоянная Ричардсона.

Подобная зависимость характерна для случая переноса заряда через границу контакта двух твердых тел.

При наложении электрического поля перенос электронов в органическом полупроводнике осуществляется при катодной поляризации по донорным электронным цепям органической молекулы. Перенос заряда на межмолекулярном уровне осуществляется в точках контакта аниона. При этом возникающая волна зарядной плотности втягивает катион к месту локализации электрона.

Обсуждая реакции катодного восстановления ион-радикальных солей на молекулярном уровне, следует учитывать, что они протекают в твердых фазах, которые формируются при двойной инжекции в нее электронов и ионов щелочных металлов Li⁺ или Na⁺. Супрамолекулярные системы – динамические системы. Возникающая однородная структура не может быть однородной длительное время и должна распадаться на кластеры, являющиеся зародышами новых фаз. Формирование кластеров имеет характер флуктуационный, а появление жестких структур ведет к автоторможению процесса, тогда как образование супрамолекулярных систем происходит автокаталитически, следовательно, возникновение новой суперионной фазы становится неизбежным. Можно с достаточным основанием сформулировать гипотезу о том, что если при катодном процессе в твердом электроде может возникнуть суперионная фаза и супромолекулярная система, то она обязательно образуется, тогда как, образование резистивных фаз блокируется.

Зарождение одной фазы супрамолекулярной системы в матрице другой и дальнейшее её развитие может протекать по топохимическому механизму.

Список использованных источников

1. Михайлова А.М. Поведение короткозамкнутых систем щелочной металл | органический полупроводник / А.М. Михайлова, В.В. Ефанова // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 5. С. 501–508.

2. Ефанова В.В. Гетеропереходы в твердофазной электрохимической системе прямого контакта Li-анода с органическим полупроводником / В.В. Ефанова, С.Г. Калашникова, А.М. Михайлова, В.В. Симаков // Электрохимия. 2003. Т. 39. № 5. С. 646-650.

3. Ефанова В. В. Модель переходного слоя короткозамкнутой системы литий-органический полупроводник / А.Н. Панкратов, В.В. Ефанова, Н.И. Васильченко, О.В. Федотова // Вестник Сарат. гос. техн. унта. 2006. № 3. Вып. 1. С. 26–34.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСОВ КУКУРБИТУРИЛОВ

А.Д. Свирида^{1,2}, Н.Х. Петров^{1,2}, И.В. Крюков¹, Д.А. Иванов¹, Н.А. Александрова¹, С.П. Громов^{1,2}, Е.В. Стенина³, Л.Н. Свиридова³, В.Ф. Стенин⁴, П.К. Сазонов³, В.А. Моренко³

¹Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия ²Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., д.9, 141700, Долгопрудный, Московская область, Россия

³Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Ленинские горы, д.1, 119991, Москва, Россия

⁴ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Введение

Кукурбит[n]урилы (CB[n]) являются полыми макроциклическими кавитандами, состоящими из n гликольурильных звеньев (n = 5-8, 10), связанных парами метиленовых групп [1]. Благодаря своей форме, тривиальное название эти молекулы получили от латинского слова «cucurbitus», что в переводе означает «тыква». Впервые кукурбитурилы были синтезированы в 1905 г. [2], однако их структура оставалась неизвестна вплоть до 1981 г. [3]. В торцах кавитандов кукурбитурильного ряда, обрамляя входы (порталы) в полость, находятся атомы кислорода карбонильных групп, несущие частичный отрицательный заряд. Это свойство способствует связыванию между кукурбитурилами и относительно небольшими органическими катионами с образованием комплексов включения типа «гость-хозяин». Жесткая структура, а также возможность образования комплексов включения делает кукурбитурилы привлекательными соединениями построения лля новых супрамолекулярных систем [1, 4].

Известно [5], что стириловый краситель, кр.1 (рисунок 1), образует с кукурбит[7]урилом (СВ7) комплексы включения состава 1:1 с константой связывания $K \approx 1.0 \times 10^6$ л/моль (далее комплекс обозначается кр.1@СВ7). При этом интенсивность флуоресценции комплексов возрастает примерно в Зраза по сравнению с интенсивностью флуоресценции свободного красителя. Фотофизические свойства комплексов стириловых красителей с кукурбит[n]урилами, в частности комплекса кр.1@СВ7 [6], в значительной степени изучены. Однако требуется отметить, что в подавляющем большинстве работ по данной тематике для приготовления водных растворов комплексов включения с кукурбит[n]урилом используются дополнительные соединения, например повышающие растворимость или изменяющие pH раствора. Например в работе [7] исследуется влияние катионов Na⁺и Ca²⁺на устойчивость комплексов включения кукурбит[7]урила с метилвиологеном. Вместе с тем, влияние дополнительных компонентов раствора на комплексообразование исследуемых соединений в целом изучено недостаточно хорошо.

В данной работе методами оптической спектроскопии и электрохимии было исследовано влияние катиона Na+ на комплексообразование стирилового красителя **кp.1** с кукурбит[7]урилом в водных растворах.



Рисунок 1 — Стириловый краситель кр.1

Методика эксперимента

приготовления Для растворов использовалась вода MilliporSimplicity. Кукурбит[7]урил (Sigma-Aldrich) использовался без предварительных дальнейшей очистки, В ряде экспериментов использовался кукурбит[7]урил синтезированный с использованием описанных в литературе методик [4]. Стириловый краситель 4-[(Е)-2-(3,4диметоксифенил)]-1-этилпиридиния перхлорат (кр.1, см. рисунок 1), был синтезирован по методике, описанной ранее [8]. Сульфат натрия перед использованием дважды перекристаллизовывался и прокаливался при температуре 500⁰С в течение 48 часов.

Спектрометрическое и флуоресцентное титрование сульфатом натрия водного раствора комплексов стирилового красителя с СВ7 проводилось при постоянных концентрациях красителя и кукурбитурила равных 10⁻⁵ моль/л и 10⁻⁴ моль/л соответственно. Концентрация сульфата натрия в образце варьировалась в диапазоне от нуля до 1 моль/л. Взаимные концентрации **кр.1** и СВ7 были подобраны таким образом, чтобы в отсутствие сульфата натрия в растворе все молекулы красителя образовывали комплексы включения. Чтобы избежать спонтанного протекания фотохимических реакций образцы готовили и все измерения проводили в темном помещении. Измерения проводили при комнатной температуре.

Спектры поглощения образцов измеряли в стандартных 1 см кварцевых кюветах на спектрофотометре «ShimadzuUVmini1240». Спектры флуоресценции - на спектрофлуориметре «Fluorolog 3 Tau». Измерения спектров флуоресценции проводили при возбуждении светом

на длине волны 400 нм, т.к. на данной длине волны находится изобестическая точка в спектрах поглощения образцов.

сверхбыстрой исследования кинетики Лля флуоресценции использовался метод апконверсии на основе фемтосекундного лазера на хром-форстерита (длительность импульса кристалле фс, частота следования импульсов — 95 МГц, энергия в импульсе ~7.4 нДж, центральная длина волны 1250 нм) [9]. Возбуждение флуоресценции образца, помещенного в двухмиллиметровую проточную кювету, проводилось на длине волны третьей гармоники — 417 нм. Экспериментальные данные описывались набором экспоненциальных функций, для получения количественных характеристик которых использовали программное обеспечение FluoFit от Picoquant.

Исследования адсорбционного поведения проведены на электроде в виде стационарной Hg-капли путем измерения дифференциальной емкости электрода C в зависимости от потенциала E с использованием потенциостата-гальваностата Autolab с FRA-модулем (Eco Chemie Netherlands) при частоте f = 370 Гц и амплитуде переменного напряжения 1 мВ. Потенциал электрода изменялся с шагом 20 мВ. Ртутная капля с площадью поверхности 0.016 см² (определенной по весу нескольких капель) формировалась на конце конусовидного капилляра с внутренним диаметром 80 мкм с использованием специальной установки, входящей в полярографический анализатор PA-3 (Czechoslovakia). Потенциалы рабочего электрода измерялись (и приведены в статье) относительно насыщенного каломельного электрода (нас.к.э.). Величины емкости регистрировались при выдержке рабочего электрода в течение t = 0-30 с при каждом значении E после его установления. Растворы деаэрировали аргоном высокой чистоты.

Результаты и обсуждение

На рис 2. представлены спектры поглощения водного раствора комплексов стирилового красителя кр.1 с кукурбит[7]урилом при различных концентрациях сульфата натрия в образце, т.е. результаты спектрофотометрического титрования. Пик поглощения комплексов кр.1@СВ7 соответствует длине волны 407 нм, а при добавлении сульфата натрия смещается в коротковолновую область спектра, достигая 382 нм максимальной концентрации Na₂SO₄B образце. Максимум при поглощения свободного красителя также находится на длине волны 382 нм. Более того, для свободного кр.1 и образца комплексов кр.1@СВ7 с максимальной концентрацией Na₂SO₄ интенсивность и форма спектра поглощения практически совпадают. Это дает основание предположить, что присутствие сульфата натрия (а точнее ионов Na⁺) в образце разрушает комплексы кр.1@СВ7, не влияя непосредственно на свойства красителя. Изменение устойчивости комплекса кр.1@СВ7 при наличии быть связано конкурентным натрия лолжно ионов с комплексообразованием Na⁺ с молекулой кукурбит[7]урила.



Рисунок 2 — Спектры поглощения водного раствора комплексов стирилового красителя кр.1(10⁻⁵ моль/л) с кукурбит[7]урилом (10⁻⁴ моль/л) при добавлении сульфата натрия от 0 до 1 моль/л. Красным выделен спектр поглощения свободного 10⁻⁵ М кр.1

Стационарные измерения флуоресценции подтверждают сделанное предположение. На рисунке 3 представлены результаты выше флуоресцентного титрования кр.1 с кукурбит[7]урилом при различных концентрациях сульфата натрия в интервале от 0 до 1 моль/л. При добавлении сульфата натрия к раствору комплексов красителя с кукурбитурилом, в интервале от 0 до 0.3 моль/л, наблюдается резкое падение интенсивности флуоресценции. Последующее добавление сульфата натрия (до 1M) практически не изменяет интенсивность флуоресценции. Наблюдаемый эффект свидетельствует об уменьшении концентрации комплекса кр.1@СВ7. Это может быть вызвано тем, что при появлении в системе катиона Na⁺, который также способен формировать комплекс с СВ7, уменьшается вероятность образования комплексов с красителем.

Следует отметить, что добавление сульфата натрия в интервале концентраций до 1 моль/л никак не влияет на спектры поглощения и флуоресценции 10⁻⁵М водного раствора свободного **кр.1**. Кроме того, были проведены измерения сверхбыстрой кинетики затухания флуоресценции **кр.1** и его комплексов с кукурбит[7]урилом в присутствии 0.3 и 1 моль/л сульфата натрия и без него во временном диапазоне до 100 пс. Результаты аппроксимации полученных данных суммой трех экспонент приведены в таблице 1.

Добавление электролита уменьшает первое время жизни флуоресценции комплексов с 2.5 пс до полутора пикосекунд, характерных для свободного кр.1. Длинное время порядка 100 пс, характерное для комплексов включения [10], не наблюдается для больших концентраций электролита. Таким образом, Na₂SO₄ разрушает комплексы включения **кр.1**, не влияя на механизмы их образования.

Таблица 1 — Константы времени т_i, предэкспоненты A_i(i=1, 2, 3) и хи-квадрат аппроксимации затухания флуоресценции на длине волны 530 нм для свободного кр.1, кр.1@CB7 и кр.1@CB7 + Na₂SO₄

Образец	A_1	τ ₁ , пс	A_2	τ ₂ , пс	A ₃	τ ₃ , пс	χ^2
кр.1	6780	1.2	11500	50			1.33
кр.1@CB7 + Na ₂ SO ₄ 1 М	6700	1.5	11500	53			1.33
кр.1@CB7 + Na ₂ SO ₄ 0.3 М	7900	1.5			9100	185	1.26
кр.1@СВ7	1400	2.5	1800	10	6700	220	1.29



Рисунок 3 — Максимумы интенсивности флуоресценции водного раствора комплексов стирилового красителя **кр.1**(10⁻⁵ моль/л) с кукурбит[7]урилом (10⁻⁴ моль/л) при добавлении сульфата натрия от 0 до 1 моль/л. Соединяющая точки кривая построена для наглядности

Полученные данные позволяют определить концентрацию комплекса **кр.1**@CB7 в исследованных растворах и найти соответствующие значения констант комплексообразования.

При проведении таких расчетов необходимо учитывать присутствие в растворе не участвующих в процессе комплексообразования флуоресцирующих молекул красителя. Таким образом, принимается, что общий сигнал флуоресценции складывается из двух частей:

$$I_{\phi} = I_{\kappa} + I_{\kappa p}, \qquad (1)$$

где I_{κ} и $I_{\kappa p},$ относятся к комплексу и молекуле красителя, соответственно.

Для проведения дальнейших расчетов необходимо ввести значения этих величин, относящихся к молю соответствующих соединений (I_{κ}^{0} и

 I_{kp}^{0}). Эти значения могут быть получены на основе измерений в водных растворах этих веществ в отсутствие электролита. $I_{kp}=1.5*10^{6}$ у.е. при концентрации 10^{-5} М, соответственно $I_{kp}^{0}=1.5*10^{11}$ у.е./моль; $I_{\kappa}=5.13*10^{6}$ у.е. при концентрации 10^{-5} М, соответственно $I_{k}^{0}=5.13*10^{11}$ у.е./моль. С учетом этих значений для интенсивности флуоресценции в растворе, содержащем CB7 в концентрации 10^{-4} М, краситель в концентрации 10^{-5} М и сформированный этими частицами комплекс в концентрации х, справедливо:

$$I_{\phi} = 5.13^{*}10^{6}x + 1.5^{*}10^{11}(10^{-5} - x).$$
⁽²⁾

С использованием уравнения (2) были найдены концентрации комплекса CB7-NL-107 в исследованных растворах с различными концентрациями Na₂SO₄. Далее для каждого значения концентрации Na₂SO₄ рассчитывались значения констант комплексообразования *К*:

$$K = x/(10^{-4}-x)(10^{-5}-x).$$
 (3)

Полученные значения К приведены в таблице 2.

Таолица 2 — Гассчитанные значения К для комплекса CD/-NL-10/				
C _{Na2SO4} , M	$K \times 10^{-4}, M^{-1}$			
0,01	5,90			
0.05	2,51			
0,075	1,93			
0,10	1,17			
0,125	0,70			
0,15	0,49			
0,175	0,66			
0,183	0,63			
0,2	0,45			
0,3	0,22			
0,4	0,21			
0,5	0,21			
0,6	0,17			
1,0	0,13			

Таблица 2 — Рассчитанные значения К для комплекса CB7-NL-107

Как видно, с ростом концентрации Na₂SO₄ происходит сильное, более, чем на порядок, снижение константы комплексообразования комплекса CB7-NL-107. Полученные значения могут быть названы кажущимися, поскольку, по существу, не являются константами для данного электролита, а зависят от его концентрации.

С другой стороны, в данной системе происходит конкурентное комплексообразование двух компонентов с СВ7, причем одновременное присоединение и катиона натрия и катиона красителя к одному лиганду практически нереализуемо из-за действий электростатических сил. Можно предположить, что для расчетов в такой системе можно

использовать константы комплексообразования, которые известны для двухкомпонентных систем (значения lgK для Na⁺@CB7и кр.1@CB7 равны 3,49 [11] и 6, соответственно) и получаемые из эксперимента значения концентраций комплекса для одного из компонентов. Поскольку, как показано выше, данные по флуоресценции позволяют концентрации флуоресцирующего находить реальные комплекса, быть определены концентрации соответственно могут CB7, не использованного в данном процессе. Очевидно, это количество СВ7 может принять участие в образовании комплекса с катионом натрия. Рассчитанные таким образом концентрации этого комплекса для разных концентраций Na₂SO₄ в изучаемой системе приведены на рисунке 4.



Рисунок 4 — Зависимости концентраций комплексов CB7 в системах Na₂SO₄+ CB7 (1), Na₂SO₄+CB7-NL-107(2) и пика интенсивности флуоресценции (3) от концентрации Na₂SO₄ в системе: CB7 + NL-107 + Na₂SO₄

Для сравнения здесь же приведены аналогичные данные для растворов Na₂SO₄ в отсутствие красителя. Очевидно, что наиболее существенное изменение концентрации комплекса СВ7 с катионом натрия происходит именно при относительно обоих случаях малых В концентрациях Na₂SO₄. Для больших концентраций этого электролита изменения концентрации комплекса очень малы, а концентрация стремится к предельному значению. На этом же рисунке приведены данные по флуоресценции комплекса кр.1@СВ7. Совершенно очевидно, что рост концентрации комплекса СВ7 с катионом натрия сопровождается комплекса одновременным падением концентрации **кр.1**@СВ7. Описываемые кривые являются как бы зеркальным отражением друг друга. Таким образом, можно описывать явления комплексообразования
в тройных системах (при условии независимого формирования разных комплексов) с использованием известных констант комплексообразования для двойных систем и данных для концентрации одного из комплексов.

Представляло интерес выяснить, каким образом увеличение электролита, участвует концентрации катион которого в комплексообразовании, повлияет на формирование адсорбционных слоев на границе электрод/раствор. На первом этапе этого исследования была изучена система CB7+Na2SO4. Изучение адсорбции на границе электрод/раствор в содержащих кукурбитурилы системах проводилось ранее только в 0.1 М растворах неорганических солей [12]. Общий вывод из полученных результатов заключается в том, что во всех случаях область потенциалов адсорбции состоит из двух участков, положительнее и отрицательнее п.н.з. электрода, на которых формируются различные по свойствам слои адсорбата. Было установлено, что при отрицательных зарядах поверхности электрода происходит формирование слоя адсорбата из катионных комплексов СВ7. При этом адсорбционный слой состоит из ассоциатов, образованных двумя молекулами кавитанда, связанных катионом натрия. При положительных зарядах поверхности образование слоя адсорбата происходит значительно медленнее и зависит от направления развертки потенциала, времени выдержки электрода при данном потенциале и прочности комплекса. На основании этих данных был сделан вывод о формировании в этой области смешанного адсорбционного слоя из молекул кавитанда и катионных комплексов. Таким образом, существенную роль в образовании этого слоя играет концентрация свободного кавитанда в системе, которая должна снижаться с ростом концентрации образующего с ним комплекс неорганического катиона. Таким образом, можно полагать, что изменение концентрации соли комплекообразующего неорганического катиона будет приводить к изменению условий формирования смешанного адсорбционного слоя. Для проверки этого предположения было проведено исследование адсорбционных явлений в системе CB7+Na₂SO₄в интервале концентраций Na₂SO₄ 0.005 ÷ 1 М. Полученные данные приведены на рисунке 5.

Как следует из приведенных на этом рисунке данных, рост концентрации Na₂SO₄ от 0.005 до 1 М приводит к сужению области адсорбции примерно на 400 мВ. При этом очевидно, что форма *C,E*-зависимостей для высоких концентраций Na₂SO₄ принципиально иная, чем для более низких. Если для концентраций Na₂SO₄ 0.5 и 1 М наблюдаются резкое скачкообразное изменение *C* при положительных потенциалах десорбции, отвечающих ~-0.2 В, то для более низких концентраций Na₂SO₄ при этих потенциалах не происходит удаления слоя адсорбата с поверхности электрода, происходит лишь постепенное повышение значений емкости, что свидетельствует о растянутом процессе десорбции, который завершается лишь при потенциалах ~0.2 В. Таким

образом, как уже было упомянуто выше, при увеличении концентрацииNa₂SO₄ в изучаемой системе происходит существенное, на 400 мВ сужение области потенциалов адсорбции.



Рисунок 5 — C, E – зависимости в растворе 10^{-4} MCB7 + xMNa₂SO₄. Пунктир - C, E – зависимость в 0.1 M Na₂SO₄

Полученные данные позволяют сделать вывод, что при концентрации Na₂SO₄ 1 М на границе электрод/раствор адсорбируется катион $CB7Na^+$. При меньших концентрациях Na₂SO₄ только и, соответственно, при появлении в растворе не участвующих в комплексообразовании молекул кавитанда, в области положительных зарядов на электроде образуются смешанные адсорбционные слои, что приводит к соответствующему расширению области потенциалов адсорбции в сторону положительных потенциалов.

использованием метода регрессионного анализа [13] были C выполнены расчеты параметров адсорбции адсорбционных слоев, формирующихся электроде концентрированных растворах. на В Установлено, концентраций Na₂SO₄0.1-1M интервала что для большинство основных параметров адсорбции (потенциал максимальной заполнение, адсорбции, предельное константа адсорбционного равновесия) близки в области отрицательных зарядов поверхности. Наибольшее различие наблюдается для аттракционной постоянной(*a*), характеризующего латеральное параметра, взаимодействие в адсорбционном слое. В концентрированных растворах Na₂SO₄ его значение более, чем в два раза превышает найденное для более разбавленных растворов и близко к критическому значению $a_{\rm kp}=2$, что свидетельствует об образовании двумерного конденсированного слоя.

В целом полученные результаты по изучению адсорбционных явлений в системе CB7+Na₂SO₄ в широком интервале концентраций Na₂SO₄ подтверждают предположение об участии в формировании слоя адсорбата нейтральных молекул кавитанда при положительных зарядах электрода. В концентрированных растворах поверхности Na₂SO₄ формирование адсорбционного смешанного слоя становится невозможным вследствие предельно низкой концентрации молекул кавитанда. В этих условиях имеет место формирование слоя адсорбата из катионных комплексов в области отрицательных зарядах поверхности электрода, скачкообразно десорбирующихся при смещении потенциала в положительном направлении.

Список использованных источников

1. Lee J.W., Samal S., Selvapalam N., Kim H.-J., Kim K. // Acc. Chem. Res. 2003. V. 36. P. 621.

2. Behrend R., Meyer E., Rusche F. // Liebigs Ann. Chem. 1905. V. 339. P. 1.

3. Freeman W. A., Mock W. L., Shih N.-Y. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 7367.

4. Masson E., Ling X., Joseph R., Kyeremeh-Mensah L., Lu X. // RSC Advances. 2012. V. 2. P. 1213.

5. Ivanov D.A., PetrovN.Kh., Nikitina E.A., Basilevsky M.V., Vedernikov A.I., Gromov S.P., Alfimov M.V. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. P. 4505.

6. Свирида А.Д., ИвановД.А., ПетровН.Х., ВедерниковА.В., ГромовС.П., АлфимовМ.В. // Химия высоких энергий. 2016.Т. 50. № 1.С. 23–28

7. Ong W., Kaifer A.E. // J. Org. Chem. 2004. V. 69. P. 1383-1385

8. Gromov S.P., Vedernikov A.I., Kuz'mina L.G., Kondratuk D.V., Sazonov S.K., StrelenkoYu.A., Alfimov M.V., Howard J.A.K. // Eur. J. Org. Chem. 2010. P. 2587.

9. Шандаров Ю.А., Крюков И.В., Иванов Д.А., Иванов А.А., Петров Н.Х., Алфимов М.В. // Приборы и техника эксперимента. 2018. Т.4. С.90–95.

10. PetrovN.Kh., Ivanov D.A., ShandarovYu.A., KryukovI.V., Ivanov A.A., Alfimov M.V., Lobova N. A., Gromov S. P.// Chemical Physics Letters. 2016.V. 647.P. 157–160

11. Buschmann H.-J., Cleve E., Mutihac L., Schollmeyer E // J. Incl. Phenom. Macrocyclic Chem.2009. V.65.—P.293–297.

12. Stenina E.V., L.N. Sviridova L.N., Petrov N.Kh. // Mendeleev Commun.2018. V. 28. P.281–283.

13. Дамаскин Б.Б., Сафонов В.А., Батурина О.А. // Электрохимия. 1997. Т. 33. С. 117.

УДК 546

DOI: 10.26103/MZ.2019.69.71.020

ТВЕРДОФАЗНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА С НАТРИЕВЫМ АНОДОМ

А.М. Михайлова¹, Н.Н. Ковынева¹, В.В. Ефанова², Е.А. Леонова³

¹ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия ²Филиал Самарского государственного университета путей сообщения в г. Саратове, ул. Астраханская, д.1а, 410004, Саратов, Россия ³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Твердофазные химические источники тока (ХИТ) со щелочными металлами в качестве анодов перспективны по двум причинам. Вопервых, в этих ХИТ отсутствует жидкая фаза, что упрощает конструкцию устройства И позволяет развиваться технологии изготовления в направлении миниатюризации устройств. Во-вторых, твердый электролит выполняет одновременно функцию сепаратора, предотвращающего непосредственный контакт катода с анодом. Твердые электролиты должны иметь высокое сопротивление по электронной проводимости и низкое по ионной, при этом проводимость должна быть униполярной.

В работе приведены результаты исследования электрохимических систем с натриевым анодом, полиалюминатом натрия $Na_2O \cdot nAl_2O_3$, где 3 < n < 11, с удельной проводимостью 0,5 См/м при T = 298К в качестве твердого электролита и композиционным катодом. В качестве активных катодных материалов изучались производные гетероциклических соединений фенотиазина (ФТА), тиофульвалена (ТФ), тетрацианохинодиметана (ТЦХМ) и тиопирилия (ТП), включающие анионы I_n^- (n = 3; 5); ClO_4^- ; $SnCl_6^{2-}$.

Целесообразность исследования электрохимического поведения этих материалов диктовалась также практическими соображениями, поскольку одним из важных критериев выбора активных электродных материалов для ХИТ является наличие у них собственной электронной проводимости. С другой стороны, анализ структурных и электрических свойств предполагает возможность быстрого ионного переноса, т.е. сравнительно высокой ионной проводимости наряду с электронной. Наличие высокой ионной и электронной проводимости является условием, характеризующим идеальный электрод для твердотельных электрохимических систем. В таблице 1 приведены эффективные значения параметров электрохимических систем:

$$Na(Hg) | \beta - Al_2O_3 |$$
 композиционный электрод, (1)

которые демонстрирует свойства органического полупроводника при контакте с сильным донором электронов – щелочным металлом натрием. ЭДС рассматриваемых систем лежит в диапазоне от 2,6 до 3,08 В, токи короткого замыкания — от 0,3 до 25 мА/см².

№ п/п	Системы	ЭДС, В	і _{к.з.,} мА/см ²					
1	$Na(Hg) \mid \beta - Al_2O_3 \mid T\Phi I_3$	2,80–3,00	3,01–5,03					
2	$Na(Hg) \mid \beta - Al_2O_3 \mid \Phi TAI_n (n = 2; 5)$	2,80–3,08	9-25					
3	$Na(Hg) \mid \beta - Al_2O_3 \mid T\Pi_3I_3$	2,80–2,90	5–7					
4	Na / TØI _{1,5}	2,65	0,31					
5	Na / ΤΦΙ _{1,5} ,NaI	2,74	1,70					
6	Na / TΦI3	2,84	2,55					
7	Na / TII12SnCl ₆	2,92–3,15	3,10–5,90					
8	Na / ТПЗІ5	2,84	2,25					

Таблица 1 — Электрические характеристики систем для ХИТ

Процесс катодного восстановления системы:

$Ti / Na(Hg) / \beta - Al_2O_3 / 2\Phi TA \cdot nI_2, C / Ti$ (3)

при разных плотностях тока приведен на рисунке 1. В макете ХИТ β - Al_2O_3 использовался в виде таблетки. С одной стороны таблетки подпрессовывался йодный комплекс с добавлением 10 масс. % графитового порошка, другая сторона контактировала с металлическим натрием или амальгамой натрия.

Поскольку $2\Phi TA \cdot nI_2$ В молекулярный йол находится в слабосвязанном состоянии, уменьшения то для контактного сопротивления органического полупроводника в материал вводили графит. Очевидно, первой стадией является адсорбция молекулярного йода графитом полупроводника с последующей химической реакцией образования нестехиометрического комплекса по топохимическому механизму с самоорганизацией ионпроводящей фазы на трехфазной границе: диэлектрик – продукт катодного восстановления 2ФТА-313-х, ионный проводник Nalx в его матрице и электронный проводник —

графит. Сопротивление ячейки в процессе разряда практически не меняется и составляет 10³ Ом см.



На рисунке 2 представлены типичные разрядные кривые ХИТ.



Рисунок 2 — Типичные разрядные кривые XИТ $i = 10 \text{ мA/cm}^2$, $S = 2 \text{ мм}^2$

Поскольку *β-Al₂O₃* характеризуется индифферентной проводящей фазой, то изучалась модельная система:

$$Na / \beta - Al_2O_3 / I_2. \tag{4}$$

Потенциалопределяющая реакция электрохимической системы (4) соответствуют уравнениям:

на аноде:	Na ↔ Na ⁺ + ē	;
на аноде.	$Nu \leftrightarrow Nu + e$	-

на катоде: $0,5I_2 + \bar{e} \leftrightarrow I^-$,

$$\frac{1}{3}QI_2 + \bar{e} \leftrightarrow \frac{1}{3}Q + I^-$$

или

$$Na + 0,5I_2 \leftrightarrow NaI + \overline{e}, \tag{5}$$

$$Na + \left(\frac{1}{3}\right)QI_2 \leftrightarrow \left(\frac{1}{3}\right)Q + NaI,$$
 (6)

где *QI*₂ – йодный комплекс композиционного электрода.

Термодинамический расчет показал, что ЭДС в интервале температур 200–300 К меняются следующим образом:

Т, К	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380
ЭДС, В	2,979	2,977	2,975	2,973	2,970	2,968	2,966	2,964	2,961	2,958

Если предположить, что йод взаимодействует с бета-глиноземом по уравнению:

$$Na_2 O + I_2 \leftrightarrow 0{,}5O_2 + 2NaI, \tag{7}$$

то энергия Гиббса уравнения (7) при 298 К с учетом $\Delta G_f^0(NaI) = -286,409$ кДж/моль; $\Delta G_f^0(Na_2O) = -375,80$ кДж/моль равна:

$$\Delta G = 2 \cdot (-286.409) + 375,800 = -197,018$$
 кДж/моль. (8)

Таким образом, равновесие в уравнении (7) при комнатной температуре смещается в сторону образования йодида.

При переходе от чистого йода к йодным комплексам с переносом заряда (QI_3) снижение ЭДС соответствует уменьшению парциального давления йода.

Для йодных комплексов фенотиазина ΦTAI_3 , $(\Phi TA)_2I_3$ по сравнению с кристаллическим йодом ЭДС снижается соответственно на ~25 мВ и ~70 мВ. Вероятно, это связано с наличием дополнительных реакций. Возможно, в контакте с комплексами йода продукты реакции содержат комплексные соединения Nal и фенотиазина или производного бензофульвалена.

Очевидно, что в тех случаях, когда твердофазная реакция может идти по нескольким направлениям с образованием различных продуктов, этот процесс самопроизвольно развивается в направлении образования фаз, имеющих высокую ионную проводимость. Такое развитие реакций является следствием автоблокировки других направлений, при которых образуются более жесткие высокоомные структуры.

Таким образом, к настоящему времени накоплен определенный экспериментальный материал, показывающий возможность создания натриевых твердофазных ХИТ с использованием в качестве твердого

электролита полиалюмината натрия (β -Al₂O₃), а также натриевых XИТ «прямого контакта». Одной из наиболее важных проблем при разработке натриевых XИТ является выбор материала и конструкции устройства. Существуют проблемы, связанные с образованием при работе элемента дендритов натрия, которые по мере роста начинают разрушать керамический твердый электролит. Идея заменить твердый электролит на гибкий полимерный в настоящее время ищет своего решения.

Список использованных источников

1. Сигейкин Г.И. Низкотемпературные преобразователи и накопители энергии на основе натрийпроводящего суперионного проводника / Г.И. Сигейкин, А.М. Михайлова, Н.Н. Ковынёва, В.П. Еремин // Российский химический журнал, 2016. Т. LX. № 3. С. 31-39.

2. Mikhailova A.M. Mechanism and kinetics of electrode processes in systems comprising solid polyaluminate electrolyte / A.M. Mikhailova, V.V. Efanova, D.O. Mikhailov, N.N. Kovyneva // Russian Journal of Electrochemistry. 2011. T. 47. № 6. C. 748-755.

III. Прикладная фотоника

ЭНЕРГОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СВЕТОЗАЩИТНЫХ ОПТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

В.А. Барачевский^{1,2}, А.П. Ярмола³

¹Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия
²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия
³Управление перспективных межвидовых исследований и специальных проектов Минобороны России, Москворецкая наб., 9а, 119160, Москва, Россия

Одной из практически важных проблем жизнедеятельности человека является защита его от вредного воздействия солнечного излучения, а также импульсного излучения высокой мощности. В настоящее время сформировалась потребность в светозащитных смарт-устройствах, динамически изменяющих свое светопропускание в видимой области спектра в зависимости от интенсивности солнечного излучения. Такое остекление позволит сэкономить до 40 % затрат энергии по сравнению с современным остеклением. Создание таких устройств возможно с использованием так называемых энергохромных (фото-, термои электрохромных) материалов, обратимо изменяющих окраску и другие физико-химические свойства под внешним воздействием (света, тепла, электрического напряжения и др.)

1. Фотохромные устройства

Динамическое изменение окраски (светопропускания) фотохромных материалов основано непосредственно на изменении интенсивности солнечного излучения и, как правило, не требует дополнительных энергетических затрат для регулирования светопропусканием. Интенсивность окраски адаптивно изменяется с интенсивностью активирующего излучения и температуры (схема 1).

$$A \xrightarrow{\lambda_1} B$$

Схема 1

Наиболее известными неорганическими фотохромными материалами являются фотохромные стекла, содержащие галогениды серебра. Фотохромизм этих стекол основан на обратимой фотодиссоциации галогенидов серебра с образованием атомарного серебра, определяющего фотоиндуцированную нейтральную окраску (рисунок 1) [1]. К числу достоинств фотохромных силикатных материалов относятся практически неограниченный ресурс работы на солнечном свету и нейтральная фотоиндуцированная окраска. Основными недостатками являются низкие коэффициенты молярной экстинкции галогенидов серебра и их фотопродуктов, что приводит к необходимости изготовления материалов большой толщины (3D), а также создает технологические и стоимостные проблемы. Кроме того, высокотемпературная технология изготовления стекол и их вес оказались экономически невыгодными для получения остекления больших размеров.



Рисунок 1 — Спектры поглощения фотохромного силикатного стекла на основе AgBr до (1), после облучения на солнечном свету (2) и в процессе спонтанной релаксации в темноте (3)

Предпринимаются попытки использовать этот механизм фотохромизма в 2D фотохромных золь — гелевых [2–4] и полимерных матрицах [5]. Однако композитные фотохромные материалы на их основе уступают по своим характеристикам фотохромным силикатным стеклам.

Особый интерес представляют фотохромные композитные пленки на основе окислов вольфрама WO₃ [6–10], особенно изготовленные по зольгелевой технологии [18–20] (рисунок 2).



Рисунок 2 — Фотохромные превращения пленки, содержащей WO₃, TiO₂,SiO₂-золь и твердый электролит

В последнее время разрабатываются слои полиоксаметаллатов, фотохромизм которых основан на обратимом фотоиндуцированном переносе электрона от кислорода к металлу, приводящим к восстановлению металлических центров и к появлению окраски (рисунок 3) [11,12].

Для получения 2D фотохромных солнцезащитных материалов наиболее приемлемы органические фотохромные соединения, вводимые в состав полимерных слоев. Они отличаются от неорганических

фотохромных материалов высокими коэффициентами молярной экстинкции. В свою очередь, они, как правило, обладают селективными полосами поглощения фотоиндуцированных форм и низким по сравнению с фотохромными силикатными стеклами ресурсом работы на солнечном свету. Фотохромные материалы были использованы для полимерных офтальмологических производства ЛИНЗ [13]. Из-за фотодеградации фотохромных органических соединений [14] ресурс работы таких линз на солнечном свету не превышает 3 лет. В связи с этим были разработаны многослойные фотохромные энергосберегающие полимерные пленки (рисунок 4) с использованием фотохромных спирооксазинов [15, 16] и нафтопиранов [17] как наиболее фотохимически устойчивых и температурно стабильных соединений.



Рисунок 3 — Спектры поглощения пленки полиоксаметаллата молибдена до (1), после УФ облучения (2) и последующей выдержки в темноте (3)



Рисунок 4 — Структура фотохромной пленки и спектры поглощения до (1) и на солнечном свету (2)

С использованием золь-гелиевой технологии и фотохромного нафтопирана изготовлены образцы фотохромных слоев для окон, обеспечивающих обратимое снижение светопропускания на солнечном свету на 50% за несколько минут и просветление в темноте в течение 30 минут [18].

2. Термохромные устройства

числу относятся К ИХ остекления с пассивными и электроуправляемыми термохромными покрытиями. Первоначально были предложены слои на основе окислов ванадия и полимеров, которые при нагревании переходили из прозрачного в светорассеивающее состояние [19], но основные перспективы связываются с созданием оптически прозрачных покрытий с использованием этих окислов. Термохромизм основан на обратимом термоиндуцированном при T>68 ⁰C исходной моноклинной полупроводниковой фазовом превращении структуры в тетрагональную металло-подобную структуру (рутил) [20]. Особенностью этих покрытий является то, что обратимое светопропускания термоиндуцированное изменение наблюдается в области 750-2500 нм и отсутствует в видимой области спектра [21]. Улучшить модуляцию видимого излучения удается с использованием покрытий на основе наночастиц VO₂ (рисунок 5) [22].



Рисунок 5 — Спектры пропускания термохромного покрытия на основе VO₂-наночастиц размером 50 нм до (1) и после нагревания до 70 °C (2)

В электроуправляемых устройствах для нагревания термохромных материалов используются тонкопленочные прозрачные токопроводящие материалов покрытия. К числу таких термохромных относятся гелеобразные полимеры, которые вводятся В сетчатый полимер и переключаются из прозрачного в рассеивающее состояние вследствие обратимой термоиндуцированной модификации полимерных молекул [23]. Температура переключения может регулироваться от 1.5° C до 90°C. Термохромные устройства изменяют свое светопропускание от 92% до 6% при температурах 25 °C И 50 °C соответственно [24]. Электроуправляемый термохромизм проявляют жидкокристаллические полимерные системы, обратимо меняющие свою ориентацию при изменении температуры [25]. Среди термохромных материалов они считаются наиболее приемлемыми кандидатами для создания смарт-окон [26,27].

3. Электрохромные устройства

Электрохромные солнцезащитные устройства привлекают наибольшее внимание, поскольку динамическая электроиндуцированная модуляция излучения осуществляется в широком спектральном диапазоне (0.3<2<3 мкм) [28]. Они представляют собой сложные многослойные включающие подложки, изготовленные обычно структуры, ИЗ силикатного стекла с нанесенными токопроводящими покрытиями, электрохромного И электролита. Для широкого применения слоя быть электрохромные материалы должны гибкими, что требует использования полимерных подложек. Все компоненты материалов должны быть прозрачны в видимом диапазоне спектра и бесцветны, электрохимически и фотохимически устойчивы, а электролиты должны быть твердыми [29].

Среди электрохромных материалов лидирующее положение занимают напыленные слои оксида вольфрама WO₃, которые обеспечивают модуляцию видимого и ИК излучения (рисунок 6) [30].

Наиболее эффективной электроиндуцированной модуляцией излучения в видимой области спектра обладают нанокомпозитные пленки Ag/WO₃ [31]. Они обесцвечивают обратимое изменение светопропускания в видимой области спектра около 35 % (рисунок 7) за приемлемое время переключения (около 6 с).



Рисунок 6 — Спектры пропускания электрохромного устройства на основе слоев WO₃ до (1) и под напряжением (2)



Рисунок 7 — Спектры пропускания нанокомпозитных пленок Ag/WO₃ до (1) и после окрашивания (2) при напряжении 1,0 В

Среди давно известных органических электрохромных систем на основе виологенов удалось создать устройства, изменяющие окраску в зависимости от величины приложенного напряжения (рисунок 8) [32-34].



Рисунок 8 — Спектры поглощения электрохромного устройства на основе виологенов при 0 В (1), 0,7 В (2), 0,9 В (3), 1,1 В (4) и 1,7 В (5)

Показана возможность создания электрохромных устройств, обратимо проявляющих электроиндуцированную нейтральную окраску [35].

С использованием виологенов синтезирован ряд полимеров, проявляющих электрохромные свойства [36, 37].

Значительное внимание уделяется разработке электрохромных материалов на основе полианилина (рисунок 9) [38]. Они отличаются от других электрохромных полимеров высокой стабильностью при эксплуатации, легкостью нанесения слоев и приемлемой электропроводимостью [39].



Рисунок 9 — Спектры поглощения электрохромного устройства с полианилиновым слоем при напряжениях - 2.0 В (1) и + 2.0 В (2)

Выводы

Двумерные энергохромные (фото-, термо- и электрохромные) материалы обеспечивают контролируемое динамическое обратимое изменение цвета и светопропускания в видимой и ИК области спектра. Ряд энергохромных материалов уже находят применение. Термохромные и электрохромные материалы используются в составе специальных электрических устройств, что удорожает их применение. Напротив, полимерные многослойные фотохромные пленки, которые характеризуются простотой конструкции и изготовления, автоматическим светопропускания в изменением зависимости ОТ освещенности солнечным светом, поэтому они могут представлять наибольший интерес. Однако широкое применение энергохромных материалов зависит от улучшения их свойств. Для солнцезащитных фотохромных органических материалов наиболее важным является увеличение срока службы при воздействии солнечного света. Термохромные материалы должны иметь температуру перехода 25 ° С и диапазон переключения до 5 ° С, что обеспечит максимальную экономию энергии в любых климатических условиях. Успешное использование электрохромных материалов зависит от создания технологически приемлемых электрохромных устройств, обеспечивающих снижение материальных и энергетических затрат при их изготовлении.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственным заданиям ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН и МЦАИ РАН.

Список использованных источников

1. A.V. Dotsenko, L.V.Glebov, V.A.Tsekhomsky. Physics and Chemistry of Photochromic Glasses, CRC Press, Boca Raton –New York, - 1998.

2. M. Zayat, D. Einot, R. Reisfeld. Reversible photochromism of sol-gel SiO₂ : AgCl films // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 1997. — V.10. — P. 203–211.

3. H. Tomonaga and T. Morimoto. Photochromic coatings containing Ag(Cl1-xBrx) microcrystals // J. Sol-Gel Sci. Technol. — 2000. — V.19. — P.681–685.

4. R. Pardo, M. Zayat, D. Levy. Photochromic organic-inorganic hybrid materials // Chem. Soc. Rev. — 2011. — V.40. — P.672–687.

5. H. Miyazaki, H. Shimoguchi, H. Suzuki, T. Ota. Synthesis of photochromic AgCl-urethane resin composite films // Adv. Mater. Sci. Eng. — 2012. — Article ID 784202.

6. H. Miyazaki1, T. Ishigaki1, T. Ota. Photochromic smart windows employing WO₃-based composite films. // J. Mater. Sci. Res. — 2017. — V. 6. — P. 62-66.

7. H. Miyazaki, Y. Baba, M. Inada, A.Nose, H.Suzuki, T.Ota. Fabrication of photochromic tungsten oxide based composite film using

peroxoisopolytungstic acid // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2011. — V.84. — P.1390–1392.

8. H. Miyazaki, M. Inada, H. Suzuki, T. Ota. Fabrication of WO₃-based composite films and improvement its photochromic properties by copper doping // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2012. — V.85. — P.1053–1056.

9. H. Miyazaki, T. Ishigaki, H. Suzuki, T. Ota. Improvement of the photochromic properties of WO₃-based composite films by phosphorus addition // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2014. — V. 87. — P. 838–841.

10. H. Miyazaki, T. Ishigaki, H. Suzuki, T. Ota. Effect of film thickness and air atmosphere on photochromic properties of WO₃-based composite films // Bull. Chem. Soc. Jpn. — 2015. — V. 89. — P. 20–23.

11. M.-S. Wang, G. Xu, Z.-J. Zhang, G.-C. Guo. Inorganic–organic hybrid photochromic materials // Chem. Commun. — 2010. — V. 46. — P. 361–376.

12. Y. Wang, H. Li, C. Wu, Y. Yang, L. Shi, L. Wu. Chiral heteropoly blues and controllable switching of achiral polyoxometalate clusters // Angew. Chem. Int. Ed. —2013. — V. 52. — P.4577–4581.

13. J.C. Crano, W.S. Kwak, C.N. Welch, Applied Photochromic Polymer Systems, Blackie, Glasgow. —1992.

14. V. Malatesta, Photodegradation of organic photochromes, in: Organic photochromic and thermochromic compounds. Eds. J.C. Crano and R.J. Guglielmetti, Kluwer Academic Plenum Publishere, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow. — 1999.

15. Барачевский В.А., Айт А.О., Горелик А.М., Валова Т.М, Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Грачев В.П. Многофункциональная фотохромная светомодулирующая полимерная пленка // Рос. хим. журн. —2016. — Т.LX. — Р. 24–38

16. V.A. Barachevsky. Photonics of organic photochromic systems: Modern trends // J. Photochem. Photobiol. A. — 2008. — V. 196. — P.180–189.

17. V.A. Barachevsky. Advances in photonics of organic photochromism // J. Photochem Photobiol. A. — 2018. — V. 354. — P.61–69.

18. L.Y.L.Wu, Q.Zhao, H.Huang. R.J. Lim. Sol-gel based photochromic coating for solar responsive smart window // Surf. Coating Technol. — 2017. — V. 320. — P. 601–607.

19. C. G. Granqvist. Chromogenic materials for transmittance control of large-area windows // Solid State Mater. Sci. —1990. — V. 16. —P.291–308.

20. G. B. Smith and C. G. Granqvist, Green Nanotechnology: Solutions for Sustainability and Energy in the Built Environment (CRC Press, Boca Raton. -2010.

21. K.A. Khan, G. A. Niklasson, C. G. Granqvist. Optical properties at the metal \Box insulator transition in thermochromic VO_{2-x}F_x thin films // J. Appl.Phys. — 1988. — V. 64. — P.3327–3329.

22. Y. Choi, D. M. Sim, Y. H. Hur, H. J. Han, Y. S. Jung. Synthesis of colloidal VO₂ nanoparticles for thermochromic applications // Sol. Ener. Mater. Sol. Cells. — 2018. — V. 176. — P. 266–272.

23. C. G. Granqvist. Chromogenic materials for transmittance control of large-area windows // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. — 1990. — V.16. — P. 291–308.

24. A. Beck, W.Körner, H.Scheller, J.Fricke, W. Platzer, V. Wittwer. Control of solar insolation via thermochromic light-switching gels // Solar Energ. Mater. Solar Cells. — 1995. —V. 36. — P. 339–347.

25. H. Khandelwal, A. P. H. J. Schenning, M. G. Debije. Infrared regulating smart window based on organic materials // Adv. Ener. Mater. — 2017, — V. 7. — P. 1602209–1–1602209–18

26. H. Kakiuchida, M. Tazawa, K. Yoshimura, A. Ogiwara. Thermal control of transmittance/diffraction states of holographic structures composed of polymer and liquid crystal phases //Sol. Ener. Mater. Sol. Cells. — 2017. — V. 94. — P.1747–1752.

27. J. Sun, H. Wang, L. Wang, H. Cao, H. Xie, X. Luo, J. Xiao, H. Ding, Z. Yang, H. Yang. Preparation and thermo-optical characteristics of a smart polymer-stabilized liquid crystal thin film based on smectic A-chiral nematic phase transition // Smart Mater. Struct. — 2014. — V. 23. — P.125038–1–125038–10.

28. C.G. Granqvist. Electrochromics for energy efficiency and indoor comfort // Pure Appl. Chem. — 2008. — V. 80. — P. 2489–2498.

29. Y. Wang, E. L. Runnerstom, D. J. Milliron1. Switchable materials for smart windows // Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. — 2016. — V.7. — P. 11.- 11.22.

30. R.J. Mortimer, D.R. Rosseinsky, P.M. Monk. Electrochromism and electrochromic devices. Weinheim, Ger.: Wiley-VCH. - 2015.

31. H. Najafi-Ashtiani, S. Gholipour, A. Rahdar. Surface plasmon resonance effect for a new structure of Ag/WO₃ nanorod-shell nanocomposits and application in smart window // J. Molecul. Struct. — 2018. — V.1169. — P. 25–30.

32. Y. Alesanco, A. Viñuales, J. Palenzuela, I. Odriozola, G. Cabeñero, J. Rodriguez, R. Tena-Zaera. Multicolor electrochromics: rainbow-like devices // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2016. — V. 8. — P.14795–14801.

33. H.-C. Lu, M.-H. Lee, S.-Y. Kao, K.-C. Ho, T.-H. Chang. Multicolor electrochromic devices based on phenyl and heptyl viologens immobilized with UV-cured polymer electrolyte // Sol. Ener. Mater. Sol. Cells. — 2018. — V. 177. — P. 75–81.

34. A. Chaudhary, D. K. Pathak, S. Mishra, P. Yogi, P. R. Sagdeo, R. Kumar. Polythiophene -viologen bilayer for electro-trichromic device // Sol. Ener. Mater. Sol. Cells. — 2018. — V. 188. — P. 249–254.

35. Y. Alesanco, A. I. Vinuales, G. Cabañero, J. Rodriguez, R. Tena-Zaera. Colorless to neutral-color electrochromic devices based on asymmetric viologens // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2016. — V.8. — P. 29619–29627.

36. R. Kirankumar, W.-C. Huang, H.-F. Chen, P.-Y. Chen. Electropolymerization and characterization of carbazole substituted viologen conducting polymers: The effects of electrolytes and potential applications of the polymers // J. Electroanal. Chem. — 2018. — V. 826. — P. 198–206.

37. J. Nam, Y. Jung, J. H. Joe, W.-D. Jang. Dual stimuli-responsive viologencontaining poly(2-isopropyl-2-oxazoline) and its multi-modal electrochromic phase transition // Polym. Chem. — 2018. — V.9. — P. 3662–3666.

38. S.Xiong, R.Wang, S. Li, B. Wu, J.Chu, X. Wang, R. Zhang, M. Gong. Electrochromic behaviors of water-soluble polyaniline with covalently bonded acetyl ferrocene // J. Electronic Mater. — 2018. — V. 47. — P. 3974–3972.

39. Y. Li, Z. Li, F. Zheng. Polyaniline/silver/cerium nitrate ternary composite: Synthesis, characterization and enhanced electrochemical properties // J. Appl. Polym. Sci. — 2015. — V. 132. — P.42785–1–42785–7.

ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СВЕТОМОДУЛИРУЮЩИХ УСТРОЙСТВАХ

В.П. Грачев¹, В.А. Барачевский^{2,3}, С.М. Алдошин¹

 ¹ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, проспект академика Семенова, д.1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия
²Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия
³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Фотохромные соединения (ФС) уже нашли применение в некоторых частности, в офтальмологических областях техники, в линзах. автоматически изменяюших светопропускание в зависимости ОТ освещенности [1]. Спектр применения ФС в перспективе очень широк от крупногабаритных фотохромных светоограждающих конструкций в жилых и производственных помещениях до оптических дисков с большим объемом памяти (более 1 Тбайт) и фотомагнитных обработки переключателей В средствах информации [2-4].В подавляющем большинстве действующих и потенциальных устройств на основе ΦC в качестве матриц, в которых размещены ΦC , используются полимеры и от свойств этих полимеров в значительной мере зависит эффективность работы полимерных фотохромных материалов (ПФМ).

В данной работе ΜЫ ограничимся обзором собственных исследований, направленных на разработку ПФМ для светоограждающих конструкций. Одним из вариантов таких конструкций может быть полимерное остекление транспортных средств, изготовленное ИЗ полиметилметакрилата (ПММА), обладающего рекордным пропусканием в видимой области спектра (92 %) среди всех полимеров [5].

В качестве примера по влиянию полимеров на эффективность работы ПФМ можно привести фотохромные реакции хорошо изученного нитрозамещенного индолинового спиропирана (Ф-1) [6]. После облучения УФсветом в результате разрыва ковалентной связи С–О первоначально бесцветный спиропиран (СП) переходит в окрашенную мероцианиновую форму (М), которая представляет собой амфотерный ион, способный при нагревании или облучении видимым светом обратимо восстанавливаться до исходной структуры СП.



На рисунке 1 представлены типичные кинетические кривые обесцвечивания M в полимерных матрицах, в данном случае линейных полистирола (ПС) и ПММА с различной MM. Количественной характеристикой скорости обесцвечивания M часто используют время полупревращения $t_{1/2}$. Величина $t_{1/2}$ в ПС оказывается значительно меньше, чем в ПММА.



Рисунок 1 — Кинетика обесцвечивания М в исходный СП в ПС и ПММА с различной ММ

Стекла из ПС для светоограждающих конструкций не пригодны, так как под воздействием солнечного света быстро желтеют, и снижается пропускание в видимой области. ПММА наряду с высоким пропусканием обладает высокой свето- и атмосферостойкостью.

Одним из путей увеличения скорости фотохромных превращений СП в полимерных матрицах на основе ММА является сополимеризация его с алкилметакрилатами, имеющими объемные заместители [7]. Введение в полимерную цепь звеньев сомономеров с объемными заместителями и увеличение длины боковой цепи метакрилатов приводит к снижению плотности молекулярной упаковки, увеличению свободного объема и, как следствие, увеличению скорости фотохимических реакций. В работе получено почти двукратное увеличение констант скорости ΦC. фотохимических превращений Однако возможности роста свободного объема за счет увеличения длины бокового заместителя ограничены из-за усиления взаимодействия между углеводородными звеньями заместителей, что приводит к образованию упорядоченных структур и понижает сегментальную подвижность макромолекул [8].

Увеличить свободный объем в полимере можно путем введения макромолекул разветвленных или гиперразветвленных полимеров в полимерную матрицу [9]. Макромолекулы разветвленных полимеров могут разрыхлять молекулярную упаковку исходного полимера и способствовать росту подвижности макромолекул.

Были синтезированы линейные и разветвленные полиакрилаты (ПА), которые при температуре эксплуатации находятся в высокоэластическом

состоянии и обладают повышенным свободным объемом; получены стекла ПММА, содержащие 0,2 % ФС и добавки ПА, и исследованы их спектрально-кинетические характеристики (таблица 1) [10].

Константа быстрой реакции возрастает почти в 2 раза в присутствии добавки линейного ПА; наличие в системе разветвленного ПА практически не влияет на скорость обесцвечивания ФС, однако, в образце с предварительно введенным ФС в матрицу ПА наблюдается увеличение скорости быстрой реакции в полтора раза. Отношение предэкспонентов в присутствии добавок указывает на преимущественное распределение ФС в матрице ПММА, откуда следует, что ФС целесообразно ковалентно закрепить на макромолекулах ПА.

Таблица 1 — Спектральные и кинетические характеристики фотохромных ПММА стекол

N⁰	Поли-	[добавка]	λ _{max} ,	$\varphi_0 \times \varepsilon_0 \times 10^{-4},$	4 Конс , скорос	Константа скорости, с ⁻¹		
	акрилат	Mac. 70	нм	л/моль~см	$k_1 \times 10^3$	$k_2 \times 10^2$		
1	Лин.	0	586	0.98	2.12	1.27	1.66	
2	Лин.	1	586	2.25	2.62	2.18	3.12	
3*	Разв.	2	582	1.65	2.02	1.63	2.53	
4	Разв.	2	582	1.38	2.09	1.18	1.96	
Примечание.		Кривые	темн	нового о	бесцвечиван	ия об	работаны	

биэкспоненциальным уравнением $D(t) = A_1 \cdot e^{-k_1 \cdot t} + A_2 \cdot e^{-k_2 \cdot t}$, константы которого отражают молекулярную подвижность в зонах локализации ФС; *Ф предварительно вводили в ПЭА, затем растворяли в ММА и полимеризовали.

Были синтезированы функционализированные реакционноспособной метакрильной группой спиросоединения из класса хроменов: 3,3-ди(4-метоксифенил)-5-(N-метакрилоиламиноацетокси)-3H-нафто[2,1b]пиран (Ф-3) и 3,3-ди(4-метоксифенил)-5-(N-метакрилоил-єаминогексаноил)-3H-нафто[2,1-b]пиран (Ф-2). В этих ФС абсолютно идентичные хромены отделены от метакрильной группы спейсерами различной длины. На их основе были получены сополимеры с этилакрилатом (СП-3, СП-2) и исследованы их фотохромные свойства в растворах, пленках и полиметилметакрилатных стеклах (таблица 2) [11].

Результаты исследования показали, что скорость фотохромных реакций в пленке СП-2 в полтора раза выше, чем в пленке СП-3, в которой находится Φ С с коротким спейсером. При введении Φ -2 в ПММА в составе полиакрилового сополимера время полупревращения в процессе темнового обесцвечивания t_{1/2} уменьшается более чем в 10 раз по сравнению с введением в ПММА исходного Φ -2. Эффект снижения t_{1/2} в аналогичных условиях с Φ -3, у которого короткий спейсером, уже испытывает ограничивающее подвижность влияние полиакрилатной цепочки.

Таким образом, результаты выполненного исследования свидетельствуют о возможности управления в стеклах ПММА эффективностью фотохимических реакций хроменов путем введения их в сополимеры и варьируя длину спейсера.

Недостатком ПММА стекол является их невысокая ударная прочность. В настоящее время ведутся работы, направленные на создание ударопрочного ПММА с сохранением высокого пропускания в видимой области света. При наличии хроменов, функционализированных метакрильнами группами (по аналогии с Ф-2 и Ф-3), такие стекла можно делать фотохромными.

Другим направлением создания светозащитных фотохромных является конструкций разработка фотохромных многослойных полимерных энергосберегающих пленочных покрытий [12], которые существующее крепить новое остекление можно на или производственных и жилых помещений, а также транспортных средств.

Пленочное покрытие (рисунок 2) обеспечивает автоматическое изменение интенсивности светопропускания в видимой области спектра пропорционально освещенности за счет фотоактивации фотохромного полимерного слоя УФ составляющей солнечного излучения, проходящей через ИК отражающее покрытие. В результате в летнее время обеспечиваются комфортные условия для жизнедеятельности человека и снижаются энергозатраты на кондиционирование помещения. Зимой ИК отражающее покрытие препятствует выходу теплового излучения через остекление, что позволяет экономить электроэнергию на обогрев помещения.



1 - лавсановая пленка-основа, 2 - тепловое излучение в помещении,

3 - УФ и видимая часть солнечного излучения, 4 - ИК составляющая

солнечного излучения, 5 - ИК отражающее покрытие,

6 - фотохромный полимерный слой

Рисунок 2 — Конструкция полифункциональной многослойной фотохромной пленки и ее функциональные возможности

Основные усилия были направлены на разработку фотохромного слоя. По результатам обследования большого числа (более 40) ФС из класса спирооксазинов, синтезированных в ИХФ РАН, хроменов, синтезированных в ЦФ РАН, и коммерческих соединений были выбраны 2 коммерческих ФС с широким спектром поглощения, перекрывающим

практически всю видимую область, и относительно высоким уровнем фотостойкости - Gray2 и Plum1. Спектры их приведены на рисунках 3, 4.



УФ облучения



Рисунок 4 — Спектры поглощения соединения Plum1 в сополимере AC до (1) и после (2) УФ облучения

Была проведена большая работа по подбору полимерных матриц. По результатам исследования адгезионных свойств, качества полимерной пленки и совместимости полимерных матриц с фотохромными соединениями для дальнейшей работы были отобраны: полиуретан (ПУ), триизоцианурат (ТИЦ), триацетат целлюлоза (ТАЦ), поливинилбутираль (ПВБ) и акриловый сополимер (АС) (таблица 2).

	N⁰		$\lambda_{\rm B}^{\rm Makc}$,	- 5	τ _{1/2 A-B}		τ _{1/2} ^{фотдегр} .
Соединение	обр.	Матрица	HM $\Box D_B$	c	$\tau_{1/2 \text{ B-A}}, c$	c	
	1	ТИЦ100	580	0,49	60	5080c-	20700
	1		490	0,32	00	30%	20700
	2	ТИЦ	490	0,47	100	3390c-	12070
	Z	амин	580	0,43	100	18%	13970
Group	3	ТИЦ BD	580	0,25	13	910	10500
Glay2			490	0,21			10300
	4	AC	580	0,88	2	36	9400
			490	0,75			9400
	5	ТАЦ	580	0,52	17	270	12800
			490	0,44	1 /	570	12800
	6	ПУ		0.57	16	52	7800
Dlum 1	7	ПВБ	520	0,67	30	3460	
Fiumi	8	ТАЦ	530	0,57	10	987	74000
	9	AC		1,04	3	94	18700

Таблица 2 — Спектрально-кинетические характеристики фотохромных превращений ФС в полимерных пленках

Примечание: $\tau_{1/2}^{\phi \text{отдегр}}$ — время, за которое в 2 раза снижается равновесная оптическая плотность пленки при облучении не фильтрованным светом; ТИЦ100 — пленка отверждалась при T=100°C; ТИЦ амин — пленка отверждалась в присутствии гексаметилендиамина при T=40°C; ТИЦ ВД пленка отверждалась в присутствии 1,3-бутандиола при T=40°C.

По эффективности процессов спонтанного обесцвечивания ($\tau_{1/2}$ в-A) и фотодеградации ($\tau_{1/2}^{\phi_{0,qerp}}$) ФС в наибольшей степени приемлемы матрицы на основе полимера AC, хотя они обладают умеренной светостойкостью.

C целью повышения скорости спонтанного обесцвечивания хроменов мероцианиновой формы повышения устойчивости И фотохромных пленок к необратимым фотопревращениям на солнечном свету было проведено исследование влияния пластификатора дибутилфталата (ДБФ) и фотостабилизаторов — Тинувин 111 и Тинувин 5151. [13].

На рисунке 5 приведены результаты исследования по влиянию ДБФ и наиболее эффективного стабилизатора Тинувин 111 на фотодеградацию ФС. Наличие в системе стабилизатора существенно повышает светостойкость хромена. Присутствие пластификатора (ДБФ) незначительно снижает светостойкость фотохромного соединения.



Рисунок 5 — Нормированные кинетики деградации полимерных пленок с Plum1 (1), Plum1 с тинувином111 (2), Plum1 с Тинувином 111 и ДБФ (3) на длине волны 530нм и Gray2 (4), Gray2 с тинувином111 (5) и Gray2 с Тинувином 111 и ДБФ (6) в полимере АС

В результате проведенных исследований лля изготовления фотохромных полимерных слоев многослойной фотохромной солнцезащитной И теплосберегающей пленки были выбраны фотохромные хромены Gray2 и Plum1, фотостабилизатор Тинувин 111, пластификатор ДБФ, а в качестве полимерного связующего — сополимер AC. К недостаткам Plum1 следует отнести появление необратимо длительном воздействии окрашенной формы при УФ-излучения в процессе исследования на фотостойкость.

Заключение

Показана возможность управления в стеклах ПММА эффективностью фотохимических реакций хроменов путем введения

в ПММА добавок сополимеров, в которых хромен через спейсер определенной длины ковалентно связан с макромолекулой сополимера, обладающего большим свободным объемом.

Разработаны образцы многослойной фотохромной солнцезащитной и энергосберегающей полимерной пленки, состоящей из металлоокисного интерференционного покрытия, расположенного за ним включающего фотохромного слоя, фотохромный хромен Gray2, фотостабилизатор полимерное связующее AC, Тинувин 111 и дибутилфталат в качестве пластификатора. Пленки характеризуются следующими функциональными свойствами:

0	постоянное отражение ИК излучения	— до 80%;

- о обратимое снижение интенсивности видимого до 70%; излучения
- о постоянное уменьшение интенсивности УФ до 99%; излучения
- о энергосбережение

— до 50%; — до 2 лет

о срок эксплуатации — до 2 лет Эти пленки имеют клеевой слой, который обеспечивает их наклеивание на любое существующее остекление, что способствует повышению ударопрочности и взрывобезопасности силикатного остекления.

Список использованных источников

1. Crano J.C., Kwak W.S., Welch C.N. Application of Photochromic Polymer Systems, Ed. C.B. Ardle, Blackie, Glasgow, 1992, p. 31.

2. Barachevsky V.A., Krayushkin M.M., Kiyko V.V. "Light-Sensitive Organic Recording Media for Three-Dimensional Optical Memory" Chapter In: Photon-Working Switches. Eds. Y. Yokoyama, K. Nakatani. Springer Japan KK. 2017, pp.181–207.

3. Барачевский В.А. Современное состояние разработки светочувствительных сред для голографии (обзор) // Оптика и спектроскопия, 2018, том 124, вып. 3. 371–399

4. Aldoshin Sergey M., Sanina Nataliya A. in the book "Foton-Working Switches" Ed. by Yasushi Yokoyama, Keitaro Nakatani.- Springer .- Part III. - Polyfunctional photochromic magnetic materials based on 3d metal (tris)oxalates. — p. 261–284 (2017).

5. Polymer data Handbook. Copyright © 1999 by Oxford University Press, Inc. p. 655

6. Курмаз С.В., Кочнева И.С., Перепелицина Е.О., Королев Г.В., Грачев В.П., Алдошин С.М., Фотохромные превращения спиропирана в матрицах линейных и разветвленных полиметакрилатов // Известия РАН. Сер. Хим., № 2, с.191–198, 2007

7. Каменева О.В., Смирнова Л.А., Кирьянов К.В., Маслов А.Н., Барачевский В.А., Александров А.П., Битюрин Н.М. Структура и свойства

полимерного связующего на основе (мет)акрилатов для фотохромных композиций // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. №9. С. 1508.

8. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия, 1980.

9. Королев Г.В., Бубнова М.Л. Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров // Высокомолек. Соед. С. Т. 49. 2007. № 7. С. 1357.

10. Грачев В.П., Бакова Г.М., Курмаз С.В., Махонина Л.И., Юрьева Е.А., Алдошин С.М., Барачевский В.А. Спектрально-кинетические характеристики формил-замещенного спиропирана в ПММА, модифицированном эластомерами // Высокомолек. соед. Сер. Б., т. 53, №9, с. 1648–1654, 2011

11. Грачев В.П., Бакова Г.М., Алдошин С.М., Махонина Л.И., Горелик А.М., Юрьева Е.А., Барачевский В.А., Синтез и исследование фотохромных свойств сополимеров на основе функционализированных хроменов // Известия Академии наук. Серия химическая, № 7 с. 1446–1452, 2011;

12. Айт А.О., Барачевский В.А., Митушев М.Р. Патент RU 101971 U1 от 10.02.2011.

13. Барачевский В.А., Айт А.О., Горелик А.М., Валова Т.М., Зайченко Н.Л., Кольцова Л.С., Шиенок А.И., Грачев В.П., Алдошин С.М. Многофункциональная фотохромная светомодулирующая полимерная пленка // Российский химический журнал, 2016, т. LX, №4, 24–38.

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI), МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФЕНОВЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

А.В. Щегольков, Е.Н. Туголуков, А.В. Щегольков

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», ул. Советская, д.106, 392000, Тамбов, Россия

Введение

Всё более широкое применение находят электрохромные пленки в различных оптоэлектронных устройствах [1–4]. Явление электрохромизма в данных материалах связано с реверсивными процессами инжекции и экстракции электронов и катионов (H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺ и др.), которое заключается в обратимом изменении оптических свойств материала. Основной механизм электрохромной реакции представлен в химическом уравнении (1).

Окисленная форма, О+хе+Катион ↔ Восстановленная форма, R (1)

Электрохромным эффектом обладают аморфные и кристаллические пленки предельных оксидов ряда переходных металлов, таких как W, Mo, V, Nb, Ti, Ni, а также гидроокиси и гидратированные оксиды некоторых металлов [3,4]. Среди различных электрохромных соединений оксид вольфрама (VI) или (WO₃) обладает наилучшими электрохромными свойствами, такими как высокая эффективность окрашивания, достаточно высокая скорость переключения между цветами, хорошая циклическая стабильность [5]. Электрохимический процесс при катодной поляризации WO₃ можно представить как одновременный процесс переноса катиона (K⁺) со стороны электролита в оксид и электрона от его границы:

$$WO_3 + xH^+ + xe^- \leftrightarrow H_xWO_3$$
 (2)

$$WO_3 + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_x WO_3$$
 (3)

В уравнении (2) представлена электрохимическая реакция для неорганического электролита и (3) органического, в процессе которой цвет пленки меняется от бледно-серого до темно-синего. Изменение полярности на противоположную по знаку приводит соединение оксида к первоначальному неокрашенному, т.е. обесцвеченному состоянию.

Несмотря на значительные достижения в области создания электрохромных пленок WO₃, описанных в ряде зарубежных работах [1–3,7], существует возможность улучшить качество электрохромных пленок за счет их модификации наноструктурными материалами [6]. Одним из возможных направлений повышения качества электрохромных пленок с практической точки зрения является возможность модификации углеродными наноматериалами, в частности, оксидом графена (GO) и восстановленным оксидом графена (rGO). Использование GO в качестве

электрохромных пленок обусловлено модификатора ДЛЯ рядом особенностей, уникальных а чувствительносью именно низкой к воздействию ультрафиолетового излучения, химической инертностью, высокой удельной площадью поверхности, возможностью управляемого зарядовым состоянием, также высокой изменения а электропроводимостью, которым обладает rGO [7].

Экспериментальная часть

Существуют различные методы и подходы для получения тонкопленочных покрытий [3,8]. Метод спрей пиролиза был использован в данной работе, исходя из ряда неоспоримых преимуществ, таких как не высокая стоимость получения электрохромной пленки на единицу площади, не сложная техника и технология, высокая производительность и др. [8].

Для получения электрохромной пленки использовалась дисперсия на водной основе, которая была получена в ультразвуковой установке (UP200S, Германия), перед ее нанесением производилась очистка электрода-ITO. поверхности прозрачного Ha первой стадии в ультразвуковую ванну с ацетоном помещали подложку и обрабатывали ее в течение 3-х мин, затем в изопропиловый спирт на 5 мин до полного обезжиривания поверхности и на последней стадии образцы тщательным образом промывались в дистиллированной воде. Затем, на поверхность стеклянной подложки форсункой под давлением напыляли спрей с электрохромным составом WO₃/GO+H₂O при разном содержании GO_(2,5,5,7,5%) водной дисперсии. В таблице 1 приведены основные характеристики полученных электрохромных пленок.

таолица т	Hapaniepiie mini sienipoi	pominibilit instelliok (10,00110
Кол-во слоев, шт	Объем электрохромного состава, мл	Площадь покрытия, см ²	Время нанесения покрытия одного слоя, с
5	2.5	1.6	180

Таблица 1 — Характеристики электрохромных пленок WO₃/GO-ITO

Далее процесс формирования электрохромной пленки происходил в сушильном шкафу в среде аргона при температуре закаливания 300 °C в течение 24 ч. После того, как образцы были приготовлены, то их электрохромные свойства изучались методом электрохимического и оптического анализа.

Электрохимический анализ полученных образцов производили с помощью потенциостата PalmSens 4 (Голландия) методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) с использованием стандартной трехэлектродной схемы измерения электродного потенциала при нормальных комнатных условиях. Рабочим электродом (РЭ) являлась электрохромная пленка WO₃/GO, в качестве противоэлектрода (ПЭ) использовалась платиновая проволока, а электродом сравнения (СЭ) был хлорсеребряный электрод (Ag/AgCl в 3M KCl). Измерения проводились в электролите 0.01 M H₂SO₄.

Полученные ЦВА различных образцов электрохромных пленок WO₃/GO представлены на рисунке 1. Обратимая катодная реакция окрашивания электрохромной процесса пленки происходила на значением необходимым поверхности PЭ, минимальным лля возникновения электрохимической реакции с изменением цвета был потенциал E=-0.2, а при E=1 В электрохромная пленка возвращалась в состояние случае исходное (в данном напряжения приводятся относительно СЭ).



Из рисунка 1 видно, что циклы модифицированных образцов **б**, **в**, **г** имеют более расширенное потенциальное окно по сравнению с образцом **a** без модификации, это связано в первую очередь с увеличением емкостной составляющей пленки в процессе электрохимической реакции, за счет пористой структуры GO [7].

Спектры поглощения были измерены в двухэлектродной системе с помощью спектрометра AvaSpec (Голландия). На рисунке 2 показаны характеристики изменения оптических свойств, лежащие в диапазоне длин волн 250...1100 нм при минимальном и максимальном возможном напряжении (U_{min}=0 B и U_{max}=-2.2 B).

Максимально возможное значение светопропускания электрохромных пленок при отсутствии межэлектродного потенциала, т.е. U_{min}=0 B, а минимальное значение светопропускания U_{max}=-2.2 B, в этом случае материал приобретает темно-синий цвет (рисунок 2). После снятия напряжения электрохромная пленка восстанавливалась до исходного, т.е. прозрачного состояния в течение 30 мин до полного изменения зарядового состояния электрода. Наименьшем интервалом восстановления материала было времени для 70 c. которое соответствовало напряжение 1 В, в случае с модифицированными образцами время восстановления 30 с, что возможно за счет лучшей электропроводности пленки.



Рисунок 2 — Зависимость оптического поглощения света в диапазоне длины волны 250...1100 нм образца стекло/ITO/ WO₃

На рисунке 3 представлены изменения оптических свойств в диапазоне длины волны 250...1100 нм для образцов стекло/ITO/WO₃/GO_(2.5-7.5%) при напряжении 0...-2.2 В.

Из рисунка 3 видно, что характер спектральной кривой не имеет явных изменений для модифицированных образцов по сравнению с обычным, следует также отметить, что увеличение содержания GO в составе электрохромной пленки заметно влияет на изменение экстремума, об этом свидетельствует увеличение поглощения светового излучения в диапазоне длины волны 400..500 нм.

Выводы

Методом оптического анализа были изучены спектры светопропускания для образцов WO₃/GO_(2.5-7.5%). Из графических зависимостей следует, что различное содержание GO в составе электрохромной пленки влияет на изменение пиков светоотражения или светопропускания. Максимальное возможное значение светопропускания

более 50 % соответствует образцу WO₃/GO_{2.5}, оптические свойства, которого в обесцвеченном состоянии практически не отличаются от образца без модификации. Минимальное значение светопропускания ~30% соответствует образцу WO₃/GO_{7.5}%.



С помощью метода ЦВА был исследован характер изменения потенциального окна для различных образцов, в следствие чего было выявлено зависимость содержания GO в электрохромной пленки на изменение потенциала при скорости развертки 20 мВ/с. В случае с модифицированными образцами их удельная площадь поверхности больше, чем у обычных, а за счет пористой структуры происходит особенность наибольшее накопление заряда. Данная позволяет уменьшить энергопотребление электрохромных пленок и расширить возможности их использования лля различных приложений оптоэлектроники.

Список использованных источников

1. Pettersson, H., Gruszecki, T., Johansson, L.-H., Edwards, M.O.M., Hagfeldt, A., Matuszczyk, T. Direct-drivenelectrochromic displays based on nanocrystalline electrodes// Displays. — 2004. — Vol. 25. —P. 223–230.

2. Mortimer, R. J., Dyer, A. L., Reynolds, J. R. Electrochromic organic and polymeric materials for display applications// Displays. — 2006. — Vol. 1, N 27. — P. 2–18.

3. Granqvist, C. G. Electrochromictungstenoxidefilms: Reviewofprogress 1993-1998// SolarEnergyMaterialsandSolarCells. — 2000. — Vol. 3, № 60. — P. 201–262.

4. Белоусов, А.Л. Электрохромные оксидные материалы/ А.Л.

Белоусов, Т.Н. Патрушева// Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. — 2014. — Т.7, №2. — С.154–166

5. Фоманюк, С.С. Электрохромные свойства и наноструктура аморфных пленок оксида фольмрама/ С.С. Фоманюк, Ю.С. Краснов, Г.Я. Колбасов, В.Н. Зайченко// УКР. ХИМ. ЖУРН. —2008. Т. 74, №3. — С. 55–58

6. Макарян, И.А. О разработке новых электрохромных наноструктурированных материалов с дистационно управляемыми свойствами/ И.А. Макарян, О.Н. Ефимов, А.Л. Гусев// Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». — 2014. — Т.148, №08. — С. 29–44

7. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications / A.M. Dimiev, et al. — Wiley: London, 2017

8. Щегольков, А.В. Получение тонких, высокоэффективных электрохромных пленок на основе наноструктурированных материалов// А.В. Щегольков, К.А. Чудов/ Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки): материалы Всероссийской научной конференции, 10–14 декабря 2018 г., Звенигород. — С. 66–70.

ФОТОХРОМНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДИНАМИЧЕСКИМ ИЗМЕНЕНИЕМ ОКРАСКИ

В.А. Барачевский^{1,2}, О.В. Венидиктова¹, Т.М. Валова², А.Р. Туктаров³, Н.Л. Зайченко⁴

¹Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия ³Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, пр. Октября, д.141, 450075, Уфа, Республика Башкортостан, Россия ⁴ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия

Разработка фотохромных наноструктурированных систем типа ядрооболочка на основе наночастиц диоксида кремния (SiO₂) привлекает внимание в связи с перспективами их применения в качестве флуоресцентных меток в биологической и медицинской диагностике, для создания фотохромной одежды и камуфляжных покрытий в текстильной промышленности и др.

В результате ранее выполненных исследований с использованием наночастиц диоксида кремния показана возможность получения систем с отрицательным фотохромизмом [1–5], что представляет особый интерес для разработки камуфляжных покрытий. Наночастицы диоксида кремния с адсорбированными молекулами спирооксазина [6–10], а также силилированных нафтопиранов (хроменов) [11–13] использовались для получения тканей.



Хорошо известно [14], что спирооксазины и нитро-замещенные спиропираны в исходной бесцветной форме А под действием УФ излучения испытывают обратимую фотодиссоциацию -С-О- связи и последующую темновую *цис-транс* изомеризацию с образованием окрашенной мероцианиновой формы В. Последняя после УФ облучения

спонтанно релаксирует в исходную циклическую форму А. Этот процесс ускоряется под действием видимого излучения и при повышении температуры.

В исследованиях использовались наночастицы диоксида кремния Levasil 200 («Вауег», Германия), а также функционализированные спирооксазины I, II и спиропираны III и IV.



На рисунке 1 приведены спектры поглощения смеси растворов спирооксазина I с наночастицами диоксида кремния. Видно, что в присутствии наночастиц диоксида кремния соединение I проявляет фотохромные превращения.



Рисунок 1 — Спектры поглощения водно-ацетонитрильного раствора смеси спирооксазина II с наночастицами диоксида кремния до (1), после УФ облучения (2) и последующей темновой релаксации (3)



Рисунок 2 — Разностные спектры фотоиндуцированного поглощения соединения I в водноацетонитрильном растворе присутствии (1), без наночастиц диоксида кремния (2) и в ацетонитрильном растворе (3)

Исходя из сравнительного анализа спектров, представленных на рисунке 2, можно предположить образование протонных комплексов в водно-ацетонитрильном растворе как в присутствии, так и в отсутствии наночастиц диоксида кремния вследствие образования водородных связей между молекулами формы В спиронафтооксазина с молекулами воды и/или поверхностными гидроксильными группами наночастиц диоксида кремния.

В случае амино-замещенного спирооксазина II в водноацетонитрильном растворе также проявляется коротковолновая полоса поглощения как в присутствии (рисунок 3, кр.1), так и в отсутствии (рисунок 3, кр.2) наночастиц диоксида кремния. Однако в присутствии этих наночастиц интенсивность коротковолновой полосы поглощения резко возрастает. При облучении видимым светом эта полоса обратимо исчезает и появляется вновь после УФ облучения.

Подобная полоса поглощения с максимумом при 485 нм наблюдается в исходном спектре поглощения этого соединения в ацетонитриле в присутствии хлорной кислоты (рисунок 4).



На основании совпадения полос поглощения спирооксазина II в ацетонитриле в присутствии наночастиц диоксида кремния и хлорной кислоты можно предположить, что на поверхности наночастиц SiO₂ образуется протонированный комплекс этого соединения.

Появление коротковолновых полос поглощения при 427 и 417 нм наблюдается и в спектрах поглощения водно-ацетонитрильных растворов, содержащих наночастицы SiO₂ и спиропираны III и IV (рисунки 5 и 6).



Рисунок 5 — Спектры поглощения водно-ацетонитрильного раствора спиропирана III и наночастиц SiO₂ до (1), после УФ облучения (2) и последующего облучения видимым светом (3)



Рисунок 6 — Разностные спектры фотоиндуцированного поглощения спиропирана IV в водноацетонитрильном растворе в присутствии (1) и без (2) наночастиц SiO₂
Анализ полученных результатов свидетельствует об образовании протонированных комплексов вследствие водородной связи между молекулами фотоиндуцированной мероцианиновой формыи гидроксильными поверхностными группами наночастиц SiO₂. Эти комплексы проявляются И В водно-ацетонитрильных растворах в результате взаимодействия фотохромных молекул с молекулами воды [15].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00650_а).

Список использованных источников

1. Yamaguchi T., Maity A., Polshettiwar V., Ogawa M. Photochromism of a spiropyran in the presence of a dendritic fibrous nanosilica; simultaneous photochemical reaction and adsorption // J. Phys. Chem. A. -2017. -V.121. -P.8080–8086.

2. Yamaguchi T., Maity A., Polshettiwar V., Ogawa M. Negative photochromism based on molecular diffusion between hydrophilic and hydrophobic particles in the solid state // Inorg.Chem. — 2018. — V. 57. — P. 3671–3674.

3. Kinashi K., Nakamura S., Imamura M., Ishida K., Ueda Y. The mechanism for negative photochromism of spiropyran in silica. // J.Phys.Org.Chem. — 2012. — V. 25. — P. 462–466.

4. Kinashi K., Nakamura S., Ono Y., Ishida K., Ueda Y. Reverse photochromism of spiropyran in silica// J. Photochem. Photobiol. A. -2010. - V. 213. - P.136-140.

5. Leaustic A., Dupont A., Yu P., Clement R. Photochromism of cationic spiropyran-doped silica gels// New J. Chem. — 2001. — V. 25. — P. 1297 1301.

6. Okada H., Nakajima N., Tanaka T., Iwamoto M. Improvement in photocyclization efficiency of diaryl ethenes by adjusting the pore size of mesoporous silica // Angew. Chem. Int. Ed. — 2005. — V. 44. — P. 7233–7236.

7. Seno R., Kobatake S. Synthesis and characterization of amphiphilic silica nanoparticles covered by block copolymers branching photochromic diarylethene moieties on side chain // Dyes and Pigments. — 2015. — V.114. — P.166–174.

8. May F., Peter M., Hutten A., Prodi L., Mattay J. Synthesis and characterization of photoswitchable fluorescent SiO₂ nanoparticles// Chem.Eur.J. — 2012. — V.18. — P. 814–821.

9. Ayazi-Yazdi S., Karimi L., Mirjalili M., Karimnejad M. Fabrication of photochromic, hydrophobic, antibacterial, and ultraviolet-blocking cottonfabric using silica nanoparticles functionalized with a photochromic dye // J. Text. Institute. 2016. P.1–8.

10. Cheng T., Lin T., Brady R., Wang X. Fast response photochromic textiles from hybrid silica surface coating // Fibers and Polymers. — 2008. — V.9. — P. 301–306.

11. Cheng X., Lin T., Fang J., Brady R. Photochromic wool fabrics from a hybrid silica coating// Text. Res. J. — 2007. — V. 77. — P.923–928.

12. Lin T., Cheng T., Brady R., Wang X. Photochromic wool fabrics with enhanced durability and photochromic performance// Adv. Sci. Technol. — 2008. — V.60. — P.21–25.

13. Parhizkar M., Zhao Y., Wang X., Lin T. Photostability and durability properties of photochromic organosilica coating on fabric // J. Engin. Fiber. Fabrics. — 2014. — V.9. — P.65–73.

14. Photochromic Materials. Ed.H. Tian, J. Zhang, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany. — 2016.

15. E.B. Gaeva, V. Pimenta, A.V. Metelitsa, N.A. Voloshin, V.I. Minkin, J.C. Micheau. Solvatation effect on spirooxazine to merocyanine thermal reversion kinetics in acetonitrile-water binary mixtures. J. Phys. Org. Chem. — 2005. — V.18. — P.315–320.

УДК 547.816.8

ФОТОХРОМНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ ДЛЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МОДУЛЯТОРОВ СВЕТА

В.А. Барачевский^{1,2}, А.О. Айт¹, А.М. Горелик¹, Р.Б. Васильев³, А.Р. Туктаров⁴, Г.Т. Василюк⁵, С.А. Маскевич⁶

¹Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия
²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия
³Химический факультет Московского государственного университета, ул. Ленинские Горы, д.1, с.3, 119991, Москва, Россия
⁴Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, пр. Октября, д.141, 450075, Уфа, Республика Башкортостан, Россия
⁵Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, ул. Ожешко, д.22, 230023, Гродно, Республика Беларусь
⁶Белорусский государственный университет, МГЭИ им. А.Д. Сахарова БГУ, ул. Долгобродская, д.23/1, 220070, Минск, Республика Беларусь

Фотохромные соединения, обратимо изменяющие спектральные свойства под действием света, являются привлекательными для использоваться в качестве фотопереключателей различного типа [1]. В последние годы значительное внимание уделяется исследованию свойств фотохромных систем с фотоиндуцированной модуляцией флуоресценции органических и неорганических соединений вследствие их фотохромных превращений и индуктивно-резонансного (Фёрстеровского) фотопереноса энергии [2]. В качестве флуорофоров могут быть использованы полупроводниковые квантовые точки (КТ) [3, 4], которые обладают фотофизическими свойствами, важными для практических применений.

В развитие ранее выполненных исследований [5–8] в данной работе изучались растворы КТ CdSe ($\lambda_{изл}$ =465 нм), CdSe/ZnS ($\lambda_{изл}$ =525 и 600 нм) в присутствии фотохромных соединений, которые характеризуются фотоиндуцированными полосами поглощения, перекрывающимися со спектрами флуоресценции КТ. В качестве фотохромных соединений использовались термически релаксирующий хромен I и термически необратимые диарилэтены II-IV.

На рисунках 1 и 2 представлены спектральные (абсорбционные и флуоресцентные) характеристики и их фотоиндуцированные изменения для системы CdSe ($\lambda_{изл}$ =465 нм) — термически релаксирующий хромен **I**.



Подобная модуляция флуоресценции наблюдалась и для системы CdSe ($\lambda_{изл}$ =465 нм) - термически необратимый диарилэтен II (рис. 3 и 4).





Рисунок 4 — Спектры поглощения (1-3), люминесценции (4-6) толуольного раствора с диарилэтеном II и наночастицами до (1,4), после УФ (2,5) и облучения видимым светом (3,6)

На рисунке 5 представлены подобные результаты исследования фотоиндуцированной модуляции излучения КТ CdSe/ZnS ($\lambda_{изл} = 525$ и 600 нм) с использованием термически необратимых диарилэтенов III и IV.



Рисунок 5 — Спектры поглощения (1, 2, 3) и флуоресценции (4, 5, 6) КТ в толуоле в присутствии диарилэтенов, до УФ (1, 4), после УФ облучения (2, 5);

последующего облучения видимым светом (3, 6) при молярном соотношении КТ $(\lambda_{\text{изл}} = 525 \text{ нм})$: III = 1:10 (a) КТ $(\lambda_{\text{изл}} = 600 \text{ нм})$: IV =1: 11000 (б)

В процессе исследования обнаружено, что обратимые фотопревращения фотохромных компонентов исследованных систем КТдиарилэтен под действием УФ и видимого света незначительно влияют на время жизни флуоресценции КТ. При изучении систем диарилэтенов основное влияние на время жизни флуоресценции КТ оказывает характер исходных необлученных фотохромных молекул адсорбции И их количество поверхности Снижение времени на KT. затухания КТ в отсутствии света может свидетельствовать флуоресценции о специфическом взаимодействии молекул фотохромных соединений с поверхностью КТ. Предполагается, что в отличие от диарилэтена IV молекулы соединения ІІІ, содержащие тиольные группы и существенно снижающие время затухания излучения КТ, вступают в химическое взаимодействие с поверхностью КТ. Отсутствие таких функциональных групп у соединения IV обуславливает меньшую эффективность их взаимодействия с КТ, что приводит к меньшему снижению времени затухания излучения КТ в присутствии физически адсорбированных молекул.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности модуляции интенсивности люминесценции наночастиц CdSe и CdSe/ZnS, излучающих в различных диапазонах видимого спектра с использованием как термически релаксирующих хроменов, так и термически необратимых диарилэтенов. Предполагается, что фотоиндуцированная модуляция излучения осуществляется за счет индуктивно-резонансного переноса энергии фотовозбуждения от наночастиц к молекулам окрашенной фотоиндуцированной формы этих соединений (FRET–эффект). Исследование выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-53-00010) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф18Р-074).

Список использованных источников

1. Feringa, Ed.B.L. Molecular switches. Ed.B.L. Feringa // Weinheim, Wiley — 2001.

2. Barachevsky V.A. Nanophotochromism //Org. Photon. Photovolt. — 2015. — V.3. — P. 8–41.

3. Sansalone L., Tang S., Zhang Y., Thapaliya E.R., Raymo F.M., Garcia-Amoro J. Semiconductor quantum dots with photoresponsive ligands // Top Curr Chem (Z). -2016. -V. 374. -P. 73–1–71–30.

4. Cayuela A., Soriano M. L., Carrillo-Carriornb C., Valcarreel M.. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency // *Chem. Commun.* — 2016. — V. 52. — P. 1311–1326.

5. Barachevsky V.A., Kobeleva O.I., Ayt A.O., Gorelik A.M., Valova T.M., Krayushkin M.M., Yarovenko V.N., Levchenko K.S., Kiyko V.V., Vasilyuk G.T. Optical polymer materials with photocontrolled fluorescence // Opt. Mater. — 2013. —V. 35. — P. 1805–1809.

6. Barachevsky V.A., Venidiktova O.V., Kobeleva O.I., Gorelik A.M., Ayt, A.O., Krayushkin M.M., Tameev A.R., Sigeikin G.I., Saveliev M.A., Vasiluyk G.T. Multifunctional nanostructured photochromic photoswitches // IEEE Conference Publications. Nanotechnology (IEEE-NANO), 2015 IEEE 15th International Conference on Nanotechnology — 2015. — P. 358–361.

7. Barachevsky, V.A. Advances in photonics of organic photochromism // J. Photochem Photobiol. A. Chemistry. – 2018. – V. 354. – P. 61–69.

8. Барачевский, В.А. Фотохромные наночастицы и их свойства // Кристаллография. — 2018. — Т. 63. — С. 293–297. [Crystallogr.Rep. — 2018. — Vol. 63. — Р. 271–275].

УДК 541.49:547.642

DOI: 10.26103/MZ.2019.99.29.026

СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРОЯВЛЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МОЛЕКУЛ ФОТОХРОМНЫХ СПИРООКСАЗИНОВ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

Т.М. Валова¹, В.А. Барачевский^{1,2}, А.И. Шиенок³, Н.Л. Зайченко³

¹Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия ³ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия

Спирооксазины являются хорошо исследованным классом фотохромных соединений, которые проявляют положительный фотохромизм, превращаясь под действием УФ излучения из бесцветной спирооксазиновой формы А в фотоиндуцированную окрашенную мероцианиновую форму В [1].



Мероцианиновая форма возвращается в исходное состояние либо под действием видимого света, либо спонтанно в отсутствии излучения. Скорость обесцвечивания возрастает при нагревании. Эта форма благодаря наличию фенолятного кислорода может образовывать комплексы с катионами металлов, проявляющие положительный или отрицательный фотохромизм.

В отличие от подобных комплексов молекул нитро-замещенных индолиновых спиропиранов с катионами металлов отрицательный фотохромизм комплексов спирооксазинов проявляется существенно реже [2].

В настоящей работе представлены результаты сравнительного исследования комплексообразования молекул спирооксазинов, содержащих в оксазиновом фрагменте электроно-донорные (I, II) и электроно-акцепторные (III и IV) заместители, с ионами Mg²⁺ и Tb³⁺.

Спирооксазин I в ацетонитриле в исходном состоянии бесцветен и характеризуется двумя полосами поглощения с максимумами при 250 и 365 нм (рисунок 1, кривая 1). После УФ облучения появляется полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом при 575 нм (рисунок 1, кривая 2).



до (1) и после (2) УФ облучения



После введения в раствор катионов Mg²⁺ раствор окрашивается без воздействия УФ излучения (рисунок 2, кривая 1). При облучении раствора видимым светом он не обесцвечивается (рисунок 3, кривая 2). Интенсивность полосы поглощения окрашенной формы возрастает после облучения раствора УФ светом (рисунок 3, кривая 3). При этом максимум полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы батохромно смещается на 30 нм относительно максимума полосы поглощения мероцианиновой формы в отсутствии ионов Mg²⁺ (таблица 1).

Подобные, но более эффективные необратимые превращения наблюдаются после введения в раствор соединения I ионов тербия Tb³⁺ (рисунок 3).

Подобные спектральные обнаружены изменения И для спирооксазина II (таблица 1).



Рисунок 3 — Спектры поглощения спирооксазина I в ацетонитриле в присутствии катиона Tb³⁺ до (1), после облучения видимым светом (2) и последующего УФ облучения (3). [I]:[Me]=1:100

Таблица 1 — Спектральные характеристики спирооксазинов в ацетонитриле без и в присутствии ионов металлов.

Соединение	Металл (L:Me)	λ _Α ^{макс} , ΗΜ	D _А макс	λ _Β ^{макс} , ΗΜ	D _В макс	$\Delta D_B{}^{\phi o \tau}$	$\substack{\pm\Delta\lambda_B,\\ HM}$
		365 575	0,370	575	0.24	0.23	
T	Mg ²⁺	365	0,380	605	0.47	0.25	20
1	1:100	605	0,120	605	0,47	0,35	30
	Tb^{3+}	360	0,230				
	1:100	610	1,890	610	2,40	$\Delta D_B^{\phi o \tau}$ 0.23 0,35 0,51 0,14 0,33 1,15 0,68 0,97 0,88 1,66 1,33 0,92	35
		360	0,390				
	-	580	0,004	580	0,14	0,14	-
п	Mg^{2+}	360	0,380				
11	1:100	605	0,080	605	0,41	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	25
	Tb^{3+}	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$					
	1:100	610	1,300	610	2,45	1,15	30
		350	0,240				
		605	0,001	605	0,68	0,68	-
ш	Mg^{2+}	350	0,250				
	1:100	585	0,001	585	0,97	0,97	-20
	Tb^{3+}	350	0,240				
	1:100	565	0,004	565	0,88	0,88	-40
		360	0,490				
	2	605	0,002	605	1,66	1,66	-
IV	Mg ²⁺	365	0,510				
<u> </u>	1:100	580	0,002	580	1,33	1,33	-25
	Tb ³⁺	360	0,50				
	1:100	560	0,05	560	0,97	0,92	-45

Примечание: $\lambda_A^{\text{макс}}$ и $\lambda_B^{\text{макс}}$ — длины волн максимумов полос поглощения

спироциклической A и мероцианиновой открытой B форм, соответственно; $D_A^{\text{макс}}$ и $D_B^{\text{макс}}$ — величины оптической плотности в максимумах полос поглощения спироциклической и мероцианиновых форм, соответственно; $\Delta D_B^{\phi o \tau}$ — фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы; $\pm \Delta \lambda_B$ — величина спектрального сдвига максимума полосы поглощения мероцианиновой формы комплексов относительно максимума полосы поглощения этой формы в отсутствии ионов; L:Me — соотношение молекул фотохромного соединения лиганда и иона металла.

В отличие от спирооксазинов I и II с электроно-донорными заместителями, фотохромные соединения III и IV, содержащие электроно-акцепторные нитро-группы, при введении в их растворы в ацетонитриле катионов металлов до облучения не окрашиваются (рисунки 5, 6; таблица 1), а полоса поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы сдвигается не в длинноволновую, а в коротковолновую спектральную область до 45 нм в зависимости от природы ионов (таблица 1).



Рисунок 5 — Спектры поглощения спирооксазина III в ацетонитриле в присутствии катиона Tb³⁺ до (1), после УФ облучения (2), последующей темновой релаксации (3) и в процессе облучения видимым светом (4, 5). [III]:[Me]=1:100



Рисунок 6 — Спектры поглощения спирооксазина IV в ацетонитриле в присутствии катиона Tb³⁺ до (1), после УФ облучения (2), последующей темновой релаксации (3,4) и в процессе облучения видимым светом (5). [IV]:[Me]=1:100

Выводы

Анализ представленных данных спектрально-кинетического исследования комплексов спирооксазинов с ионами металлов показывает, что в отличие от ранее исследованных спиропиранов комплексы молекул спирооксазинов, различающихся природой заместителей в оксазиновом фрагменте (с электроно-донорными и электроно-акцепторными свойствами), с катионами металлов проявляют только положительный фотохромизм и не обладают обратным фотохромизмом. В случае спирооксазинов с электроно-донорными пиперидино- и морфолиновыми заместителями окрашенные комплексы до облучения образуются, но они не проявляют фотохромных превращений.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию МЦАИ РАН.

Список использованных источников

1. Photochromic Materials. Eds. Tian H., Zhang J. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. Weinheim, Germany. – 2016.

2. Barachevsky V. A. Negative photochromism in organic systems // Rev. J. Chem. - 2017. - V. 7. - P. 334-371.

ИМПУЛЬСНЫЙ НЕЛИНЕЙНЫЙ ФОТОХРОМНЫЙ МОДУЛЯТОР

А.О. Айт¹, В.А. Барачевский^{1,2}

¹Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

В настоящей работе представлена математическая модель импульсного нелинейного фотохромного модулятора, позволяющая моделировать и рассчитывать технические характеристики многослойного фотохромного быстродействующего модулятора света, предназначенного, в том числе для защиты органа зрения от интенсивного импульсного излучения техногенного характера.

Для обеспечения задачи защиты органа зрения от внезапных световых вспышек разработана базовая модель многослойного фотохромного быстродействующего модулятора света. Модулятор состоит из комбинации стекол с низкоэмиссионными ИК отражающим покрытием и лавсановой пленки, на поверхность которой нанесен тонкий полимерный фотохромный слой (рисунок 1).



Рисунок 1 — Схема модулятора, состоящего из силикатных стекол (2) и (4), одно из которых содержит ИК-отражающее покрытие (1), и помещенной между ними полимерной фотохромной пленки (3)

Основным исполнительным элементом модулятора является тонкий полимерный фотохромный слой, нанесенный на полимерную подложку. Полимерный фотохромный слой состоит из полимерного связующего, по объему которого распределены молекулы фотохромного соединения **A**. При взаимодействии молекулы фотохромного вещества с фотоном происходит поглощение фотона. После поглощения молекула переходит в возбужденное состояние за счет энергии фотона после чего запускается фотохимическая реакция, в результате которой происходит перестройка молекулярной структуры молекулы А и появляется фотоиндуцированная форма исходной молекулы В. Для эффективного взаимодействия молекулы фотохромного соединения и фотона энергия фотона должна соответствовать положению полос поглощения молекулы.

Под фотохромизмом понимают обратимое превращение вещества из исходного состояния (A) в фотоиндуцированное состояние (B) под действием света hv_1 , сопровождающееся появлением или изменением поглощения в видимой области спектра. В свою очередь фотоиндуцированная форма В под действием более длинноволнового фотона с длиной волны hv_2 или даже под действием теплового кванта с энергией k_BT переходит обратно в фотоиндуцированную форму A:

$$\begin{cases} A \xrightarrow{h\nu_1} B \\ B \xrightarrow{h\nu_2, k_B T} A \end{cases}.$$
(1)

Для схемы фотохимических реакций (1) легко получить систему уравнений, описывающую кинетику накопления молекул В, находящихся в фотоиндуцированном состоянии, [1]:

$$\begin{cases} \frac{dn_B}{dt} = K_{AB}^{\nu} n_A - K_{BA}^{\nu} n_B + k_{\tau} n_A - k_{\tau}' n_B \\ n_A + n_B = n_0 \\ n_B(0) = 0 \end{cases},$$
(2)

где n_A , n_B – количество молекул A и B в оптически тонком слое толщиной δl , $K_{AB}^{v} = I_0^{v} \sigma_A^{v} \varphi_{AB}^{v}$, $K_{BA}^{v} = I_0^{v} \sigma_B^{v} \varphi_{BA}^{v}$ - константы скоростей прямой и обратной фотохимических реакций, I_0^{v} - спектральная плотность потока действующего света, σ_A^{v} , σ_B^{v} - спектральные плотности молекулярных коэффициентов поглощения молекул A и B, φ_{AB}^{v} , φ_{BA}^{v} спектральные плотности квантовых выходов прямой и обратной фотохимической реакций, k_{τ} , k_{τ}' - константы скоростей спонтанных термических переходов из A в B и обратно. В качестве начального условия положим равенство нулю количество молекул B при t=0. Решением дифференциального уравнения (2) является следующая формула (3):

$$n_{B}(t) = n_{0} \frac{K_{AB}^{\nu} + k_{\tau}}{K_{AB}^{\nu} + K_{BA}^{\nu} + k_{\tau} + k_{\tau}^{'}} \Big[1 - \exp(-(K_{AB}^{\nu} - K_{BA}^{\nu} + k_{\tau} - k_{\tau}^{'})t) \Big]$$
(3)

Для оптической плотности тонкого слоя толщиной δl справедливо следующее соотношение (4):

$$D^{\nu}(t) = \sigma_A^{\nu} c_0 \delta l + (\sigma_B^{\nu} - \sigma_A^{\nu}) c_B(t) \delta l.$$
⁽⁴⁾

Для расчета оптически толстых слоев последние разбиваются на N оптически тонких подслоев. В этом случае для данной модели имеем следующий рекурсивный алгоритм вычисления оптической плотности (5):

$$D^{\nu}(t) = \sum_{i=1}^{N} D_{i}^{\nu}(t), \qquad (5)$$

где
$$D_i^{\nu}(t) = \sigma_A^{\nu} c_0 \delta l_i + (\sigma_B^{\nu} - \sigma_A^{\nu}) c_B^i(t) \delta l_i$$
,
 $c_B^i(t) = c_0 \frac{\sigma_A^{\nu} \varphi_{AB}^{\nu} I_{i-1}^{\nu} 10^{-D_{i-1}^{\nu}(t)} + k_{\tau}^i}{(\sigma_A^{\nu} \varphi_{AB}^{\nu} + \sigma_B^{\nu} \varphi_{BA}^{\nu}) I_{i-1}^{\nu} 10^{-D_{i-1}^{\nu}(t)} + k_{\tau}^i + k_{\tau}^{'i}} \Big[1 - \exp \Big\{ -((\sigma_A^{\nu} \varphi_{AB}^{\nu} - \sigma_B^{\nu} \varphi_{BA}^{\nu}) I_{i-1}^{\nu} 10^{-D_{i-1}^{\nu}(t)} + k_{\tau}^i - k_{\tau}^{'i}) t \Big\} \Big]$

Чтобы перейти от спектральных плотностей величин к интегральным величинам по выбранному интервалу частот, следует провести соответствующее интегральное преобразование (6):

$$D(t) = \frac{1}{\nu_2 - \nu_1} \int_{\nu_1}^{\nu_2} D^{\nu}(t) d\nu \,. \tag{6}$$

Вычислив кинетику изменения оптической плотности для оптически тонких слоев и просуммировав их в соответствии с формулами (5)–(6), мы получим профиль изменения оптической плотности в фотохромном слое и динамику продвижения фронта «почернения» внутрь фотохромного слоя. Далее, зная спектральную плотность световой волны, падающей на модулятор, и учитывая спектральный коэффициент отражения ИКотражающего слоя, легко можно вычислить профиль тепловыделения в объеме фотохромного слоя и его динамику продвижения вглубь слоя. При чрезмерном тепловыделении также можно моделировать динамику волны плавления и разрушения полимерного фотохромного слоя.

Для решения поставленных выше задач построим математическую модель теплофизических процессов, сопровождающих перенос светового излучения через модулятор. Представленная ниже модель является моделью с сосредоточенными параметрами. Принцип составления сосредоточенными параметрами (узловых моделей c моделей) заключается в следующем. Рассматриваемое устройство или элемент разбивается на области, в каждой из которых температура считается не зависящей от пространственных координат и является функцией времени *T_i(t)* (изотермические области). Выделенная область считается точкой, узлом, в котором сосредоточена вся её теплоемкость C_i. Тепловое взаимодействие между узлами представляется потоком тепла Q_{ii} , обусловленным теплопередачей за счет конвекции, теплопроводности, лучистого теплообмена, выделение тепла q_i^{El} за счет теплового нагревания *і*-й поверхности электрическим током или их сочетания.

Для каждого узла записывается уравнение баланса тепла: алгебраическая сумма тепловых потоков в узле и мощность внутренних источников самого узла W_i , равная изменению внутренней энергии узла:

$$C_{i} \frac{dT_{i}}{dt} = \sum_{j=1, i=j}^{N} Q_{ij} + W_{i}, \quad i, j, = 1, 2, \dots, N.$$
(7)

При записи выражений для теплового потока от *i*-го узла к *j*-му учтем, что тепло передается от узла с большей температурой к узлу с меньшей. Конкретные выражения для потоков тепла соответствующей физической природы имеют следующий вид:

- конвекция, передача тепла с течением среды: $Q_{ij} = c \cdot G_{ij}(T_j - T_i)$, где, *с* - удельная теплоемкость, G_{ij} - массовый расход, $c \cdot G_{ii}$ - эквивалент потока;

- теплопроводность: $Q_{ij} = K_{ij}(T_j - T_i)$, где K_{ij} - коэффициент теплопередачи, $K_{ij} = \frac{1}{R_{ij}}$; R_{ij} - термическое сопротивление между узлами; такая же форма записи будет верна и для случая теплопередачи между твердой поверхностью и обтекающей её средой; коэффициент теплопередачи K_{ij} будет в этом случае определяться через коэффициент теплоотдачи α ;

- лучистый теплообмен: $Q_{ij} = K_{i,j}^l (U_j - U_i)$, где $K_{i,j}^l$ коэффициент лучистой теплопередачи; U_j , U_i - поверхностные плотности потоков излучения от *i*-го и *j*-го узлов. В соответствии с законом Стефана-Больцмана имеем: $U_i = \frac{\varepsilon_i \cdot \sigma_0 \cdot T_i^4}{A_i}$, где ε_i , A_i - степени черноты и коэффициенты поглощения для поверхностей, соответственно; σ_0 - постоянная Стефана-Больцмана, $\sigma_0 = 5,68 \cdot 10^{-8} \frac{Bm}{M^2 \cdot K^4}$. Коэффициент лучистой теплопередачи определяется через угловой коэффициент взаимной облученности φ_{ij} и площадь излучающей поверхности F_i , F_j :

$$K_{i,j}^{l} = \frac{\varphi_{ij} \cdot F_{i}}{1 + \varphi_{ij} \left(\frac{1}{A_{i}} - 1\right) + \varphi_{ji} \left(\frac{1}{A_{j}} - 1\right)}.$$

Имеет место соотношение взаимности $\varphi_{ij}F_i = \varphi_{ji}F_j$.

В соответствии с уравнением (7) и приведенным на рисунке 1 графом тепловых потоков, запишем систему дифференциальных уравнений, определяющих температурный режим слоев модулятора:

177

$$C_{1} \frac{dI_{1}}{dt} = \alpha_{0,1} F(T_{0} - T_{1}) - k_{1,2} F(T_{1} - T_{2}) + \varepsilon_{0,1}^{\scriptscriptstyle SK6} \sigma_{0} F(T_{0}^{4} - T_{1}^{4}) + Q_{1}^{\scriptscriptstyle U33}$$

$$C_{2} \frac{dT_{2}}{dt} = k_{1,2} F(T_{1} - T_{2}) - k_{2,3} F(T_{2} - T_{3}) + Q_{2}^{\scriptscriptstyle U33}$$

$$C_{3} \frac{dT_{3}}{dt} = k_{2,3} F(T_{2} - T_{3}) - k_{3,4} F(T_{3} - T_{4}) + Q_{3}^{\scriptscriptstyle U33}$$

$$C_{4} \frac{dT_{4}}{dt} = k_{3,4} F(T_{3} - T_{4}) - \alpha_{4,5} F(T_{4} - T_{5}) - \varepsilon_{4,5}^{\scriptscriptstyle SK6} \sigma_{0} F(T_{4}^{4} - T_{5}^{4}) + Q_{4}^{\scriptscriptstyle U33}$$
(8)

При составлении системы (8) предполагалось, что модулятор состоит из нескольких элементов, каждый из которых имеет площадь *F*. Ключевые точки, в которых мы будем следить за температурой, обозначены цифрами 1-4 на графе тепловых потоков. Температура в этих точках обозначена, соответственно, *T*₁,..., *T*₄; температура окружающей среды перед и после модулятора обозначена как *T*₀ и *T*₅. Также при составлении системы уравнений (8) использовались следующие обозначения: $k_{i,j}$ - коэффициент теплопроводности между узлами *i* и *j*; $\alpha_{i,j}$ - удельный коэффициент теплопередачи между твердой поверхностью и обтекающим ее воздухом, соответствующий узлам *i* и *j*; $\varepsilon_{i,j}^{3KB} = \frac{1}{\frac{1}{\varepsilon_i} + \frac{1}{\varepsilon_j} - 1}$

эквивалентный коэффициент лучистой теплопередачи между поверхностями, соответствующими узлам *i* и *j*; σ_0 - постоянная Стефана-Больцмана, C_i - теплоемкость слоя, соответствующего *i*-му узлу; $Q_j^{\mu_{3,n}}$ - выделение тепла в j-м узле за счет поглощения потока светового излучения.

При необходимости отслеживания динамики распределения температуры внутри фотохромного слоя последний разбивается на подслои, для каждого из которых записывается свое уравнение баланса тепловых потоков.

Для оценки скорости затемнения фотохромного модулятора отметим, что скорость поглощения фотона и перевод молекулы фотохрома в возбужденное состояние составляет порядка 10^{-12} с. В течение последующих 10^{-10} с происходит переход молекулы в фотоиндуцированную или исходную форму с трансформацией доли поглощенной энергии в тепловую. Пусть на модулятор падает световая волна с плотностью мощности излучения $1,6 \times 10^5$ Вт/м² в УФ диапазоне от

200 до 400 нм. Если считать среднюю энергию фотона в этом диапазоне равной 10^{-18} Дж, то получим плотность УФ излучения, падающего на модулятор, порядка $1,6\times10^{23}$ $\frac{\phi omoh}{c\cdot m^2}$. В фотохромной пленке концентрация фотохромных молекул составляет порядка 10^{21} $\frac{Moлекул}{m^2}$. Отметим, что интенсивность солнечного излучения составляет порядка 300 Вт/м², что составляет 3×10^{20} $\frac{\phi omoh}{c\cdot m^2}$. Таким образом, для снижения уровня светового излучения от указанной световой волны до уровня соответствует изменению оптической плотности на величину D = 2.7. Время «срабатывания» модулятора составит порядка 1 нс.

Таким образом, в работе представлены математические модели поглощения света фотохромным слоем и теплофизических процессов, сопровождающих перенос светового излучения через модулятор. Представленные модели позволяют рассчитать требуемые характеристики модулятора и провести математическое моделирование его работы при прохождении через него светового фронта техногенной световой вспышки.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части проведения теоретических исследований, и по программе Президиума РАН 1.8П (МЦАИ РАН, ЦФ ФНИЦ РАН) в части разработки конструкции фотохромных модуляторов света.

Список использованных источников

1. Барачевский В.А. Фотохромизм и его применение / В.А.Барачевский, Г.И.Лашков, В.А.Цехомский. — М: «Химия», 1977. — 279 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНТЕРМЕДИАТОВ БАКТЕРИОРОДОПСИНА В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ СИЛИКАТА СЕРЕБРА

Г.Е. Адамов, Н.О. Порошин, Е.В. Зиновьев, П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников

АО «ЦНИТИ «Техномаш», ул. Ивана Франко, д.4, 121108, Москва, Россия

1. Введение

Разработка новых гибридных структур, которые могут быть интегрированы в существующие технологии, является одной из наиболее важных задач, стоящих перед учеными. Новые гибридные бионаноструктуры со светочувствительными и нелинейными свойствами будут иметь многочисленные варианты применения, использующие их фотохромные свойства, способности к переносу и преобразованию энергии.

Наночастицы серебра широко используются в оптике, фотонике, электронике, химическом катализе, фотоэлектрических устройствах и др. передача энергии наночастиц [1]. Резонансная от серебра к бактериородопсину (БР) может быть использована, например, для повышения производительности преобразователей солнечной энергии на основе БР за счет ускорения его фотоцикла [2]. Квантовые точки и металлические наночастицы также могут служить в качестве источников энергии, которая может быть использована для расширения спектрального диапазона белков – транспортерах протонов [3].

Тем не менее, недостатки коллоидных наночастиц, такие как их низкая коллоидная стабильность, химическая реакционная способность и др. значительно ограничивают их применение.

Биофизические и биохимические свойства БР интенсивно изучались в последние годы, что делает его одним из наиболее тщательно исследованных белков, описанных в литературе [4]. Разветвленный фотохимический цикл БР, показанный на рисунке 1, включает в себя прямой и побочный циклы, при этом побочный фотоцикл берет начало из O-состояния. Прямой фотохимический цикл БР подробно описан в работе 1993 года [5], тогда как разветвленный фотохимический цикл, состоящий из по меньшей мере двух состояний, обозначаемых как Р и Q, открыт позднее, в 2002 [6]. При этом эксперименты и наблюдения указывают на то, что состояние Р на самом деле состоит из двух компонентов: с максимальным поглощением при 445 и 525 нм [7].

Целью данного исследования было изучение влияния наночастиц силиката серебра на фотохимические свойства фотохромного белка бактериородопсина, выделенного из бактерий *Halobacterium salinarum*.



Рисунок 1 — Разветвленный фотоцикл БР (а) и спектральные свойства его интермедиатов (b) [8]

2. Экспериментальная часть

2.1 Получение наночастиц силиката серебра

К 5 мл водного раствора нитрата серебра (с=0,28 мг/мл) при интенсивном перемешивании добавляли раствор силиката натрия из расчета по молям 2 к 1 в пользу AgNO₃ (стехиометрическое соотношение из реакции получения силиката серебра). В результате формируется суспензия характерного желтого цвета, соответствующего силикату серебра. Выпадение кристаллического осадка Ag₂SiO₃ в первые часы получения практически не наблюдалось.

Дополнительно были проведены реакции с избытком силиката натрия. В этом случае большая часть формирующегося силиката серебра выпадало в мелкодисперсный осадок. На рисунках 2-3 представлены спектр поглощения полученных суспензий наночастиц силиката серебра определения размеров результаты полученных наночастиц. И Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer, CША). Данное оборудование внесено в Государственный реестр средств измерений, регистрационный номер №20961-06. Параметры съемки: оптический диапазон сканирования 250-700 нм; скорость сканирования 480 нм/мин; ширина щели монохроматора 2 нм; шаг сканирования 1,0 нм.

Размер и дисперсности синтезированных наночастиц определяли методом динамического рассеяния света с помощью лазерного анализатора частиц Zetatrac (Microtrac Ink., США).

Электронные микрофотографии наночастиц были получены с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEOL **JEM-2100** напряжением κВ. снабженного с ускоряющим 200 сканирующей приставкой и CCD-камерой OLYMPUS QUEMESA. Съемку проводили при увеличениях от x50 тыс. до x250 тыс. Для анализа проводили обработку распределения наночастиц по размерам микрофотографий в программе Micro-Manager ImageJ.

Согласно полученным результатам, наночастицы силиката серебра имели средний диаметр ~33 нм и широкое распределение по размерам.



 стехиометрическое соотношение Na₂SiO₃ и AgNO₃;
 2 — 2-х кратный избыток Na₂SiO₃, 3 – 5-ти кратный избыток Na₂SiO₃
 Рисунок 2 — Спектр поглощения суспензий наночастиц силиката серебра при различном соотношении исходных реагентов



Рисунок 3 — Результат измерения размеров наночастиц силиката серебра (слева данные динамического рассеивания света, справа — просвечивающей электронной микроскопии)

2.2 Исследование взаимодействия сформированных наночастиц и бактериородопсина

Для исследования влияния наночастиц силиката серебра в 4 мл полученного раствора наночастиц добавляли 0,4 мл раствора бактериородопсина с концентрацией 10 мг/мл. В течение нескольких минут раствор (рН 8,5) изменял окраску с фиолетовой (присущей бактериородопсину) на желто-оранжевую. Затем в систему подкисляли добавлением разбавленной азотной кислоты, которая разрушает наночастицы силиката серебра, доводя до pH 4,2. В результате введения НNO₃ окраска раствора возвращалась в исходное фиолетовое состояние.

Наблюдаемые изменения окраски раствора регистрировались с помощью спектрофотометрических измерений.

На рисунке 4 представлены спектры поглощения полученной суспензии и раствора бактериородопсина. В обоих случаях концентрация БР составляет 1 мг/мл. Данные спектров поглощения позволяют сделать влиянии силиката серебра на спектральные вывод о свойства бактериородопсина. Видно уменьшение вклада в спектр поглощения основного состояния БР и увеличение вкладов от интермедиатов. Следует отметить отсутствие влияния исходных растворов — нитрата серебра и силиката натрия - на спектральные свойства бактериородопсина. Эксперимент с подкислением раствора также подтверждает гипотезу, что именно наночастицы силиката серебра влияют на спектральные свойства бактериородопсина.



Рисунок 4 — Спектры поглощения суспензий, содержащих силикат серебра и бактериородопсин, при pH 8,5 (1) и при pH 4,2 (2). Кривая 3 — контрольная суспензия бактериородопсина

2.3 Исследование фотоцикла бактериородопсина, модифицированного наночастицами

Стенд для исследования фотохромных свойств суспензий с бактериородопсином, состоял из галогенового источника тестирующего излучения (ЛОМО), Nd:YAG лазера с $\lambda = 532$ нм (модель LCS–DTL–318) и спектрофотометра S150-2-1024USB (SOLAR TII), работающего под управлением компьютера. Тестирующее излучение от источника проходило через кювету с раствором и фокусировалось на оптоволокне спектрофотометра. Измерения проводились в непрерывном режиме с временем экспозиции 200 мс. Получаемые спектральной оптической плотности образцов.

Для исследования влияния наночастиц на фотоцикл бактериородопсина кювета с исследуемой суспензией помещалась на стенд, где периодически облучалась лазерным излучением с длиной волны 532 нм и плотностью мощности 40 мВт/см².

На рисунках ба и бб показаны изменения оптической плотности во времени для бактериородопсина и для суспензии, содержащей бактериородопсин и наночастицы силиката серебра, на длинах волн 412, 470 и 570 нм. Их отличие обусловлено изменением параметров фотоцикла бактериородопсина, в результате чего происходит существенное увеличение концентрации промежуточных интермедиатов в системе.



 б – для суспензии, содержащей бактериородопсин и наночастицы Ag₂SiO₃
 Рисунок 6 — Изменение оптической плотности во времени на длинах волн 412, 470 и 570 нм

На рисунке 7 показана спектральная оптическая плотность структур, образованных БР и наночастицами силиката серебра до, во время и после облучения лазерным излучением с длиной волны 532 нм и плотностью мощности 40 мВт/см². Видно, что наибольшее изменение в оптической плотности приходится на области, соответствующие основному состоянию БР и его интермедиату Р.

Вклад интермедиатов в экспериментальные спектры определялся путем аппроксимации экспериментальных спектров методом наименьших квадратов. Теоретическая состояла кривая суммы ИЗ вклалов интермедиатов фона. Зависимости коэффициентов И экстинкции интермедиатов от длины волны были взяты из работы [9]. Фон подбирался в виде монотонно спадающей и одинаковой для всех экспериментальных спектров функцией. При таком способе выбора фона, постоянная составляющая интермедиатов может входить в фоновую кривую, полученную после минимизации, что говорит только об изменении концентраций интермедиатов относительно некоторой неизменной

составляющей. Поэтому, для удобства восприятия, для каждого интермедиата (за исключением основного состояния БР570) выбирался минимальный всем экспериментальным вклал по спектрам его и добавлялся к фону, и одновременно вычитался из его вклада во всех спектрах на эту величину. На рисунках 8-9 показаны экспериментальные спектры, результат их аппроксимации, вклады интермедиатов и фона в разные моменты воздействия лазерного излучения на длине волны исследуемую систему, содержащую 532 нм на бактериородопсин и наночастицы силиката серебра. Поведение фона качественно совпадает с результатами, полученными в работе [10]. Видно хорошее описание экспериментальных спектров при принятых допущениях.



Рисунок 7 — Спектральная оптическая плотность системы БР и силиката серебра до, во время и после облучения лазерным излучением с длиной волны 532 нм и плотностью мощности 40 мВт/см². Цифры соответствуют моментам времени, отмеченным на рисунке бб



Рисунок 8 — Расчетный вклад отдельных интермедиатов фотоцикла бактериородопсина в оптическое поглощение суспензии, содержащей БР и наночастицы Ag₂SiO₃, в начальной точке равновесия



Рисунок 9 — Расчетный вклад отдельных интермедиатов фотоцикла бактериородопсина в оптическое поглощение суспензии, содержащей БР и наночастицы Ag₂SiO₃, в разные моменты воздействия на систему возбуждающего лазерного излучения

Также был изучен отклик бактериродопсина и его интермедиатов на воздействие лазерного излучения с длиной волны λ=474 нм. Изменение их концентрации относительно исходной (темновой), при воздействии лазерного излучения с длиной волны λ=474 нм показано на рисунке 10, там же приведено изменение суммарной концентрации БР и его суммарная концентрация интермедиатов. Видно, что БΡ И его интермедиатов остается практически неизменной. С учетом того, что при аппроксимации спектров на сумму концентраций БР и его интермедиатов накладывалось никаких ограничений, можно говорить не о работоспособности (применимости) выбранной модели.



Рисунок 10 — Расчетный вклад концентраций отдельных интермедиатов бактериородопсина в оптическое поглощение суспензии, содержащей БР и наночастицы Ag₂SiO₃, относительно их исходных значений, в разные моменты воздействия на систему лазерного излучения с длиной волны λ=474 нм

3. Заключение

В результате анализа определены интермедиаты бактериородопсина с наибольшей динамикой концентраций — это основное состояние БР и интермедиаты L, M, P и Q.

Возможным объяснением наблюдаемых изменений в фотоцикле бактериородопсина в присутствии наночастиц силиката серебра может быть изменение под влиянием наночастиц энергетических уровней БР в образующейся гибридной наноструктуре, что приводит к изменению механизма фотоциклических превращений - увеличению темнового времени релаксации интермедиатов (в частности, L, M, P и Q) и увеличению квантового выхода реакции фотопревращения БР благодаря усилению электромагнитного поля в образующейся гибридной наноструктуре.

Отсутствие влияния исходных растворов (для получения наночастиц силиката серебра) нитрата серебра и силиката натрия на спектральные свойства бактериородопсина, и их влияние при смешивании, может быть обусловлено наличием условий для образования поверхностного плазмонного резонанса на наночастицах силиката серебра.

Список использованных источников

1. Marjorie Lismont, Carlos A. Páez, Laurent Dreesen A one-step shorttime synthesis of Ag@SiO2 core-shell nanoparticles Journal of Colloid and Interface Science 447 (2015) 40–49

2. Konstantin Mochalov, Daria Solovyeva, Anton Chistyakov, Boris Zimka, Eugeni Lukashev, Igor Nabiev, Vladimir Oleinikov Silver nanoparticles strongly affect the properties of bacteriorhodopsin, a photosensitive protein of Halobacterium salinarium purple membranes Materials Today: Proceedings 3 (2016) 502 – 506

3. Nicolas Bouchonville, Michael Molinari, Alyona Sukhanova, Mikhail Artemyev, Vladimir A. Oleinikov, Michel Troyon, and Igor Nabiev Chargecontrolled assembling of bacteriorhodopsin and semiconductor quantum dots for fluorescence resonance energy transfer-based nanophotonic applications APPLIED PHYSICS LETTERS 98, 013703 2011

4. Stuart, J. A., and Birge, R. R., 1996, Characterization of the primary photochemical events in bacteriorhodopsin and rhodopsin, in Biomembranes (A. G. Lee, ed.), JAI Press, London, pp. 33–140.

5. Popp, A., Wolperdinger, M., Hampp, N., Braüchle, C., and Oesterhelt, D., 1993, Photochemical conversion of the o-intermediate to 9-cis-retinal-containing products in bacteriorhodopsin films, Biophys. J. 65:1449–1459.

6. Gillespie, N. B., Wise, K. J., Ren, L., Stuart, J. A., Marcy, D. L., Hillebrecht, J., Li, Q., Ramos, L., Jordan, K., Fyvie, S., and Birge, R. R., 2002, Characterization of the branched-photocycle intermediates P and Q of bacteriorhodopsin, J. Phys. Chem. B. 106(51):13352–13361

7. Wagner N.L., Greco J.A., Ranaghan M.J., Birge R.R. Directed evolution of bacteriorhodopsin for applications in bioelectronics // Journal of the Royal Society Interface. 2013. July 6. V.10(84): 20130197.

8. Jeffrey A. Stuart, Duane L. Marcy, Kevin J. Wise, Robert R. Birge. Volumetric optical memory based on bacteriorhodopsin. Synthetic Metals. 127 (2002) 3–15.

9. Craig Friedrich, Donald Lueking, Mark Griep Bacteriorhodopsinbased sensors US Patent 8,551,407 B2, 2009

10. Shankar Balasubramanian, Peng Wang, Richard D. Schaller, Tijana Rajh and Elena A. Rozhkova High-Performance Bioassisted Nanophotocatalyst for Hydrogen Production Nano Letters, Vol 13, pp 3365–3371, 2013.

КОМПЛЕКСЫ ЕВРОПИЯ СО СМЕШАННЫМИ ЛИГАНДАМИ В UV-ОТВЕРЖДАЕМЫХ СВЯЗУЮЩИХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

А.Ф. Смык, А.Л. Щеголькова, С.Г. Туровский, А.А. Кирьянов

Общество с ограниченной ответственностью «Джеймс Ривер Бранч», ул.Маршала Малиновского, д.6, корп.1, 123298, Москва, Россия

Исследование относится к области разработки многослойных носителей информации типа пластиковых карточек, в которых используются различные методы контроля подлинности.

Для этих целей традиционно сочетают слой, в котором сформирован созлаюший микрорельеф. заданную дифракционную картину голографического изображения. добавлением с флуоресцентных органических люминофоров. Часто такой слой не содержит красящих компонентов. Дополнительные изображения не визуализируются в видимом диапазоне света, но флуоресцируют под лействием ультрафиолетового или инфракрасного излучения [1].

Одной из самых эффектных и красивых скрытых защит в этом разделе являются бесцветные составы на основе хелатов европия. Отличительный идентификационный признак комплексов Eu – красный цвет эмиссии и узкополосый спектр люминесценции.

Однако, готовые композиции, представленные на рынке, как правило, не пригодны для изделий, многослойная структура которых спекается при t=150°C. Эмиссия оттисков после температурного воздействия ослабляется или может исчезать во времени вообще. Для решения этой проблемы проведен многофакторный эксперимент.

В процессе исследования использована инструментальная техника:

- инфракрасный спектрометр с Фурье-преобразователем Spectrum GX Perkin-Elmer;

- спектрофлуориметр RF 5301 PC SHIMADZU;

- спектрофотометр SolidSpec 3700 SHIMADZU;

- рентгенофлуоресцентный анализатор ED 2000 OXFORD;

- электронный микроскоп MIRA3 TESCAN;

- видеоспектральный компаратор VSC6000 Foster+Freeman.

Исходные материалы

1. Синтезированы два термостойких хелата Еи с добавлением в их состав 15-20% Тb.



1 — EuTTA₃·α,α'Dipy; 2 — EuTTA₃·TFFO₂; 3 — хелат Еи из краски UV-8 Рисунок 1 — Спектры возбуждения и эмиссии хелатов Еи

Оптические характеристики хелатов на бумажной хроматограмме практически идентичны (λв-max=358 нм, λлюм-max=615-618 нм). Хелат европия в связующем UV-8 не капсулирован.

2. В качестве связующих использован ряд фирменных UVотверждаемых составов с радикальным механизмом полимеризации. Выбраны UV-связующие по впитывающим и невпитывающим матрицам:

UV-1 TOYOINKARETS; Mixing White UV Foil Exc. 20900, Бельгия;

UV-2 TOYOINKARETS; Mixing White UV Exc. 40900, Бельгия;

UV-3 TOYOINKARETS; Transparent White UV Foil Exc. 20902, Бельгия;

UV-4 CERES; UV offset printing ink 80 Medium, Китай;

UV-5 BRANCHER, Transparent White, Франция;

UV-6 HOSTMANN-STEINBERG, CRS Pantone Transparent White, Германия;

UV-7 BASF, Ultraking 2000 СХС, Германия;

UV-8 TOYOINKARETS Red Invisible Fluo UV, EX. 047013, Бельгия (содержит хелат Eu).

По литературным данным, UV-отверждаемые составы с радикальной полимеризацией имеют определенную композицию. В них входят пигменты, мономеры, низкомолекулярные олигомеры, эпокси- или уретановые смолы, инициаторы полимеризации (бензофенон, хлортиоксантон), фоточувствительные ароматические или алифатические амины [2, 3].

Составы исследуемых UV-связующих отличаются по ряду добавленных компонентов. Основной состав представлен в таблицах 1, 2. Элементный анализ связующих и их зол в таблице 3.

Состав	Компоненты
Мономер	Бутилакрилат (3, 8), бутилакрилат–метилметакрилат (1, 2)
Олигомер	Уретанакрилат (3, 8), полиэфиракрилат (1, 2)
Смола	Ациклический эпоксид – акрилат сополимер (1, 2, 3, 8)
Наполнитель	CaCO ₃ (1, 2, 3)
Инициатор	Бензофенон (1, 2)
Дополнение	Нитроцеллюлоза (1, 2), перхлорвинил (3, 8), оптический отбеливатель (1, 2, 3, 8), тальк (1, 2, 3, 8)

Таблица 1 — Основной состав UV-связующих фирмы TOYOINKARETS

3. Термоклей Centro GraFico dg commercial grade 03 Adgesive для фольги горячего тиснения. Клей акриловый, белая дисперсия в воде pH-7,23. Сухой остаток 31,3%. Основа клея – полиметилметакрилат:бутилакрилат (3,7:1). В состав клея введен оптический отбеливатель, l=1-2мкм. Таблица 2 — Основной состав UV-связующих фирм CERES (4), BRANCHER (5), HOSTMANN-STEINBERG (6), BASF (7)

Состав	Компоненты
Мономер	Бутилакрилат (5, 6, 7), метилметакрилат (4)
Олигомер	Уретанакрилат (4, 5), Эпоксиакрилат (6, 7)
Смола	Полиуретан (4, 5), эпоксиакрилат (6), полиэфиракрилат
Наполнитель	CaCO ₃ (4, 6, 7)
Инициатор	Бензофенон (7), 2-хлортиоксантон (4, 5, 6)
	Нитроцеллюлоза (2,4,5), перхлорвинил (4,5,6,7), оптический
Дополнение	отбеливатель (4,5,6,7),
	силоксан (6,7), тальк (4,5)

4. Ламинационная полимерная пленка Centro GraFico dg EB-23-BNSI-005. Пленка бесцветная, прозрачная. Ламинат многослойный. Внешний слой – полиэтилентерефталат. Разделительный тонкий слой на основе воска. Пленочный слой на основе бутилметакрилата 1=8-10мкм.

5. Бумага для каталогов (матрица). Бумага не люминесцирует. В её состав введен TiO2.

На рисунке 2 а, б, в представлены спектры поглощения UVотвержденных связующих, голографической пленки и термоотвержденного клея.

Все образцы поглощают свет в диапазоне 220-325 нм, за исключением образца UV-8, который при λ =350 нм поглощает хелат Еu. Спектры образцов UV-1 и UV-3 фирмы ТОҮО идентичны. Спектры поглощения образцов других фирм так же идентичны.

Диапазон спектра 350-400 нм полностью открыт для возбуждения эмиссии хелатов в предполагаемых составах.

Композиты хелатов европия в экстремальных условиях.

Для синтеза бесцветных красок хелаты EuTTA3·а, a'Dipy и EuTTA3·TFFO2 вводили в количестве 5% в UV-отверждаемые связующие, кроме UV-8.

Все краски наносились на бумажные и голографические матрицы. Оттиски отверждались нефильтрованным UV-светом на UV-сушке TAOXIN GCT, модель TX UV40; скорость средняя, число прогонов – два. Затем на оттиски наносился ракельным способом термоотверждаемый клеевой слой (1=2мкм).

Дальнейшая сборка многослойной конструкции показана на рисунке - 3.

Спекание ламинационных пакетов проведено при температуре 150°С на ламинаторе LAMI ART 4 LSI, скорость средняя в один прокат. После проката полиэтилентерефталатную пленку удаляют по линии воска.

Результаты проведенных экспериментов представлены в таблицах 4 - 6.

тица 3	– Элемс	ентный	coctab	UV-CBAS	ующих	и их 30	(Z) In			C L	Ē	è	11
HT	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	s	CI	$ m K_2O$	CaO	Fe ₂ O ₃	Eu	Зольность, %	рН гидролизата
1	ı	ı	1,1	0,28	ı	1,27	ı	0,2	90,4	ı	'	0 0	1
	0,4	7,5	0, 4	23	0,23	0,58	I	0,2	66,7	0,45		2,0	10
-2	I	7,9	0,3	13,4	I	1,95	0,15	0,2	79,6	0,69	·	L 1 1	C1 11
2	I	7,6	0,4	23,4	0,24	0,55	I	0,2	66,9	0,32		14,/	71-17
-3	1,7	0,83	0,5	5,57	I	5,07	81,5	0,1	2,96	0,15	ı	157	C1 11
3	0,8	0,5	0,5	13,8	I	0,66	9,18	0,2	73	0,34	ı	1.7,7	71-11
-4	0,4	0,42	0,2	5,62	I	1,63	8,57	0,2	82,3	0,13	ı	0 00	10.7
4	0,4	3,58	0,2	10,7	I	0,78	I	0,8	83,9	ı	ı	20,0	10,2
-5	0,1	2,88	1	31,1	I	21,3	27,9	0,1	2,79	10,5	'	99	2 2
5	I	15,3	1,6	78,9	I	0,77	I	I	4,69	3,7	ı	0,0	<i>ر</i> ,0
-6	I	I	1,9	10,3	I	2,41	0,8	0,2	76,2	6,42	ı	3 (1	0.05
6	0,2	0,64	4,7	18,1	I	0,58	0,19	2,2	70,9	3,53	ı	12,21	し, ノーノ
-7	I	0,2	2	9,67	I	1,6	0,73	0,3	76,3	7,1	ı	٧٥	c o
7	I	0,37	4,4	17,6	I	0,73	0,49	0,4	71,7	3,51	'	0,4	0,2
8-	2,2	2,34	0,4	5,61	6,03	5,06	56,6	I	3,5	5,55	12,7	89	5 L
8	I	8,78	0,5	30,6	15,7	2,98	0,2	·	4,99	9,72	21,4	0,0	C,1

30
ИХ
И
зующих
связ-
>
5
2
состан
ментный
– Эле
ń
ца
ЛИ



a — UV-отверждаемые связующие фирмы TOYO UV-1, 2, 3, 8;
 б — UV-отверждаемые связующие других фирм UV- 4, 5, 6, 7;
 в — голографическая пленка до (1) и после (2) разделения по восковому слою; термоотверждаемый клей (3)

Рисунок 2 — Спектры поглощения



а - состав нанесен на бумагу;

б – состав нанесен на плёнку

Рисунок 3 — Сборка пакетов для ламинирования

Естественно, интенсивность люминесценции падает после экстремальных условий, создаваемых в процессе ламинации. Кроме того, отмечено негативное воздействие на яркость люминесценции компонентов некоторых составов (в частности, UV-3, 6).

Таблица 4 — Оттиски на бумаге без термической обработки

	UV-1	UV-2	UV-3	UV-4	UV-5	UV-6	UV-7	UV-8
EuTTA ₃ ·α,α'Dipy								
EuTTA ₃ ·TFFO ₂								

Таблица 5 — Оттиски на бумаге в пакете после термической обработки (150°C)

	UV-1	UV-2	UV-3	UV-4	UV-5	UV-6	UV-7	UV-8
EuTTA ₃ ·α, α'Dipy								
EuTTA ₃ · TFFO ₂								

Таблица 6 — Оттиски на пленке в пакете после термической обработки (150°C)

	UV-1	UV-2	UV-3	UV-4	UV-5	UV-6	UV-7	UV-8
EuTTA ₃ ·α, α'Dipy								
EuTTA ₃ · TFFO ₂								

Динамику интенсивности люминесценции хелатов в структуре многослойных носителей контролировали в течении 4 месяцев.

Положительные технические решения на основе обоих хелатов в композициях многослойных конструкциях отмечены красным цветом, жёлтым цветом отмечено ослабление люминесценции, пустые ячейки обозначают гашение люминесценции. Приоритетным направлением при выборе UV-связующих являются материалы фирмы «TOYOINKARETS».

Результаты испытаний указывают на очень сложную многофакторную зависимость люминесценции от природы хелатов, состава связующих, клея, бумажной матрицы и условий термической обработки.

Список использованных источников

1. Яцимирский К.Б. Химия комплексных соединений. - Киев: Наукова думка. 1966. С. 167-170, 242-243.

2. Патент РФ. №2552629, мпк СО8618/08, опубл. 10.06.2015 бюл. №16.

3. Patent application US 2017/0058134. мпк СО9Д 11/101.

4. Melby L.R., Rose N.J., Abramson E., Caris I.C. J./ Amer. Chem. Doc., 1964. - p. 86, 23, 5117.

СПОСОБ МАРКИРОВКИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОСТРАНСТВЕННО РАСПРЕДЕЛЕННЫХ МИКРОЧАСТИЦ СТИМУЛИРУЕМЫХ ИНФРАКРАСНЫХ ЛЮМИНОФОРОВ

А.В. Горбась, Н.А. Конькова, В.В. Кузьмин, А.А. Пономарев, С.Г. Туровский, Д.В. Ширяев

ФГУП «18 Центральный научно-исследовательский институт» Министерства обороны Российской Федерации, Свободный проспект, д.4, 111123, Москва, Россия

Одной важнейших задач подтверждения подлинности ИЗ материальных носителей информации и защиты их от частичной или полной подделки является создание специальных маркировок, обеспечивающих возможность надежной приборной аутентификации информационного носителя путем нанесения скрытого кода. исключающего возможность внесения несанкционированных изменений.

предназначена Разработанная технология для маркирования электронных компонентов, но может быть использована и для более широкого круга материальных объектов, таких, как банкноты, ценные документы и предметы искусства. Она предполагает нанесение на объект скрытой маркировки с её последующей приборной идентификацией. Разработанная маркировка содержит в качестве основных компонентов композицию люминесцентных соединений на основе ионов редкоземельных металлов (P3M) с заданными спектральнокинетическими свойствами и параметрами оптического тушения.

Особенностью данной технологии является нанесение маркировки на заданный участок поверхности объекта, с образованием в плоскости наблюдения хаотического уникального распределения люминесцирующих частиц не менее двух типов, с последующим считыванием данного распределения и фиксации его в базе данных, и/или сравнении полученного образа с образом, хранящимся в базе данных. Таким образом, указанная маркировка является уникальной для каждого охраняемого от подделки материального объекта. Основным отличием предложенного технического решения является использование в составе маркировки люминесцентных веществ, как правило, не отличающихся спектральными и кинетическими свойствами, но имеющими различное оптическое тушение под действием дополнительного, так называемого стимулирующего излучения.

Маркировочный состав, кроме сложности воспроизведения (или имитации), отвечает специфическим требованиям, в числе которых можно назвать безопасность по отношению к маркируемому объекту, безопасность применения маркировочных составов для человека, многообразие отличительных признаков, позволяющих создавать и различать необходимое количество уникальных составов, высокая сохранность нанесенной маркировки и возможность надежной приборной идентификации.

Способ указанной идентификации маркировки включает портативное устройство, обеспечивающее наблюдение поверхности маркировки с необходимым увеличением, облучение области маркировки излучениями требуемой плотностью мощности с В заданных спектральных возбуждения диапазонах для И стимуляции люминесцентного излучения отдельных частиц, И фиксирование пространственного распределения светящихся частиц до и после приложения стимулирующего излучения.

С учетом приведенных требований, для надежного скрытого маркирования с последующей приборной идентификацией используются люминесцентные вещества, специально синтезированные для решения поставленной задачи, и не имеющие распространенных имитаторов (то есть функциональных аналогов) в иностранной или отечественной промышленности.

Важным обстоятельством является также то, что явление люминесценции имеет различные проявления - в частности, такие, как фосфоресценция, электролюминесценция, оптическое тушение, антистоксовая, вспышечная люминесценция и другие, что позволяет существенно расширить функциональные возможности маркировки.

Передача энергии между различными ионами P3M в многоактиваторном люминофоре носит достаточно сложный характер, и зависит от его состава, структуры и даже технологических особенностей получения кристалла, поэтому данные вещества особенно привлекательны маркировок создания люминесцентных для с нестандартными оптико-физическими свойствами. При этом, даже совсем незначительные различия в соотношении ионов РЗМ в составе кристаллической структуры могут приводить к принципиальным изменениям в спектральном составе, кинетике разгорания и затухания полос люминесценции, и иных параметров, подлежащих приборной регистрации. Это, в свою очередь, позволяет создавать значительное количество различных маркировок, отличающихся по приборным свойствам.

Проблема, решаемая с использованием разработанной технологии, состоит в расширении ассортимента средств защиты материальных объектов от подделки, и последующей идентификации их подлинности путем создания скрытых маркировок, решающих задачи надежного определения подлинности объекта. Результат, достигаемый при реализации разработанной технологии, состоит в повышении степени защиты материальных объектов. Для достижения указанного технического результата предложено наносить на поверхность объекта состав, представляющий собой дисперсию двух люминесцентных веществ в оптически прозрачном связующем. Оба эти вещества должны обладать практически одинаковыми спектрами возбуждения в диапазоне длин волн от 700 до 1200 нм, иметь близкие спектры стоксовой или антистоксовой люминесценции и кинетику разгорания/затухания люминесценции. При этом одно из веществ должно обладать свойством оптического тушения в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм.

Маркировку можно наносить полиграфическим способом печати, а также тампонным способом. Это не исключает других вариантов нанесения маркировки, в том числе и предварительное нанесение маркировки на клеящуюся подложку с последующим перенесением подложки на объект. Обычно используют частицы люминесцентных веществ, размеры которых лежат в диапазоне от 1 до 20 мкм.

достижения указанного результата разработан способ Для идентификации указанного типа маркировки. При реализации этого наблюдение способа проводят маркировки под воздействием возбуждающего излучения в заданном диапазоне спектра, фиксируют заданное исходное распределение люминесцирующих частиц на поверхности маркировки. Затем, не снимая возбуждающего излучения, на маркировку воздействуют стимулирующим излучением в диапазоне длин волн от 300 до 700 нм, фиксируют тушение части светящихся точек, фиксируют второе распределение, вносят результат сравнения в базу данных, и/или сравнивают полученное распределение с распределением, хранящимся в базе данных.

Для регистрации взаимного расположения частиц разработано специальное портативное устройство, которое включает объектив, камеру с ИК сенсором для фиксации распределения ИК люминесцирующих частиц, источники возбуждающего и стимулирующего излучения, набор светофильтров и устройство обработки полученного изображения.

Также, разрабатывается специальный программный комплекс, обеспечивающий возможность идентификации индивидуальной маркировки путём сравнения серии изображений, полученных при считывании, с эталонными изображениями, находящимися в базе данных.

Методы сравнения основаны на выявлении и регистрации ключевых точек изображения и их окружения с последующим считыванием характерных признаков. Эти методы обладают устойчивостью к возможным искажениям при считывании маркировки, таким как:

– неполное гашение или неполная активация маркировки;

- изменения яркости свечения частиц;

– искажения масштабирования (в том числе фокусировка);

– искажения, связанные с пространственным расположением считывающего устройства.
В качестве программного комплекса используются искусственные нейронные сети (элементы искусственного интеллекта) с применением современных решений оптимизации архитектуры, алгоритмы машинного зрения и выявления наиболее значимых признаков, позволяющие принимать решение о соответствии изображений маркировки идентифицируемого объекта записям (эталонным изображениям) в базе данных автоматически.

Для определения подлинности объекта (выявления соответствия идентифицируемого объекта конкретной записи в базе данных) применяются следующие методы:

– динамическая модификация и последующее сравнение записей в базе эталонов и результатов наблюдения для коррекции изменений в ориентации считывающего устройства;

– использование предварительно обученных и внесенных в базу нейросетей и словарей векторных признаков для полностью автоматического распознавания объекта и отображения оценки соответствия эталону;

– векторизация градиентов отклика и сравнения количества и расположения стоков и истоков поглощения (излучения) с эталонным значением в базе.

Таким образом, для решения поставленной задачи маркирования объектов предлагается использовать совокупность как минимум двух материалов, обладающих различными параметрами оптического тушения люминесценции и практически идентичными спектральнокинетическими параметрами люминесценции при возбуждении в заданном спектральном диапазоне.

Предлагаемые технические решения на основе новых люминесцентных материалов с оптическим тушением, включая способ идентификации пространственного распределения люминесцентных частиц в составе маркировки, оптимально решают поставленную задачу, обеспечивая требуемый уровень защиты от фальсификации, надежности контроля, а также защиту от расшифровки и воспроизведения применяемых материалов.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

К.С. Левченко¹, К.А. Чудов¹, Г.Е. Адамов¹, Н.О. Порошин¹, П.А. Чичева¹, П.С. Шмелин², Е.П. Гребенников²

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия ²АО «ЦНИТИ «Техномаш», ул. Ивана Франко, д.4, 121108, Москва, Россия

Актуальность развития материалов на основе бензоциклобутена подтверждается количеством появляющихся В последние голы публикаций. В 2017 году было опубликовано более 3900 статей, "бензоциклобутен". Высокий содержащих упоминание интерес к материалам на основе бензоциклобутена обусловлен комплексом физико-химических свойств: низкая диэлектрическая уникальных постоянная (2,65), высокое напряжение пробоя (5,3 МВ/см), высокая термическая стабильность (потеря веса <1,7 %/ч при t=350°C), низкое поглощение влаги [1], в сочетании с хорошими механическими свойствами (предел прочности, модуль упругости, относительное удлинение при разрыве).

Основными известными способами модификации бензольного кольца бензоциклобутена являются реакции электрофильного замещения, такие как галогенирование (бромирование), нитрование, формилирование ацилирование. Полученные продукты используют или как промежуточные получения фотоили термоотверждаемых для мономерных или олигомерных составов. Таким образом, формилильные, галогеновые или ацильные группы вводят в реакции Виттига, Хека или нуклеофильного обмена, как представлено на рисунке 1, полученные нитрогруппы впоследствии восстанавливают до аминогрупп.



Рисунок 1 — Пути модификации бензоциклобутена по бензольному кольцу

Данные способы представляются привлекательными для систем, не содержащих заместители в циклобутеновом фрагменте, но являются неприемлемыми для таких соединений, как 1-этоксибензоциклобутен или 1-гидроксибензоциклобутен. При взаимодействии данных соединений с кислотами Льюиса или реагентами электрофильного замещения для них характерно раскрытие цикла и осмоление продуктов. Бензоциклобутен является лишь относительно стабильной системой, и прямое введение заместителей приводит обычно к смеси продуктов. Так, например, авторами [2] исследована реакция бромирования бензоциклобутена в различных условиях. Использование бромирования в уксусной кислоте приводит к существенному снижению выходов целевого продукта (58%) и наличию 26,6% непрореагировавшего бензоциклобутена. Авторами была также предпринята попытка генерирования in situ бромирующего агента (Br₂) за счет реакции бромоводородной кислоты с гипохлоридом натрия и серной кислотой. Такой подход, представленный на рисунке 2, не дает существенных преимуществ, т.к. наряду с основным продуктом (71,5%) авторы выделяют трудноразделимую смесь побочных продуктов. рассматривались бромирования такие подходы, которые Для обеспечивают удаление агрессивных продуктов реакции (HBr) за счет использования гетерофазных систем. Для этого в бензоциклобутен (органическую фазу) добавляли воду. таких **VCЛОВИЯХ** В 4бромбензоциклобутен был выделен с выходом 77%.



Рисунок 2 — Пути модификации бензоциклобутена по бензольному кольцу

В литературных источниках встречается много примеров методик бромирования бензоциклобутена в различных условиях, однако, практически во всех случаях повторяется набор указанных побочных продуктов [3-7].

Формирование ряда побочных продуктов в реакции бромирования в монофазе и большая селективность при проведении реакции

в гетерофазной системе могут быть объяснены наличием в системе высвобождаемой в процессе бромирования бромоводородной кислоты. В работах [8,9] отмечается, что в ее присутствии циклобутеновый цикл способен раскрываться, давая 2-бромэтилбензол. Отмечается также чувствительность бензоциклобутена [10] по отношению к фтороводородной кислоте, которая в условиях стояния при комнатной температуре приводит к стеклообразному прозрачному продукту, не бензоциклобутен. содержащему исходный Анализ ИК спектра полученного продукта указывает на наличие в системе монозамещенного бензольного кольца.

Раскрытию циклобутенового цикла может способствовать и сам бром при повышенных температурах. В работе [11] описывается реакция получения тетрабромида о-ксилола взаимодействием брома с 1,2-дибромбензоциклобутеном при нагревании до 150°C, как показано на рисунке 3.



Рисунок 3 — Бром индуцируемое раскрытие бензоциклобутенового кольца

Два атома брома могут быть введены в бензоциклобутеновое кольцо в положения 2 и 5 с помощью метода, описанного в работе [12], с общим выходом 78,6%. Полученный 2,5-дибромбензоциклобутен может быть использован для получения 2,5-дикарбоновой кислоты, как показано на рисунке 4.



Рисунок 4 — Схема получения 2,5-дизамещенных бензоциклобутенов

Галогензамещенные по циклобутеновому фрагменту производные бензоциклобутена могут быть получены либо за счет галогенирования бензоциклобутена, протекающего по радикальному механизму, или посредством синтеза из не содержащих бензоциклобутеновый фрагмент прекурсоров. В работе [13] бромирование бензоциклобутена осуществляли N-бромсукцинимидом в присутствии перекиси бензоила (РВО), протекающая при кипячении в четыреххлористом углероде в течение 2,5 ч., как показано на рисунке 5.



Рисунок 5 — Схема синтеза 1-Бромбензоциклобутена реакцией бензоциклобутена с N-бромсукцинимидом (NBS)

Ко второму типу относятся, например, реакции карбенов, представленные на рисунке 6, с циклогепта-1,3,5-триеном [14].



Рисунок 6— Схема синтеза бензоциклобутена реакцией карбенов с циклогепта-1,3,5-триеном

При взаимодействии циклогепта-1,3,5-триена карбеном, с генерируемым из трихлорметана в присутствии метилата натрия, образуется 8,8-дихлор-бицикло[5.1.0]окта-2,4-диен, дегидрогалогенирующийся до целевого 1-хлорбензоциклобутена при нагревании более 140°С с выходом 48%. К этому же типу реакций можно отнести реакции пиролиза 1,1-дихлорметилтолуола проточного вакуумного [15]. Полученный 1-галогензамещенный бензоциклобутен может быть введен в реакции замещения с алкенсодержащими S,N,O-нуклеофилами, в в том числе, образованием реакции Гриньяра т.д., с И кремнийорганических мономерных или олигомерных композиций [16].

Другой пример реакции электрофильного замещения - реакция нитрования. Нитрование проводят в классических мягких условиях в уксусной кислоте при 0 °C [17]. Недостатком описанного способа является то, что наряду с основным продуктом выделяются продукты полимеризации и нитрования промежуточного призводного, представленные на рисунке 7.



Рисунок 7 — Рекция нитрования бензоциклобутена

К подобным результатам приводят реакции Фриделя-Крафтса в присутствии сильных кислот Льюиса. Например, ацетилирование в нитрометане, сероуглероде или хлористом метилене при 0°С приводит к 2-(2-хлорэтил)ацетофенону с выходом до 48%, рисункок 8.



Рисунок 8 — Модификация бензоциклобутена с помощью реакции ацетилирования

Проведение процесса при более низких температурах (-40°С - -8°С) приводит к смеси продуктов, основным из которых является 2-(2-хлорэтил)ацетофенон. Низкие температуры позволяют выделить целевой продукт с выходом до 28%.

В литературе известны другие примеры успешного катализа кислотами Льюиса электрофильного замещения в бензоциклобутене. Авторами работ [18,19] описывается формилирование бензоциклобутена дихлорметиловым эфиром в присутствии четыреххлористого титана, как показано на рисунке 9.



Рисунок 9 — Модификация бензоциклобутена с помощью реакции формилирования

Другим интересным и высокоэффективным подходом к получению формилбензоциклобутена является формилирование с использованием реактива Гриньяра. Для этого бромпроизводное бензоциклобутена при охлаждении льдом смешивают с магниевой стружкой и добавляют диметилформамид, как показано на рисунке 10. Реакция протекает гладко с выходом до 90%. Полученный продукт очищают перегонкой при 90°С и 3,5 мм.рт.ст. [20-24].



Рисунок 10 — Модификация бензоциклобутена реакцией формилирования ДМФА бензоциклобутенил магний бромида

Формил бензоциклобутен является ценным исходным материалом для синтеза винилбензоциклобутена по схеме, представленной на рисунке 11. В работе [25] синтезируется винилбензоциклобутен в условиях реакции Виттига. Реакцию проводят при температуре –78–20°С в присутствии n-BuLi, метилтрифенилфосфин бромида и получают целевой винилбензоциклобутен с выходом 78%.



Рисунок 11 — Модификация бензоциклобутена реакцией формилирования ДМФА бензоциклобутенил магний бромида

Реактив Гриньяра использовался для введения и других заместителей. Так добавление серы к раствору бензоциклобутенил магний бромида в безводном тетрагидрофуране приводит к меркаптобензоциклобутену с выходом порядка 60%, как показано на рисунке 12 [26].



Рисунок 12 — Модификация бензоциклобутена с помощью реакции формилирования ДМФА бензоциклобутенил магний бромида

В работе [27] 4-бромбензоциклобутен использовался для введения метилсилациклобутанового фрагмента посредством промежуточного 4бензоциклобутенил магнийбромида. Полученный продукт способен к термополимеризации, полимеризации под действием катализа или УФ облучения.

Гидроксильный заместитель в бензоле бензоциклобутена может быть получен взаимодействием формилбензоциклобутена с пермонофосфорной кислотой, сгенерированной in situ из пентоксида фосфора и 70% перекиси водорода, как показано на рисунке 13 [28].



Рисунок 13 — Реакция получения 4-гидроксибензоциклобутена

Известен также способ получения 4-гидроксибензоциклобутена и 4аминобензоциклобутена замещением брома в соответствующем бромпроизводном, катализируемым соединениями меди по схеме, показанной на рисунке 14 [29].



Рисунок 14 — Реакция получения гидроксибензоциклобутена и 4-аминобензоциклобутена

4-Бром или йод производные бензоциклобутена являются ценными реагентами во многих синтезах, таких как реакция Хекка, реакции Сузуки [30], Стилле или замещения с введением атома азота или кислорода [31-33] и т.д.

В работе [34] 2017 года описан синтез 4-винилбензоцилобутена с помощью реакции Хекка, как показано на рисунке 15. Реакцию проводили в автоклаве при температуре 80°С под давлением в присутствии ацетата палладия, трифенилфосфина, карбоната калия и диметилформамида. В результате двухчасового синтеза целевой продукт удается выделить с выходом 78,5%:



Рисунок 15 — Синтез 4-винилбензоциклобутена

4-Винилбензоциклобутен может представлять, как самостоятельный интерес в качестве мономера, так и являться исходным реагентом для последующих синтезов. Например, в работе [35] авторами демонстрируется возможность никелевого катализа в реакции Хекка, как показано на рисунке 16.



Рисунок 16 — Пример реакции Хекка с винилбензоциклобутеном

Замещение галогенов на амино- или оксигруппы происходит обычно в присутствии таких оснований, как t-BuOK, K2CO3 в присутствии катализаторов на основе палладия или солей меди. Выходы подобных реакций достигают 60-80%.

Встречаются примеры введения ацильных фрагментов с помощью реакции литирования 4-бромбензоциклобутена с последующим взаимодействием полученной соли с эфирами сложных кислот. Таким образом может быть получен 4-трифторацетат бензоциклобутена [36], как показано на рисунке 17.



Рисунок 17 — Пример реакции получения 4-трифторацетилбензоциклобутена

Таким образом, модификация бензоциклобутена и его производных с целью получения производных с требуемыми свойствами является решаемой задачей, количество способов синтеза материалов на основе бензоциклобутена практически не ограничено. С помощью описанных методик могут быть получены производные бензоциклобутена с большим набором функциональных групп, что открывает возможность для синтеза производных бензоциклобутена с требуемыми свойствами. Таким образом, может быть создана целая группа материалов, применимых в качестве диэлектрических изолирующих слоев, функциональных материалов OLED устройств, материалов оптических волноводов, полимерных материалов для имплантов с высокой биосовместимостью и химической стойкостью и т.д.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках Соглашения № ЭБ 075-02-2018-1140 от 26.09.2017 (Внутренний № 14.577.21.0273). Уникальный идентификатор RFMEFI57717X0273).

Список использованных источников

1. C. Kubasch, J.W. Bartha Water uptake of a low-k-dielectric film: Combining capacitance and gravimetric measurements Microelectronic Engineering, Volume 106, June 2013, Pages 177–181;

2. LarryS.Corley.US 4898999 A, 1990;

3. Rehahn Matthias, Roth Michael, Von Seggern Heinz, Schmechel Roland, Ahles Marcus. US 20080214838 A1 (2008);

4. Lloyd, J.B.F.; Ongley, P.A. Tetrahedron, 1965, v. 21, p. 245–254;

5. Bassindale,A.R. et al.; Journal of the Chemical Society [Section] B: Physical Organic, 1969, p. 12–15;

6. Hejun LÜ, Yiqian Chen, Hongbo Fei, Peng Cho Tang, Li Wang, Shenglan Wang, Hao Zheng. EP 2236500 A1EP2236500; 2010;

7. Kim, Bongsoo; Choi, Seong Ho; Zhu; Frisbie, C. Daniel; Journal of the American Chemical Society, 2011, v. 133, 49; p. 19864 – 1987;

8. Goverdhan Mehta , Sambasivarao Kotha. Tetrahedron, 2001, v. 57, is. 4, p. 625–659;

9. Horner, L.; Schmelzer, H. G.; Thompson, B. Chem. Ber. 1960, 93, 1774;

10. M.P. Cava, D. R. Napie.J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, (9), pp 2255–2257;

11. Jensen, F.R.; Coleman, W. E.; Berlin, A. J. Tetrahedron Letters 1962, v. 3 (1), 15–18;

12. WalkerKA, MarkoskiLJ, MooreJS.Synthesis, 1992, 12: p. 1265-1268;

13. M.P. Cava, D. R. Napie.J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, (9), pp 2255–2257;

14. TerBorg, A.P.; Bickel, A. F.Recueildes Travaux Chimiquesdes Pays-Bas, 1961, 80 (11), p. 1217–1222;

15. P.Schiess.S. Rutschmann, Van Vien Toan. Tetrahedron Letters, 1982, v.23, №36, p. 3669–3672;

16. JunxiaoYang, YawenHuang, KeCao.Recent Progress in Benzocyclobutene Related Polymers, Polymerization, Dr. Ailton De Souza Gomes (Ed.), InTech, (2012). p. 202–222;

17. J.B.F. Lloyd, P.A. Ongley. Tetrahedron Letters, 1964, v.20, p 2185–2194;

18. S. Kotha, N. Sreenivasaclmry, S. Llalder. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 1999, 9 (17), p. 2565–2568;

19. P. J. Thomas, R. G. Pews. Synthetic communications, 1991, 21 (22), p. 2335–2340;

20. P. J. Thomas, R. G. Pews. Synthetic communications, 1991, 21 (22), p. 2335–2340;

21. Harth, Eva; Van Horn, Brooke; Lee, Victor Y.; Germack, David S.; Gonzales, Chad P.; Miller, Robert D.; Hawker, Craig J. Journal of the American Chemical Society, 2002, v. 124, 29; p. 8653–8660;

22. Yasunori Uetani, Jun Fujiwara.EP 2460795 A1, 2012;

23. P. J. Thomas, R. Garth Pews. US 5349095 A 1994;

24. Patent; VANDERBILT UNIVERSITY; WO2008/24435; 2008;

25. Harth, Eva; Van Horn, Brooke; Lee, Victor Y.; Germack, David S.; Gonzales, Chad P.; Miller, Robert D.; Hawk-er, Craig J.; Journal of the American Chemical Society; vol. 124; nb. 29; (2002); p. 8653–8660;

26. P.J. Thomas., M. A. Gonzalez and R. G. Synthetic communications, 1995, 25(18), p. 2813–2817;

27. Hu, Huan; Liu, Lili; Li, Zheng; Zhao, Cuijiao; Huang, Yawen; Chang, Guanjun; Yang, Junxiao; Polymer (UnitedKingdom); vol. 66; (2015); p. 58–66;

28. P.J. Thomas, R. G. Pews. Synthetic communications, 1991, 21 (22), p. 2335–2340;

29. Michael F. Farona. Prog.Polym.Sci., 1996, v. 21, p.505–555;

30. Patent; PIRAMAL ENTERPRISES LIMITED; KUMAR, Sanjay; SHARMA, Rajiv; HALDER, Somnath; SAWAR-GAVE, Sangameshwar Prabhakar; DEORE, Vijaykumar Bhagwan; WO2015/125085, 2015;

31. Patent; Duksan Neolux Co. Ltd.; Lee, Jae Woo; Pyeon, Yun Son; Kim, Ki Won; Chae, Yon Hae; Lee, JongWook; (59 pag.); KR2016/35448, 2016;

32. Shanghai institute of Organnic Chemistry, Chinese Academy of Sciences; Fang, jiang; Zhou, Jun-Feng; Luo, yijie; Wang, JiaJia; Jin, kaikai; Wang, Yuanjiang; (13 pag.); CN104311401; 2016;

33. Jiangsu Hengrui Medicine Co., Ltd.; Shanghai Hengrui Pharmaceutical Co. Ltd.; EP2236500; 2010;

34. Patent; Mianyang Dagaote New Material Co., Ltd.; Feng, Yi; Wang, Yunfeng; (10 pag.); CN106397085, 2017;

35. McAtee, Jesse R.; Martin, Sara E.S.; Cinderella, Andrew P.; Reid, William B.; Johnson, Keywan A.; Watson, Donald A.; Tetrahedron; vol. 70; nb. 27-28; (2014); p. 4250–4256;

36. Yijie Luo, Jing Sun, Jiajia Wang, Kaikai Jin, Fengkai He Qiang Fang. A Novel Thermo-Polymerizable Aromatic Diamine: Synthesis and Application in Enhancement of the Properties of Conventional Polyimides. Macromol. Chem. Phys. 2016, 217, 856–862. DOI: 1 0.1002/macp.201500492. IV. Технологии и материалы для микросистемной техники

ЭЛЕМЕНТНАЯ БАЗА МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

Н.В. Прудников^{1,2}, Е.А. Леонова¹, В.В. Кузнецов², И.В. Кузьмина², В.М. Егоренков², Б.Ю. Паршиков³

¹ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

 ²ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия
 ³ЗАО «Московский научно-исследовательский телевизионный институт», ул. Гольяновская, д.7а, стр.1, 105094, Москва, Россия

микросистемной Быстрое развитие техники, аспекты ee применения требуют проведения исследований практического по созланию нетрадиционной элементной базы лля изделий МСТ. в частности фотоприемников на основе новых физических принципов.

В настоящее время задача получения информации об объектах с помощью тепловидения решается по двум направлениям: создание охлаждаемых фотонных многоэлементных приемников изображения на узкозонных полупроводниках и создание неохлаждаемых тепловых использовании тепловой (основанных на энергии поглощенного излучения объекта) болометрических И пироэлектрических многоэлементных приемников изображения. В области дальнего ИК диапазона спектра предельные значения обнаружительной способности фотонных И тепловых приемников сближаются, несмотря на принципиально меньшую чувствительность тепловых приемников. Отсутствие необходимости в охлаждении последних, а также более простая И дешевая технология изготовления делают ИХ конкурентоспособными В сравнении с фотонными, а задачу совершенствования тепловых приемников актуальной.

Исследования по созданию теоретических и технологических основ построения формирователей сигналов теплового изображения (ФСИ) с улучшенной обнаружительной способностью в диапазоне длин волн спектра 8 – 12мкм. основаны на предложенных принципах волновой микромеханики (использование бегущих упругих волн в микроволноводах), благодаря чему они обладают свойствами внутреннего самосканирования теплочувствительных, например, пироэлектрических, элементов и внутреннего усиления полезного сигнала [3]. У нас в стране работы в области создания микромеханических устройств обработки информации, использующих бегущие упругие волны в микроволноводах, проводятся более 10 лет [4]. За это время разработаны теоретические основы и создана лабораторная технология получения микромеханических устройств на бегущих упругих волнах.

Разработаны И созданы макетные образцы матриц упругих микроволноводов. Основанные на результатах этих работ оценки возможность создания простых неохлажлаемых показывают микромеханических формирователей сигналов теплового изображения, не требующих при производстве субмикронных топологических норм, при одновременном улучшении обнаружительной способности.

Рассматриваемые самосканирующиеся ΦПУ являются неохлаждаемыми приемниками теплового принципа действия. Падающее излучение приемник ИК объекта повышает температуру на теплоизолированного чувствительного элемента, что приводит изменению свойств материала вследствие проявления тепловых эффектов, например, болометрического (изменения удельного сопротивления или электрической емкости чувствительного элемента) Повышение температуры пироэлектрического. ΔT можно или определить уравнением:

$$\Delta T = \frac{\varepsilon \Phi_0}{\left(G_{th}^2 + \omega^2 C_{th}^2\right)^{1/2}},\tag{1}$$

где Φ_0 — амплитуда мощности входного периодического теплового потока (сигнала), ε — степень черноты чувствительной поверхности, G_{th} — теплопроводность между теплоизолированным чувствительным элементом и общим базовым электродом, поддерживающим массив теплочувствительных элементов, C_{th} — теплоемкость чувствительного элемента, ω - круговая частота входного теплового сигнала.

В случае матрицы чувствительных элементов, опрашиваемых раз за кадр развертки, теплоемкостью пренебрегают:

$$\Delta T = \frac{\varepsilon \Phi_0}{G_{th}}.$$
(2)

Качество различных инженерных конструкций чувствительных элементов можно сравнивать по значениям их теплопроводности (или теплового сопротивления). Так, в микроболометрической матрице 340×240 фирмы Honeywell для одного элемента $G_{th} = 10^{-7}$ Вт/К (при физическом пределе для приемника площадью 50 мкм 10^{-8} Вт/К). В гибридной пироэлектрической матрице 245×328 фирмы Texas Instruments $G_{th} = 3,3\cdot10^{-6}$ Вт/К; в монолитной матрице возможно достижение значений $G_{th} = (0,3\div7)\cdot10^{-6}$ Вт/К.

Образующиеся на чувствительных элементах электрические сигналы считываются электронными схемами, размещенными на подложке под элементами, изготовленными по кремниевой ПЗС-технологии с топологической нормой до 0,5 мкм. (рисунок 1).



Рисунок 1 — Структурная схема формирователя сигналов изображения

Волноводный опрос ячеек позволяет отказаться от сложных электронных схем опроса болометрических ячеек, требующих при изготовлении топологических норм $\approx 0,5$ мкм, при этом достижимы более высокие значения чувствительности ячеек, чем в болометрических ячейках биматериальной конструкции.

Микромеханический волновод бегущих упругих волн представляет собой тонкую (0,1...5 мкм) узкую полоску металла (или диэлектрика), закрепленную концами в натянутом состоянии. Упругая волна возбуждается приложением деформирующего участок волновода короткого сигнала начала развертки (например, пондеромоторным воздействием электрического поля) и распространяется по волноводу в виде локальной деформации с постоянной скоростью. Волна может иметь изгибный (поперечный), продольный, или крутильный характер. Величина деформации в проводившихся исследованиях кремниевых 0,1...0,3 мкм, микроволноводов достигала скорость волны ЛО 100...300 м/с.

Теплочувствительным элементом является теплоизолированная полоска пироэлектрика, например, пирокерамики, над поверхностью которой на расстоянии d закреплена натянутая металлическая полоска, играющая роль волновода упругих изгибных волн. Упругая волна, возбужденная в виде локальной деформации $x = x_0 f(x,t)$ (пунктир), перемещается вправо со скоростью v, определяемой геометрическими и механическими параметрами микроволновода, и с той же скоростью перемещается область уменьшенного зазора $(d-x_0)$ между поверхностями поверхности волновода пироэлектрика. Заряд пироэлектрика, И соответствующий тепловой картине, проецируемой на него, наводит в электростатической соответствии с принципом индукции заряд противоположного знака в металле волновода. Движение участка упругой деформации вдоль волновода приводит к поочередному сканированию зарядов имеющихся на поверхности пироэлектрика, Q_0 ,

и возникновению тока $i_c = \frac{dq_{ind}}{dt}$ в цепи волновода (q_{ind} — заряд, индуцированный в волноводе). Ток усиливается зарядочувствительным усилителем, входное сопротивление которого равно нулю вследствие

наличия емкостной отрицательной обратной связи. Заряд попадает по волноводу, являющемуся проводником, на вход зарядового усилителя и является полезным сигналом о распределении температуры по площади пироэлектрической мишени. Полезный сигнал разности температур информацию соседних участков несет 0 пироэлектрической мишени, температурном т.е. 0 контрасте наблюдаемых объектов, чье изображение сформировано объективом тепловизора на мишени. При отсутствии температурного контраста у объекта сигнал равен нулю. Следует подчеркнуть, что известные и тепловые, и фотонные ФПУ не обладают указанной замечательной особенностью, полезный сигнал в них пропорционален температуре элемента изображения, а не разности температур соседних элементов. Изображение земных объектов в диапазоне 8-12 мкм обладает малой контрастностью, так как определяется разностью температур объектов, которая мала. Отсюда – уменьшение реальной обнаружительной способности таких ФПУ, ограничение чувствительности земным фоном. Самосканирующееся микромеханическое устройство может работать в двух режимах: в режиме периодического прерывания теплового потока от объекта и в режиме без прерывания с запоминанием зарядовой картины в ЗУ электронного обрамления и ее корректировками при появлении полезного сигнала, вызванного локальным изменением картины. Последнему режиму соответствует возможность формирования сигнала изображения с узкой полосой частот и потому уменьшенным влиянием шумов усилительного тракта на полезный сигнал.

Поперечная переменная с амплитудой F_0 сила, приложенная к струне, приводит к изгибу и появлению у элемента струны поперечной скорости с амплитудой V_0 :

$$V_0 = \frac{F_0}{Z_{cmp}}.$$
(3)

Возбуждение волны возможно с использованием переменного электрического поля.

Найдем амплитуду изгибной волны, возбуждаемой в полосковом волноводе приложением перпендикулярно участку его поверхности переменного электрического поля:

$$E = E_0 \cos\left(\frac{1}{2}\omega t\right). \tag{4}$$

Переменная составляющая возникающей силы давления на

поверхность волновода равна:

$$F_{\Box} = F_0 \cos \omega t = \frac{\varepsilon_0 S E_0^2}{4} \cos \omega t; \quad F_0 = \frac{\varepsilon_0 S E_0^2}{4}, \tag{5}$$

где S = ah – площадь участка волновода, на которую действует поле. Для волновода из пленки кремния с натяжением $\sigma = 10^7 \div 10^8$ Па

и $\rho = 3 \cdot 10^3$ кг/м³, фазовая скорость равна:

$$v_{\phi} = \sqrt{\frac{10^7}{3 \cdot 10^3}} = 57, 7_M/c.$$
(6)

Полагая длину изогнутого участка волновода, «снимающего» сигнал с мишени, равной $a = \lambda/2$ где λ – длина изгибной волны в волноводе, a – размер чувствительного элемента мишени (30 мкм), получим: 1 = 60 мкм, длительность сигнала при v = 100 м/с равна: $t_c = \frac{\lambda}{2} = 3 \cdot 10^{-7}$ с,

частота основной гармоники:
$$f = \frac{1}{2t_c} = 1,7 \cdot 10^6 \, \Gamma$$
ц.

Для оценки значений величин воспользуемся гармоническим приближением. В случае гармонических колебаний справедливо соотношение:

$$V_0 = A\omega,\tag{7}$$

где V_0 — амплитуда скорости поперечных колебаний в струне.

проведенные исследования Таким образом, подтвердили возможность создания неохлаждаемых приемников на основе принципов волновой микромеханики. В дальнейшем необходимо разработать научно-технические пути создания устройства формирования изображения малоконтрастных тепловых объектов, создать работающий макет тепловизионного устройства, использующий разработанный формирователь сигналов и провести его всесторонние исследования. Ожидаемые характеристики в части чувствительности ФПУ, массогабаритных характеристик и топологических норм превосходят современный уровень параметров, существенным является что основанием для улучшения параметров элементной базы различных устройств микросистемной техники.

Следует отметить также, что в перечне критических технологий федерального уровня микроэлектронная технология, как основа развития микросистемной техники, включена в список приоритетных направлений развития науки и техники [2]. Общая микроминиатюризация в связи с развитием нанотехнологии приведет к резкому снижению потребления энергии (от ваттных потребляемых мощностей энергии к милливаттным).

Интенсивное развитие микросистемной техники и последние достижения в области нанотехнологий позволят в ближайшее время создать целый ряд миниатюрных устройств различного целевого назначения с большим спектром практического применения (сенсорные микросистемы, микромеханические системы различного рода, миниатюрные имплантируемые биостимуляторы и др.). Несмотря на их перспективность и значимость использования в современной технике, исследования и разработки автономных энергоемких надежных источников энергии с длительным сроком службы для таких систем не проводятся в необходимом объеме.

Для питания изделий перспективной микро- и наносистемной техники необходимо и возможно создание источников энергии, обладающих совокупностью таких свойств как:

– минимальные размеры — порядка 1÷10 мм³, в том числе пленочные;

- удельная энергетическая емкость — не менее ~1 ГДж/кг;

– срок эксплуатации — не менее 10 лет.

Эта задача наилучшим образом может быть решена при использовании новых принципов получения электрической энергии из энергии других видов.

Список использованных источников

1. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Под редакцией Мальцева П.П., — М. Техносфера, 2005г. — 590с.

2. План фундаментальных исследований Российской академии наук на период до 2025года. Раздел Физические науки — М. Наука, 2006г. — 125–129с.

3. Чесноков В.В., Чесноков Д.В. Модуляция света упругими волнами в мембранных волноводах. Труды Международной конференции «Авангардные технологии, оборудование, инструмент и компьютеризация производства оптико-электронных приборов в машиностроении». — Новосибирск, СГГА, 1995г. — ч.2. — 57–59с.

4. Драгунов В.П. Нелинейность упругих элементов микромеханических систем. — Микросистемная техника №6, 2004г. — 19–24с.

5. Чернов В.А., Палагушкин А.Н., Прудников Н.В., Сергеев А.П., Сигейкин Г.И., Леонова Е.А. Изготовление и исследование свойств наноструктур для прямого преобразования ядерной энергии в электрическую с использованием эмиссии вторичных электронов» // Нано- и микросистемная техника. 2010г. № 11, 2–9с.

ЛАЗЕРНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ МИКРОСИСТЕМНОЙ ТЕХНИКИ

Н.В. Прудников^{1,2}, Е.А. Леонова¹, В.В. Кузнецов², И.В. Кузьмина², Б.Ю. Паршиков³, Ю.Е. Стукало¹, Л.Ю. Фетисов²

 ¹ΦГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия
 ²ΦГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия
 ³ЗАО «Московский научно-исследовательский телевизионный институт», ул. Гольяновская, д.7а, стр.1, 105094, Москва, Россия

Изделия микросистемной техники (МСТ) в функциональнозавершенном виде представляют собой информационно-управляющие системы различного назначения и базирования, структурно объединяющие подсистемы сбора и обработки информации в реальном масштабе времени для последующей выработки воздействий на исполнительные механизмы и элементы и далее на объект управления. Эти функции выполняются в заданных условиях и с требуемыми информационными, энергетическими, временными и надежностными показателями [1].

Изделия МСТ развиваются на основе научного, производственного и технологического заделов микроэлектроники. Однако коренное их отличие от изделий микроэлектроники состоит, прежде всего, в трехмерности их структуры, а исполнительные элементы должны обладать возможностью механического перемещения.

Современная микроэлектроника базируется на планарной технологии и фотолитографии, создающей рисунок топологии в слоях фоторезистивной маски. Главная особенность этой технологии — многоэтапное получение каждого уровня структуры или слоя микросхемы и соответственно большое число различных технологических операций при ее изготовлении.

Новым стимулом для развития лазерных микротехнологий является проведение таких разработок, как создание микроминиатюрных электромеханических и микрооптических устройств, выполняющих микродатчиков, микроминиатюрных исполнительных функции механизмов, микророботов и др. При создании таких устройств особенно особенность лазерной технологии, важным является такая как возможность создания объемных структур, т.е. реализация лазерной 3Dтехнологии.

В настоящее время лазерные технологии стали одними из приоритетных технологий в обработке различных материалов,

в обработке информации, в связи, биологии, медицине, в фотонике и оптоэлектронике, в экологическом мониторинге, в различных измерениях и научных исследованиях [2]. И хотя к настоящему времени в мире лазерные технологии обработки материалов составляют порядка 25% их значимость для этих целей невозможно переоценить, а ежегодные темпы роста мирового рынка лазерных технологий устойчиво держатся на уровне 10-15% и прогнозируется сохранение этих темпов и в дальнейшем [3].

Прогресс этого направления основывается на дальнейшем совершенствовании характеристик лазерного излучения (ЛИ) в части расширения области длин волн излучения, повышения стабильности частоты излучения, роста интенсивности импульсного излучения, повышения КПД, пространственной когерентности и т.д.

Перспективными, с точки зрения повышения указанных выше характеристик ЛИ, являются газовые ИК-лазеры высокой и средней мощности; твердотельные лазеры (ТТЛ) с накачкой полупроводниковыми лазерами (ППЛ); волоконные и полупроводниковые лазеры; фемтосекундные лазеры, обеспечивающие ультракороткие импульсы и ультравысокие интенсивности; рентгеновские и ВУФ-лазеры (область вакуумного ультрафиолета); ВУФ-эксимерные лазеры.

Дальнейшее совершенствование лазеров позволяет решать важные проблемы МСТ, в частности, такие как создание в ограниченном объеме твердого тела или на его поверхности микросистем, представляющих собой упорядоченные композиции областей с заданным составом, структурой и геометрией, статическая или динамическая совокупность которых обеспечивает реализацию процессов генерации, преобразования, передачи энергии и движения в интеграции с процессами восприятия, обработки, трансляции и хранения информации при выполнении запрограммированных операций и действий в требуемых условиях эксплуатации с заданными показателями [1].

Рассмотрение перспектив развития МСТ необходимо увязывать также с перспективами разработки и создания элементной базы и, прежде всего, миниатюрных твердотельных источников тока, новых типов приемников лазерного излучения, а также оптических материалов и покрытий, полимерных материалов. Так, например, для питания перспективной микро- и наносистемной техники необходимо и возможно создание источников энергии, обладающих совокупностью таких свойств как минимальные размеры — порядка 1÷10 мм³, в том числе пленочные; удельная энергетическая емкость — не менее ~1 ГДж/кг; срок эксплуатации — не менее 10 лет. Исследуются возможности создания приемника, основанного принципах нового типа на волновой (использование микромеханики бегущих упругих волн в микроволноводах). Такой приемник обладает свойствами внутреннего самосканирования теплочувствительных, например, пироэлектрических, элементов и внутреннего усиления полезного сигнала и при этом, наряду с улучшением чувствительности, упрощается технология их изготовления за счет отказа от жестких топологических норм при производстве чипов приемников изображения.

Новые эффекты взаимодействия лазерного излучения с веществом

В предыдущие годы взаимодействие интенсивного лазерного излучения с веществом изучалось весьма интенсивно как для решения фундаментальных задач (лазерный термоядерный синтез, например), так и в прикладных оборонных задачах (поражение боеголовок и т.д.). Эти исследования проводились с импульсами наносекундной до OT миллисекундной длительности или непрерывным излучением. Стремительное развитие лазерной техники открывает совершенно новые возможности, основанные на эффектах суперинтенсивного светового поля ультракоротких импульсов и связанных с ними совершенно новых таких образование ультрабыстрых релятивистских эффектов, как электронов, жестких квантов рентгеновского излучения и т.д. На рисунке освоения более коротковолнового диапазона 1 показаны этапы когерентного и некогерентного излучения (вплоть до генерации гаммаизлучения) лазерными средствами [2,4].



Рисунок 1 — Освоение коротковолнового диапазона когерентного и некогерентного излучения

Например, сейчас в США и ФРГ в текущем десятилетии планируются проекты, в которых лазеры на свободных электронах с использованием фемтосекундных лазерных импульсов для управления электронными импульсами позволят получить когерентное излучение порядка единиц Ангстрем. Это является исключительным достижением, когда релятивистские электронные пучки фемтосекундной длительности позволят иметь рентгеновские фемтосекундные импульсы высокой интенсивности с управляемой длиной волны, направления, фокусировки и т.д. Рентгеновские фемтосекундные импульсы даже при умеренной энергии этих импульсов будут весьма существенны для исследования структуры вещества, конденсированных сред, поверхностей и т.д. [2].

Особенности взаимодействия фемтосекундных ультраинтенсивных импульсов с веществом

Когда интенсивный лазерный свет взаимодействует с веществом, напряженность электромагнитного поля может намного превышать кулоновское внутриатомное поле, связывающее электроны в атомах. При интенсивности 10²⁰ Вт/см² напряженность лазерного электрического поля составляет порядка 10¹¹ В/см, что в 20 раз превышает электрическое поле, связывающее электроны в атоме водорода.

При интенсивностях на уровне 10¹⁷-10²³ Вт/см² взаимодействие лазерного света с веществом описывается уже законами релятивистской нелинейной оптики, как это видно на рисунке 2, где показана последовательность проявления всех этих принципиально новых нелинейных эффектов по мере увеличения интенсивности фемтосекундных лазерных импульсов [2,4].



Рисунок 2 — Рост интенсивности лазерного излучения во времени

Усиление фемтосекундных лазерных импульсов

Высокоинтенсивные фемтосекундные технологии, как технологии двойного применения, активно развиваются практически во всех высокоразвитых зарубежных странах, но наиболее значительные усилия в этом направлении предпринимаются в США (Ливерморская национальная лаборатория, Военно-морская лаборатория, Мичиганский университет), Англии (Резерфордовская лаборатория), Франции (Центр высокоинтенсивных лазеров), Германии (Институт Макса Борна) и Японии (Лазерный инженерный институт).

Фемтосекундные лазерные системы, развитие которых в последнее время привело к созданию мультитераваттных комплексов с длительностью импульсов 30-50 фс и интенсивностью до 10¹⁹-10²¹ Вт/см²,

открывают принципиально новые возможности создания новых лазерных систем. Прежде всего, это связано с созданием новых элементов ЛО и систем управления процессами инициирования ядерных реакций.

Источник излучения с пиковой мощностью 100 ТВт, длительностью импульсов 20 фс, частотой повторения 10 Гц и центральной длиной волны 800 нм позволяет при фокусировке реализовывать интенсивность ~ 10^{20} Вт/см², напряженность электрического поля ~ 10^{11} В/см, температуру ~ 10^{10} К и давление ~ 10^9 атм. [5].

Увеличение энергии в импульсе удалось получить благодаря открытию замечательной методики — усиление чирпированных импульсов. Она позволяет достигать энергии усиленных импульсов, близкие к энергиям насыщения, т.е. эффективно использовать энергию, запасённую в активной среде, и преодолевать ограничения из-за нелинейных эффектов. Практическое применение эффект изменения длительности импульса с линейной частотной модуляцией нашёл в радиолокационной технике. В своё время разработчики радиолокационных станций столкнулись с дилеммой, аналогичной той, что возникает при усилении мощных лазерных импульсов. Впервые принцип усиления чирпированных импульсов для получения ультракоротких импульсов мощных лазерного излучения был продемонстрирован в 1985 году. Принципиальная схема установки показана на рисунке 3.



Рисунок 3 — Схема установки усиления чирпированных импульсов

Параметрический метод усиления фемтосекундных импульсов

Почти сразу же после создания первых лазеров в 1962 г. С.А. Ахманов и P.B. Хохлов предложили использовать нелинейный эффект параметрического преобразования для создания лазера с плавной перестройкой длины волны. Сам эффект получается в нелинейном кристалле, причём для реализации максимальной эффективности используется условие синхронизма для волн, задействованных в процессе. Как известно, для этого используются кристаллы, обладающие двойным лучепреломлением, и их ориентация позволяет изменять длины волн нелинейного процесса. Усиление получается не за счёт индуцированного излучения в активной среде, а за счёт нелинейного преобразования волн в нелинейном кристалле. Длины волн при этом, могут плавно изменяться путём ориентации направлений пучков и наклона кристалла [6].

На основе эффекта параметрического преобразования были созданы источники лазерного излучения с плавной перестройкой длины волны в широких пределах. Эти оптические параметрические генераторы (ОПГ) сыграли важную роль в развитии лазерной физики. Также были созданы параметрические генераторы УКИ с плавной перестройкой по длинам волн. Принципиальной особенностью параметрических лазеров является использование лазерного источника накачки с соответствующей мощностью подходящего нелинейного в пучке высокого качества И кристалла. Совершенствование технологии выращивания нелинейных лазеров И эффективно кристаллов позволяют весьма использовать метод параметрического преобразования для получения УКИ.

В Институте прикладной физики РАН проведены обстоятельные исследования по выбору лазерных источников и нелинейных кристаллов для создания лазерной системы оптического параметрического усиления чирпированных импульсов, способной генерировать фемтосекундные импульсы сверхвысокой мощности. Выдающимся достижением в области генерации фемтосекундных импульсов петаваттного уровня являются работы Института прикладной физики РАН по созданию уникальной установки для генерации фемтосекундных импульсов с пиковой мощностью 0,56 ПВт с использованием параметрического усиления в кристаллах DKDP (дейтерированный фосфат калия). Общая блок-схема лазерной установки приведена на рисунке 4 [6].



Рисунок 4 — Блок-схема установки для получения фемтосекундных импульсов петаваттного уровня путём параметрического усиления (Институт прикладной физики РАН)

В качестве задающего генератора используется фемтосекундный лазер на Сг. форстерите (длина волны 1250 нм). Для накачки была создана уникальная лазерная установка на основе Nd: стекла, генерирующая импульсы длительностью ~ 1 нс с энергией до 300 Дж. Максимальная энергия импульса после сжатия достигала 24 Дж, а измерения автокорреляционной функции показали, что длительность сжатого импульса составляет 43 фс. Таким образом, на выходе получается пучок лазерного излучения с пиковой мощностью 0,56 ПВт, который можно сфокусировать в пятно с размерами до 3 мкм, что означает возможность достижения интенсивности на уровне 10^{22} Вт/см². Следует отметить, что эта установка является компактной по сравнению с установками такого типа. Она помещается в лабораторном помещении площадью 80 м².

Гибридный принцип усиления фемтосекундных импульсов

В Институте лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук (ИЛФ СО РАН) разработан гибридный принцип усиления фемтосекундных лазерных импульсов, в основе которого лежит одновременное использование лазерного и нелинейно-оптического (параметрического) усиления фазомодулированных методов (чирпированных) оптических импульсов [5]. Физическая природа методов усиления различна, что позволяет характеризовать принцип как гибридный. Этот принцип использует достоинства каждого из входящих в него методов усиления и дает возможность проводить усиление малопериодных импульсов длительностью менее 10 фc ло мультитераваттных мощностей с высоким контрастом и высокой эффективностью использования излучения накачки.

Перспективные направления литографии

Методы фотолитографии являются основной технологической базой для производства изделий микроэлектроники и микросистемной техники соответственно. В последние годы вкладываются огромные средства в создание фотолитографии нанометрового уровня с использованием оптического, ВУФ и рентгеновского излучения и двух новых направлений — квантовой и атомной литографии.

ВУФ и рентгеновская фотолитография

В настоящее время основные успехи в области субмикронной литографии достигнуты за счет применения излучения эксимерных лазеров с длинами волн 248 и 193 нм соответственно, что позволило реально выйти на пространственное разрешение до 100 нм [2]. Создано новое поколение оборудования с использованием излучения с длиной волны 157 нм. Переход на длину волны 157 нм позволяет получить минимальные размеры изображения 70...80 нм. Следует отметить, что отечественная промышленность не использовала технические возможности по освоению указанных диапазонов излучения для получения пространственного разрешения 100 нм и 70–80 нм.

Однако дальнейшее повышение пространственного разрешения в изготавливаемых чипах связано с переходом литографической техники в более коротковолновый диапазон. Кардинальный переход, к которому реально готова отечественная промышленность, связан с освоением диапазона экстремального ультрафиолетового излучения (EUV) с длиной волны 13,5 нм (мягкий рентген). В России создан хороший научный и технологический задел в различных аспектах EUV-литографии (отставание можно оценить в ~5 лет). Это может позволить России догнать передовые страны в области наноэлектроники, включившись сразу в технологию EUV-литографии, пропустив литографию 248/157 нм диапазонов [2].

Лазерная стереолитография

Требование трехмерности структуры изделий МСТ наиболее полно может быть выполнено за счет применения технологий лазерной стереолитографии [3]. Современная лазерная стереолитография интегрирует в себя последние достижения в области квантовой электроники и нелинейной оптики, информационных технологий, физики и химии высокомолекулярных соединений, прецизионной механики. На данный момент эта технология позволяет решать задачи оперативного изготовления пластиковых копий трехмерных компьютерных моделей микроструктур с разрешением порядка 0,1 мкм. Последние достижения в области формирования микрообъектов достигнуты в результате использования фемтосекундных лазеров [7].

рубежом основным производителем оборудования За для стереолитографии (установки серии SLA) является компания 3D Systems (США), основанная в 1986 году. Коммерческое распространение SLA систем началось в 1988 г. (установка SLA-190). Фирма 3D Systems разработала ряд моделей установок серий SLA-250, SLA-350, SLA-500. Компания является лидером по производству и продажам на рынке системы Viper Si2. Ряд компаний в Японии (Teijin Seiki Co.Ltd., Mitsubishi CMET, Sony совместно D-MEC Ltd.) и Electro Optical Systems GmbH (EOS) в Германии разработали и производят свои системы, основанные на технологии лазерной стереолитографии. Однако, из-за того, что патентами на этот метод владеет 3D Systems, этим производителям пришлось прекратить или существенно ограничить свою активность на оборудования. Ряд производителей специализируются рынке на производстве оборудования для мини- и микростереолитографии. Фирма Меіко Согр. (Япония) выпускает установки LCV-700 и LC-510.

В России работы по лазерной стереолитографии наиболее активно ведутся с 1991 года в Институте проблем лазерных и информационных технологий РАН (ИПЛИТ РАН). К настоящему времени в институте созданы установки для оперативного изготовления трехмерных изделий практически любой степени сложности из отверждаемых под действием лазерного излучения полимерных, в том числе композитных, материалов [3,8]. Схема одной из установок ИПЛИТ РАН (серия ЛС) представлена на рисунке 5.



Рисунок 5 — Схема установки для изготовления трехмерных изделий серии ЛС

Список использованных источников

1. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Под редакцией Мальцева П.П. — М. Техносфера, 2005г. — 590с.

2. План фундаментальных исследований Российской академии наук на период до 2025года. Раздел Физические науки — М. Наука, 2006г.— 125–129с.

3. Лазерные технологии обработки материалов. Под редакцией Панченко В.Я. — М. Физматлит, 2009г.- 663с.

4. Фортов В.Е. Экстремальные состояния вещества. — М. Физматлит, 2009г.- 303с.

5. Фемтосекундная атмосферная оптика. Под редакцией Багаева С.Н., Матвиенко Г.Г. Н. Издательство СО РАН, 2010г. 220с.

6. Крюков П.Г. Лазеры ультракоротких импульсов и их применения. – ИД. Интеллект, 2012г.- 247с.

7. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки. — М.: Изд. МГТУ им. Н.Э.Баумана, 2006, 663 с.

8. Евсеев А.В., Панченко В.Я., Якунин В.П. Лазерный синтез трехмерных объектов из фотополимиризующихся композиций. Сборник: Российская национальная конференция «Лазерные технологии 93», 14–16 апреля 1993г., г. Шатура.

МАГНИТООПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НАНОКОМПОЗИТОВ

А.Н. Юрасов¹, М.М. Яшин^{1,2}, Е.А. Ганьшина³, Д.В. Семенова¹

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия ²Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, ул. 2-я Бауманская., д.5, с.1, 105005, Москва, Россия Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ул.

Ленинские Горы, д.1, 119899, Москва, Россия

Введение

В настоящее время весьма актуальным являются исследования оптических и магнитооптических свойств нанокомпозитных материалов [1-2]. При этом в подобных структурах возможно усиление таких эффектов как экваториальный эффект Керра (ЭЭК), магнитооптическая активность, аномальный эффекта Холла и др. Данные эффекты представляют, как фундаментальный, так и практический интерес в широкой области применения. В связи с этим, в данной работе ставится актуальная задача: рассмотрение особенностей магнитооптических свойств нанокомпозитов в видимом и ближнем ИК диапазоне спектра в рамках метода эффективной среды - симметризованного Максвелла-Гарнетта (СМГ). Моделирование спектров проводится на примере накокомпозитов (*CoFeZr*)(*Al*2*O*3).

Формулы для расчёта СМГ имеют следующий вид для диагональных компонент (оптическая составляющая) тензора диэлектрической проницаемости ТДП [3]:

$$P_{A}\frac{\epsilon_{A}{}^{MG}-\epsilon^{EMA}}{\epsilon^{EMA}+\frac{1}{2}(1-L_{A})(\epsilon_{A}{}^{MG}-\epsilon^{EMA})} + P_{B}\frac{\epsilon_{B}{}^{MG}-\epsilon^{EMA}}{\epsilon^{EMA}+\frac{1}{2}(1-L_{B})(\epsilon_{B}{}^{MG}-\epsilon^{EMA})} = 0, \qquad (1)$$

а для недиагональных компонент (магнитооптическая составляющая):

$$P_{A}\frac{\gamma^{EMA}-\gamma_{A}{}^{MG}}{\epsilon^{EMA}+\frac{1}{2}(1-L_{A})(\epsilon_{A}{}^{MG}-\epsilon^{EMA})} + P_{B}\frac{\gamma_{B}{}^{MG}-\gamma^{EMA}}{\epsilon^{EMA}+\frac{1}{2}(1-L_{B})(\epsilon_{B}{}^{MG}-\epsilon^{EMA})} = 0, \quad (2)$$

где P_A и P_B вероятность присутствия частиц A и Б, $L_{A,B}$ — формфакторы соответствующих эллипсоидальных частиц, ϵ^{MG} и ϵ^{EMA} эффективная диэлектрическая проницаемость, полученная с помощью метода Максвелла – Гарнетта и Бруггемана соответственно.

$$P_{A} = \frac{u_{1}}{u_{1}+u_{2}}, \qquad P_{B} = \frac{u_{2}}{u_{1}+u_{2}}$$
(3)
где $u_{1} = \left(1 - X^{1/3}\right)^{3}, u_{2} = \left(1 - (1 - X)^{1/3}\right)^{3}.$

Важно отметить, что данное приближение учитывает микроструктуру образца, что делает возможным расчёт системы металлдиэлектрик. При этом данное приближение применимо и для гранулированных сплавов, состоящих из металлических компонент.

Также в ИК-области спектра при исследовании оптических и магнитооптических величин необходимо учитывать рассеяние на поверхностях гранул, которое приводит к квазиклассическому размерному эффекту [1]. Данный эффект можно учесть по следующим формулам [4]:

$$\varepsilon_{mod} = \varepsilon_0 + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_{bulk})} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau_{part})}; \qquad (4)$$

$$\gamma_{mod} = \gamma + \frac{4\pi\sigma_{xy}^{bulk}(0)/\tau_{bulk}^{2}}{\omega(\omega + i/\tau_{bulk})} - \frac{4\pi\sigma_{xy}^{gr}(0)/\tau_{part}^{2}}{\omega(\omega + i/\tau_{part})},$$
(5)

где
$$\sigma_{xy}^{bulk}(0) = \frac{4\pi M_S R_{bulk}}{\rho_{bulk}^2}, \sigma_{xy}^{gr}(0) = \frac{4\pi M_S R_{gr}}{\rho_{gr}^2}; R_{gr}$$

коэффициент аномального эффекта Холла (АЭХ), M_S -намагниченность насыщения;, ρ_{bulk} — удельное сопротивление образца, ρ_{ar} — удельное сопротивление гранулы. Размерный эффект оказывает влияние на удельное сопротивление, ω — частота электромагнитного излучения, ω_p — плазменная частота, ε_0 — диэлектрическая проницаемость магнитной компоненты, τ_{bulk} — время свободного пробега в образце, τ_{nart} — время свободного пробега в грануле и магнитооптических образом, в рамках приближения величин. Таким СМГ можно комплексное изменение параметров моделировать В широком спектральном диапазоне. Также стоить отметить, что преимуществом данного метода является то, что в процессе моделирования возможно значение коэффициента аномального определить эффекта Холла $(R_S/R_{bulk}),$ ЧТО имеет большую значимость для исследования магнитооптических свойств нанокомпозитов [5].

Экспериментальные данные

Магнитооптические свойства изучались в экваториальной геометрии, в этом случае вектор намагниченности перпендикулярен плоскости падения света и параллелен поверхности образца. Непосредственно в эксперименте измерялось относительное изменение интенсивности отраженного р- поляризованного света от образцов, помещенных в переменное магнитное поле [6].

$$\rho\omega(H) = [I(H) - I(-H)]/2I(0),$$
 (6)

где I(H) — интенсивность отраженного излучения при наличии магнитного поля, I(0) — интенсивность отраженного излучения без магнитного поля. В результате эксперимента были получены

спектральные зависимости ЭЭК ($\rho\omega(E)$) исследуемых наноструктурных образцов с различными концентрациями магнитной компоненты - X (см. рисунок 1).



X = 18.5% — кружочки, 23.4% — квадратики, 28.7% — треугольники и 34.3% — звездочки

Рисунок 1 — Спектральные зависимости экваториального эффекта Керра для нанокомпозитов (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)Х(Al₂O₃)_{100-Х} при различной концентрации Х

Результаты

С учётом вышеизложенного были проведены расчёты ЭЭК в рамках СМГ на примере нанокомпозита (CoFeZr)(Al₂O₃), без учёта размерного эффекта и аномального эффекта Холла (см. рисунок 2). При этом наблюдается сильное расхождение с экспериментальными данными. Таким образом необходимо учитывать квазиклассическое приближение и учитывать влияние АЭХ и форм-фактор частиц исследуемого нанокомпозита.

Далее по формулам (1)-(5) были рассчитаны спектральные ЭЭК исследуемого нанокомпозита учётом зависимости для с квазиклассического приближения. Полученные спектральные зависимости представлены на рисунке 3. В СМГ были определены оптимальный размер частиц с учётом логнормального распределения по размерам, который составил ro=2.35 нм и значении отношения Rs/Rbulk=-Полученные результаты соответствуют реальным параметрам 10. нанокомпозитов. При этом форм-фактор частиц L=0.4.

Выводы

В ходе выполнения данной работы были исследованы спектры магнитных нанокомпозитов в приближении СМГ. При расчётах спектров ЭЭК варьировались значения форм-фактора (L), размера частиц (r₀) и коэффициента Rs/Rbulk. Если значения форм-фактора и размера частиц

можно определить с помощью экспериментальных методов, то коэффициент Rs/Rbulk является не измеряемой величиной. В данной работе проведены оценки данного параметра, что является важным научным результатом.



Рисунок 2 — Спектры ЭЭК для образца при X=18.5% без учёта размерного эффекта (кружочки), без учёта аномального эффекта Холла (треугольники) в сравнении с экспериментом (квадраты)



Рисунок 3— Спектры ЭЭК с учётом (треугольники) квазиклассического приближения в сравнении с экспериментом (квадраты)

В процессе исследования спектральных зависимостей экваториального эффекта Керра нанокомпозитов было показано, что размер частиц и коэффициент Rs/Rbulk вносят значительный вклад в ЭЭК

в ИК области спектра, как при больших, так и при малых концентрациях магнитной компоненты. При этом форм-фактор при малых концентрациях существенно меняет ЭЭК в видимой области спектра, а при больших во всем диапазоне.

Важно отметить, что исследование магнитооптических свойств нанокомпозитных материалов является важной и перспективной областью исследования [7]. В рамках данного метода (СМГ) можно разделить вклад различных механизмов в магнитооптические свойства нанокомпозитов. Также стоит отметить, что магнитооптические методы позволяют, не разрушая структуру нанокомпозита изучать их свойства, что может иметь широкое применение в электронике и особенно при решении современных задач наноэлектроники [7–8].

Список использованных источников

1. Фостер Л. Нанотехнологии. Наука, инновации и возможности / М.: Техносфера, 2008. — 352 с.

2. Kulkarni S., Ramaswamy B., Horton E., Gangapuram S., Nacev A., Depireux D., Shimoji M., Shapiro B. Quantifying the motion of magnetic particles in excised tissue: Effect of particle properties and applied magnetic field// Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. V.393 P. 243–252.

3. Ландау Л., Лифшиц Е. Курс теоретической физики. Том. 8. Электродинамика сплошных сред // М.: Наука. 2017. 661 с.

4. Niklasson G.A., Granqvist C.G. Optical Properties and Solar Selectivity of Coevaporated Co-Al2O3 Composite Films// J. Appl. Phys. 1984. V.55. P. 3382–3410.

5. Sheng P. Theory for the dielectric function of granular composite media// Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. P. 60–63.

6. Ситников А. В., Сариев Н. Е. Трофименко И. Т., Чекрыгина Ю. И., Шипкова И. Г. ФМР, магнитные и резистивные свойства мультислойных наноструктур (CoFeZr)x(Al2O3)в 1-х// Известия РАН, серия физическая. 2010, т. 74, №10, с. 1441–1443.

7. Юрасов А.Н., Яшин М.М. Теория эффективной среды как инструмент анализа оптических свойств нанокомпозитов // Российский технологический журнал. 2018. Том 6. № 2. С. 56–66.

8. Касаткин С.И., Васильева Н.П., Муравьев А.М. «Спинтронные магниторезистивные элементы и приборы на их основе» М.-Электроинформ. ИПУ РАН. 2005. 168 с.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПНЕВМАТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ТРЕНАЖЕРОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ В РАМКАХ ПРОГРАММ ИМПОРТОЗАМЕЩЕНИЯ

Г.А. Аватинян¹, Е.О. Баранов¹, В.Г. Бутенко², Ю.А. Кулагин^{1,2}, А.С. Сапегин¹, Д.Г. Степыко¹

¹ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ», ул. Нагатинская, д.16а, 115487, Москва, Россия ²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

Одним из направлений реабилитации лиц с поражением опорнодвигательного аппарата являются пневмонагружаемые тренажеры. В данной работе подробно описан тренажер, проектируемый во ФГУП «ЦНИИХМ». Продемонстрирована его пневматическая схема, а также приведено сравнение с отечественными и зарубежными аналогами. Анализ характеристик показал конструктивное преимущество тренажера над отечественными аналогами и ценовое над зарубежными.

В настоящий момент современные тренажеры все дальше отходят от использования их в качестве средства бодибилдинга [1]. Накопление знаний в области биомеханики позволяет подходить к проектированию новых изделий с точки зрения медицины. Это способствовало выделению реабилитационных тренажеров для людей с поражением опорнодвигательного аппарата в отдельный класс [2]. Основной современной тенденцией развития тренажеров для реабилитации является внедрение конструктивных решений области пневмотехники. ИЗ Тренажер с пневмомагружением имеет ряд очевидных преимуществ. В первую безопасность. Нагружение это посредством тяжелых очередь металлических грузов имеет определенную опасность их срыва или падения. Это может привести к травмам, которые очень опасны для людей с поражением опорно-двигательного аппарата. Еще одним преимуществом пневмотренажера является возможность менять нагружение с малым шагом. Это позволяет врачам подбирать оптимальную нагрузку для каждого пациента, добиваясь максимальной эффективности при реабилитации. Также, пневмотренажер является гораздо более удобным в эксплуатации, так как нагружение не предполагает лишних перемещений пациента и осуществляется нажатием кнопки, регулирующей клапан давления [3].

В России в настоящий момент осуществляется производство тренажеров наиболее массовых типов, на которые существует стабильный спрос со стороны фитнес-клубов. Серийное производство отечественных

реабилитационных тренажеров отсутствует. Также на рынке полностью отсутствуют пневнонагружаемые тренажеры российского производства. Основным поставщиком данной продукции является финская компания HUR. Вследствие высокого курса валюты, цена одного изделия составляет несколько сот тысяч рублей. Это накладывает ограничение на количество закупаемых тренажеров, что влечет за собой их дефицит в реабилитационных центрах. Таким образом, разработка отечественных пневмонагружаемых тренажеров для лиц с поражением опорноаппарата является актуальной двигательного задачей области В импортозамещения.

В рамках данной работы рассмотрен один из восьми тренажеров разрабатываемой линейки — тренажер для жима от груди, сидя (рисунок 1).



Рисунок 1 — Тренажер для жима от груди. Общий вид

Разработка производится ФГУП «ЦНИИХМ» по контракту с Министерством спорта Российской Федерации. Изделие используется для укрепления мышц верхнего плечевого пояса: мышцы рук, предплечий и грудные мышцы. Тренажер имеет упрощенный доступ — имеется возможность подъехать и тренироваться, не покидая инвалидной коляски. На рисунке 1 для наглядности упрощенного доступа показано размещение коляски. Для реабилитации пациентов, способных передвигаться, используется приставное сидение.

Корпус тренажера целиком выполнен из металла. В качестве способа нагружения используются два пневмоцилиндра, расположенных по бокам корпуса.

Используемые цилиндры изготавливаются по стандарту ISO 15552 компанией Рпеитах. Используется серия 1350. Полная кодировка 1350.50.0250.01.

Пневматическая схема тренажера показана на рисунке 2.



Рисунок 2 — Пневматическая схема тренажера

Пневмосистема тренажера (выделена желтым цветом на рисунке 2) связана с общим внешним компрессором посредством вентиля. Она представляет собой газовую пружину, объем которой состоит из одного или нескольких пневмоцилиндров с их рабочими полостями, рабочего ресивера и соединительных трубок. Регулировка нагрузки при тренировке (отклонении рычагов в сторону сжатия воздуха в рабочей полости пневмоцилиндров) производится уменьшением или увеличением давления в пневмосистеме тренажера. Увеличение нагрузки производится перепуском давления от компрессора в пневмосистему клапаном «+» (рисунок 2), а уменьшение – стравливанием давления из пневмосистемы в атмосферу клапаном «-». Для контроля нагрузки при тренировке имеется манометр, показывающий давление в пневмосистеме, шкала которого может быть градуирована в зависимости от специфики применения тренажера.

Разрабатываемый тренажер для жима от груди имеет отечественные и зарубежные аналоги. В качестве российского аналога можно привести тренажер «Хаммер жим», приведенный на рисунке 3. Нагружение осуществляется с помощью набора тренировочных дисков. Это накладывает ограничение на пользование данным тренажером лицами с поражением опорно-двигательного аппарата, которые не смогут его эксплуатировать в одиночку. Максимальная масса нагружения — 300 кг. Стоимость тренажера на рынке – 55-60 тыс. рублей.



Рисунок 3 — Тренажер «Хаммер жим» с нагружением тренировочными дисками

В качестве зарубежного аналога можно привести тренажер финской компании HUR (рисунок 4). Он имеет систему пневмонагружения и упрощенный доступ. Благодаря этому, данный тренажер в настоящий момент используетсямае реабилитационными центрами. Недостатком данного тренажера является цена, которая составляет около 600 тыс. рублей.



Рисунок 4 — Тренажер финской компании HUR

Тренажер, разрабатываемый во ФГУП «ЦНИИХМ», так же, как и его зарубежный аналог, является пневмонагружаемым и с упрощенным доступом. Его стоимость в розничной торговле будет предположительно около 200 тыс. рублей, что значительно ниже зарубежного аналога.

Так как эффективность пневмонагружаемых тренажеров при реабилитации лиц с поражением опорно-двигательного аппарата достаточно высока, можно прогнозировать повышенный спрос на разрабатываемый тренажер со стороны реабилитационных центров.

Дальнейшее совершенствование технологии производства и увеличение серийного выпуска таких тренажеров позволит существенно снизить их стоимость. Это позволит в перспективе перейти в сегмент продаж для фитнес-центров.

Список использованных источников

1. Ешпанова Г.Т. Использование тренажеров в лечебной физической культуре для реабилитации спортсменов / Г.Т. Ешпанова // Молодой ученый. — 2017. — № 6. –С. 213–216.

2. Волостнова В.А., Савельева О.В. Применение тренажеров в реабилитационной физической культуре / Olimpus. Гуманитарная версия. – Самарский государственный экономический университет. — 2017. — С. 76–79.

3. Попадюха Ю. Особенности использования пневматических тренажеров HUR в физической реабилитации / Попадюха Ю., Марченко О., Алёшина А. // Фізичне виховання, спорт і культура здоров'я в сучасному суспільстві. — Восточноевропейский национальный университет. — 2012. — С. 90–98.
РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГИБКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Е.В. Баранова¹, Л.Н. Лисиенкова², А.П. Кондратов³

¹ФГАОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет (НИУ)», ул. Тургенева, д.16, 456219, Златоуст, Россия ²ФГБОУ ВО «Московский государственный строительный университет» (НИУ), Ярославское шоссе, д.26, 129337, Москва, Россия

³ФГБОУ ВО Московский политехнический университет,

ул. Большая Семеновская, д.38, 107023, Москва, Россия

Создание печатной электроники определяется как процесс формирования электронных приборов с помощью традиционных методов печати на гибких основах, таких как бумага, пластик или ткань.

Наиболее важные достоинства этих приборов низкая энергоэффективность, себестоимость, экологичность, гибкий и малогабаритный форм-фактор, технологичность при крупносерийном производстве, низкая температура и простота процесса изготовления. также Особенности печатной электроники позволяют быстро и экономично интегрировать ее с уже производящимися продуктами без применения специальных методов сборки [1–4]. По печатной технологии создавать можно не только отдельные компоненты. но и полнофункциональные устройства. Перспективны гибкие элементы печатной электроники В производстве новых функциональных материалов различного применения («умные материалы»).

Как область печатной технологии, так и область нанотехнологии востребованными являются довольно в настоящее время. Электропроводящие покрытия, нанесенные полиграфическим способом, способны радикально изменить ситуацию на рынке электроники и энергетики. Разнообразие видов электропроводящих композиций на полупроводников, основе органических наночастиц, нанотрубок, графенов увеличивается с каждым днем. Полиметиновые красители также могут широко использоваться в качестве полупроводниковых элементов в различных приборах и устройствах органической фотоники.

Для применения в промышленности технологий, позволяющих организовать выпуск приборов и устройств органической фотоники необходимо провести исследования по выбору методов нанесения полупроводниковых композиций на гибкие полимерные материалы. Результаты таких исследований помогут перевести производство компонентов датчиков, элементов электрических цепей, дисплеев, солнечных батарей принципиально на новый уровень. Сейчас это дорогостоящие технологии вакуумного напыления электропроводящих и полупроводниковых покрытий с соблюдением большого количества жестких требований технологического процесса. При переходе на полиграфические способы нанесения электропроводящих и полупроводниковых композиций на полимерные пленки ожидается значительное повышение производительности изготовления элементов. Однако возникает проблема объективной оценки качества гибких элементов печатной электроники, которая бы позволяла прогнозировать поведение материалов в условиях производства и эксплуатации. Наибольшее влияние на свойства гибких элементов оказывают циклические механические воздействия, которое они испытывают на всех стадиях жизненного цикла.

Известные на сегодняшний день методы и средства определения показателей качества в основном представлены для конкретного вида материалов [1]. Проблема заключается в отсутствии универсальных методов и средств исследования циклической деформации, возникающей при растяжении и сжатии гибких элементов. Поэтому вопросы исследования деформации гибких элементов печатной электроники в условиях производства и эксплуатации являются актуальными и требуют более глубоких научных исследований.

Перспективны и практически значимы методы оценки свойств материалов циклической деформации гибких при элементов. изучить динамику изменения позволяющие показателей свойств моделирующих воздействие в условиях, производственных и эксплуатационных факторов.

Авторами разработано устройство [5] для оценки пространственного циклического растяжения материалов (рисунок 1). В соответствии с рисунком 1 устройство для измерения текущих перемещений штока 7 содержит шаговый электродвигатель 10, вал которого соединен с ходовым винтом 11, имеющим безлюфтовую втулку для закрепления каретки 12, направляющим 13. Каретка двигающейся по снабжена дифференциальным фотодатчиком 14, который определяет ее крайнее верхнее положение (начальная калибровка), принимаемое за нулевую точку отсчета, после чего запускается шаговый электродвигатель. Каретка также содержит датчик касания исследуемого образца 15, состоящий из сбалансированного коромысла, снабженного вторым дифференциальным фотодатчиком 16, и пружинного зонда 17. Зонд выполнен из несжимаемой предотвращает механические повреждения пружины, что при неправильных действиях оператора или сбоях в работе устройства. Коромысло сбалансировано с минимальным перевесом в сторону зонда, что обеспечивает минимальное давление наконечника датчика на материал в момент касания (менее 0,1 грамма). Фотодатчик 16 определяет положение каретки крайнее нижнее и останавливает шаговый электродвигатель.

Таким образом, подсчитав количество шагов от нулевой отметки до отметки стоп, можно судить о длине перемещения. Фотодатчик 14 закреплен неподвижно и является пусковым (для отсчета шагов). Фотодатчик 16 передвигается вместе с кареткой и является стоповым датчиком двигателя передвижения каретки (прекращает счет шагов и останавливает двигатель).



а — вид сверху; б — фронтальный; в — устройство (7) для измерения перемещений штока в разрезе; г — вид сбоку Рисунок 1 — Устройство для пространственного растяжения

С помощью программного обеспечения: операционной системы Microsoft WindowsXP Professional версия 2002 service PackII, MathCAD результаты измерений анализируются.

Давление на пробу осуществляется внешней нагрузкой 10 H, передаваемой через съемный нагружающий элемент-индентор, имеющий наконечник сферической формы, диаметр которого d = 25мм. С учетом размеров приспособления и индентора (см. рисунок 2) для условий циклического растяжения выбран диаметр пробы D = 40мм, при толщине материалов – 0,3...1мм. Механизм растяжения материалов зависит от времени нагружения и отдыха пробы, количества циклов нагружения на пробу.



а

б

положение пробы до растяжения, 2 — положение пробы при действии нагрузки, 3 — зажимное приспособление,
4 — индентор, 5 — съемный наконечник

Рисунок 2 — Форма пробы материала (а) и способ ее заправки (б)

Экспериментально установлены оптимальные параметры растяжения материалов: рабочие размеры индентора d = 25 мм, пробы D = 40 мм; время нагрузки пробы в цикле 5 с, время отдыха пробы в цикле 5с, число циклов от 50 до 300. При этом абсолютная погрешность измерения в указанном диапазоне: ± 10 мкм; точность измерения: величины провисания – 2 %.

В качестве запечатываемых материалов для нанесения полупроводниковых композиций использовали полимерную пленку из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной (140 ± 15,0) мкм, ГОСТ 24234-80. Основные характеристики указанного материала представлены в таблице 1.

Также в качестве запечатываемого материала использовались полотна нетканые прокламелин артикул 45519, 02003, 02005 ГОСТ 53226-2008 и армированная ткань 15406а-В ГОСТ 11209-2014, характеристики которых представлены в таблицах 2 и 3.

- 256 -

N⁰	Наименование показателя	Норма	
1	Плотность, кг/м ³	1390-1400	
2	Водопоглощение при 25 °С в течении 7 суток	0,5	
3	Температура плавления, °С	260	
4	Коэффициент теплопроводности, Вт/м К	0,19	
5	Удельная теплоемкость, Дж/кг·К, при 25 °С	1320	
6	Модуль упругости, МПа	3500-4000	
7	Диэлектрическая проницаемость при частоте 60 Гц, 1000 Гц	3,1-3,2	
8	Удельное поверхностное сопротивление при 100% относительной влажности, Ом	4,8·10 ¹⁹	
9	Коэффициент преломления света при температуре 25 °С	1,574	

Таблица 1 — Свойства пленки из ПЭТФ по ГОСТ 24234-80 (образец 1)

Таблица 2 — Свойства нетканых материалов

Мо	Наименование	Значение	
JNO	показателя	Образец №2	Образец №3
1	Артикул	Полотно нетканое прокламелин арт. 45519	Полотно нетканое арт. 02003
2	Толщина, мм	0,36	0,68
3	Поверхностная плотность, г/м ²	48,4	191,2
4	Волокнистый состав	Нитр, Вис	Пэф
5	Способ получения	Клеевой (бумагоделательный)	Иглопробивной

Таблица 3 — Свойства армированной ткани по ГОСТ 11209-2014 (образец 4)

N⁰	Наименование показателя	Норма
1	Состав	95% хлопок 5% полиамид
2	Ширина	150 см
3	Bec	260 г/м ²
4	Цвет	Серый
5	Переплетение	Саржевое
6	Отделка	ТоНМВО

В качестве электропроводящего покрытия использовали краску с электропроводящими частицами в виде углерода. Производитель SunChemical 26-8203 90163830 CHSN8002:CONDUCTIVE CARBON: BF02 серия 2MSNIF0565. Вязкость краски при температуре 25^oC — 10–12 Па×с. Примеси 47%. Плотность 1,2г/см³. Удельное сопротивление — 53 мОм×см.

Перед проведением испытаний пробы выдерживали не менее 12 часов в нормальных условиях (температура $20 \pm 3^{\circ}$ С и относительная влажность 65 ± 5 % по психрометру) в соответствии с ГОСТ 10681-75 «Материалы текстильные. Климатические условия для

кондиционирования проб и методы их определения». В этих же условиях проводились испытания.

испытаний образец 2 показал резкое увеличение В ходе сопротивления до 5000 Ом, а после 250 циклов испытаний претерпел необратимые деструкцию механические разрушения И электропроводящего покрытия. В ходе испытаний в образце 4 произошло значительное увеличение электрического сопротивления, величина остаточной деформации данного образца значительно выше, чем у образцов 2,3. Образец 1 имеет относительно небольшую величину остаточной деформации по сравнению с образцами 2 и 4, но при этом достаточно высокое электрическое сопротивление. На рисунке 3 представлены результаты испытаний образца 3 (таблица 2). Изменение сопротивления в различных образцах в ходе испытаний изображено на рисунке 4.



Рисунок 3 — График зависимости величины деформации от количества циклов нагрузки



Рисунок 4 — Диаграмма зависимости электрического сопротивления от количества циклов нагрузки

В ходе испытаний образца №3 было установлено, что он является наиболее оптимальным вариантом для изготовления гибкой подложки для печати резисторов. Поскольку данный образец имеет относительно небольшую величину остаточной деформации, по сравнению с другими испытуемыми материалами, а также небольшую величину увеличения электрического сопротивления.

Выводы

1) Исследовано изменение показателей деформации образцов нетканых материалов, пленки и армированной ткани в условиях циклического растяжения. Установлено, что компоненты деформации материалов при циклическом растяжении изменяются неоднозначно, динамика изменения деформации зависит от состава, структуры материалов, параметров растяжения.

2) Сравнительная характеристика остаточной деформации образцов после циклического растяжения, позволяет получать более объективную информацию о поведении материалов при воздействии технологических и эксплуатационных факторов, что практически необходимо для рационального прогнозирования свойств гибких элементов печатной электроники.

3) Для получения полной информации о поведении гибких печатных материалов необходимо продолжить исследования в данном направлении.

Список использованных источников

1. Шурыгина, В. Печатная электроника. Что это такое, как она создается, чего от нее ждать? // Электроника: наука, технология, бизнес. — 2010. — № 3. —С. 2–9.

2. Гибкие печатные платы: теория и практика. // Печатный монтаж. — 2014. — №4. — С. 200–207.

3. Сайитова У. С., Узаков Ш. Т. Особенности изготовления одежды из плёночных материалов // Молодой ученый. — 2015. — №9. — С. 293–296 — URL https://moluch.ru/archive/89/17242

4. Органическая и печатная электроника – новая ветвь развития. // Технологии в электронной промышленности. — 2011. — № 5. – С. 42–47.

5. Патент Российская Федерация № 2354953 С2, МКИ G01N 3/08 Устройство для определения деформационных свойств кожи и подобных ей гибких материалов / Е.В. Баранова, Л.Н. Лисиенкова, В.И. Стельмашенко, А.В. Саламатин. — Заявка № 2007114927; заявл. 20.04.07; опубл. 10.05.09; Бюлл. № 13.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ И ЧАСТОТНО-ВРЕМЕННЫХ ПАРАМЕТРОВ АКУСТООПТИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ С ЛИНЕЙНОЙ И ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ СИММЕТРИЯМИ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

И.Н. Абросимов¹, В.В. Кузнецов¹, О.Н. Осинцев, Н.И. Абросимов²

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия ²ФГБУ Научно-исследовательский центр «Планета», Большой Предтеченский пер., д.7, 123242, Москва, Россия

Акустооптические элементы и приборы широко используются для амплитудной, фазовой, частотной, поляризационной модуляции сигналов, их информационной обработки и управления волновым фронтом излучения. оптического Акустооптических элементы И приборы неколлинеарное коллинеарное используют И акустооптическое взаимодействие (AOB) акустических и электромагнитных колебаний оптического лиапазонов. К оптическим лиапазонам относятся инфракрасный (ИК), видимый (световой) и ультрафиолетовый (УФ) спектры электромагнитного излучения. Преобразование акустических и электромагнитных колебаний в СВЧ диапазонах электромагнитных волн, менее эффективно, из-за ограниченных значений фазовых изменений модулированных сигналов.

Для акустооптической модуляции применяются бегущие и стоячие волны. Применение резонансного режима акустических колебаний позволяет проще обеспечить модуляцию оптического излучения от нижнего до верхнего пределов динамического диапазона.

В данной работе рассмотрение АОВ ограничено применением ультразвуковых колебаний с линейным цилиндрическим И распространением. В результате АОВ возникает модуляция оптического излучения, параметры которой зависят от поляризации оптического Проведено исследование модулированных излучения. сигналов с цилиндрической линейной симметриями пространственного И распределения. При анализе модулированных сигналов с указанными распределениями использован принцип суперпозиции элементов Указанный принцип позволяет оценивать симметрии. симметрии материальной среды и физических воздействий. В результате их суперпозиций возникает физическое преобразование с совокупностью симметрии. Упругие обших элементов материальные среды подразделяются, по элементам симметрии на семь кристаллофизических изотропные среды. Классификация групп И основных кристаллофизических систем приведена в таблице 1 [1].

Система	Симметрия тензора	Вид тензора
Триклинная	1	$egin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Моноклинная	2/m	$\begin{array}{ccccc} a_{11} & 0 & a_{13} \\ 0 & a_{22} & 0 \\ a_{13} & 0 & a_{33} \end{array}$
Ромбическая	m m m	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$
Тетрагональная и гексагональная	∞/m m	$\begin{array}{ccccccc} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{11} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{array}$
Кубическая	$\infty \propto m$	$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

Таблица 1 — Элементы симметрии и полярные тензоры упругих сред

В приведенной классификации отсутствует тригональная (ромбоэдрическая) система, в которой размеры ребер кристаллов совпадают с кубической системой, а углы не являются прямыми. Максимально симметричной средой является изотропная среда, которая в отсутствии внешних возмущений имеет шаровую симметрию.

Физические воздействия по предельным группам симметрии классифицируются следующим образом:

- о температура и статическое давление имеют сферическую симметрию;
- о электрическое поле, сила имеет симметрию ∞ m;
- о магнитное поле имеет симметрию ∞/m;
- о акустические продольные колебания имею симметрию ∞/m m.

Воздействие внешних факторов на объекты можно оценивать по совокупности элементов симметрии. На процессы и объекты с высокой симметрией меньшее воздействие оказывает температура и давление. Элементы симметрии позволяют определить необходимые условия для выполнения значительного количества физических преобразований. Например, отсутствие центра симметрии в пьезоэлектрических и электрооптических материалах допускает выполнение в них первичных линейных эффектов. Вторичные чётные эффекты могут осуществляться в центросимметричных твёрдых и жидких материалах.

Приложение силы или ультразвуковых колебаний с линейным направлением снижает симметрию упругой среды в результате чего оптическая сферическая индикатриса преобразуется в одноосную эллиптическую. Более эффективным является сохранение высокой симметрии, что можно достичь применением пространственных распределений с цилиндрической симметрией.

Аналитически процессы модуляции описываются различными функциями. Амплитудная модуляция, основанная на непосредственном изменении уровня сигналов, использует перемножение двух функций, отображающих вклады модулируемого и модулирующего сигналов. Угловая модуляция, вариантами которой является фазовая и частотная модуляции, отображается производящими тригонометрическими или случае преобразования цилиндрическими функциями. В угловой модуляции в амплитудную с использованием поляризационных И фазовых элементов процесс модуляции также отображаются с применением производящих функций.

Фазовая и частотная модуляции оптического излучения с линейным распределением описывается с помощью тригонометрических производящих функций. [2,3]:

$$\cos(m \sin x) = J_0(m) + 2J_2(m)\cos 2x + 2J_4(m)\cos 4x + \dots$$
(1)

$$Sin(m sin x) = 2J_1(m)sin x + 2J_3(m)3x + 2J_5(m)sin 5x + \dots, \qquad (2)$$

где J_0 - J_n — функции Бесселя первого рода от нулевого до n-го порядков.

На графиках изображены производящие функции при различных значениях глубины модуляции т.



Рисунок 1 — Графики производящих тригонометрических функций

Для преобразования фазовой модуляции в амплитудную была использована схема с наличием скрещенных поляризаторов и четвертьволновой пластинки $\lambda/4$. В результате акустооптического взаимодействия непрерывное оптическое излучение с интенсивностью I₀ при апертуре D преобразуется в модулированный оптический сигнал с

интенсивностью I_{1.} При отсутствии фазовой пластины выражение для интенсивности I₁ имеет вид:

$$I_{1} = \frac{I_{0}}{D} \int_{-D/2}^{D/2} \sin^{2} \left[\frac{\varphi(x)}{2} \right] dx = \frac{I_{0}}{2D} \int_{-D/2}^{D/2} [1 - \cos(m\cos Kx)] dx.$$
(3)

При установке четвертьволновой пластины в оптическую схему выражение (3) трансформируется в ортогональную периодическую производящую функцию и значение для интенсивности I2 имеет вид:

$$I_{2} = \frac{I_{0}}{D} \int_{-\frac{D}{2}}^{\frac{D}{2}} \sin^{2}\left(\frac{\varphi}{2} + \frac{n}{4}\right) dx = \frac{I_{0}}{D} \int_{-D/2}^{D/2} [1 + \sin(m\cos Kx)] dx.$$
(4)

Таким образом, введение четвертьволновой фазовой пластинки приводит к изменению поляризации модулированного оптического излучения с линейной на круговую, что сопровождается изменением спектра сигнала [4].

Цилиндрические производящие функции, которыми описываются акустооптические взаимодействия с осевой симметрией имеют лучшую инвариантность, чем периодические производящие функции. Цилиндрические производящие функции имеют вид или sin[Jn(x)] или cos[Jn(x)]. Пространственные распределения с линейной и круговой поляризацией приведены на рисунке 2.



Рисунок 2 — (a, б) – Пространственное распределение модулированного оптического излучения с линейной и круговой поляризацией на одной моде акустических колебаний

По аналогии с тригонометрическими проводящими функциями интенсивность модулированного излучения на цилиндрической моде акустических колебаний может быть определена с помощью цилиндрических производящих функций [4].

В отсутствие четвертьволновой фазовой пластинки модулированное оптическое излучение имеет линейную поляризацию, и квадрантное распределение интенсивности, что показано на рисунке 2 а. Спектр модулированного оптического излучения будет содержать постоянную составляющую и четные гармоники модулируемого сигнала:

 $I_{1} = I_{=} + I_{2\Omega} \cos 2\Omega t + I_{4\Omega} \cos 4\Omega t + I_{6\Omega} \cos 6\Omega t + \dots$ (5)

Вследствие цилиндрической симметрии акустооптического преобразования следует ожидать возникновения меньшего уровня нелинейных искажений.

Уровни этих гармоник относительно основной гармоники при максимальной эффективности АОВ имеют следующие соотношения:

$$\frac{I=}{I_{2\Omega}} = 1,01; \ \frac{I_{4\Omega}}{I_{2\Omega}} = 0,005; \ \frac{I_{6\Omega}}{I_{2\Omega}} = 1,5*10^{-5}.$$

При введении четвертьволновой пластинки оптическое излучение преобразуется линейно-поляризованного ИЗ циркулярно-В поляризованное, а пространственное распределение интенсивности будет осесимметричное распределение. Соответственно иметь производящей трансформируется ВИД функции, a спектр модулированного сигнала преобразуется в частотный спектр, содержащий нечетные гармоники. В работе приведены результаты экспериментальных исследований модулированных сигналов цилиндрических В акустооптических модуляторах с линейной и круговой поляризацией оптического излучения. Уровень нелинейных искажений модулированного сигнала В цилиндрическом акустооптическом модуляторе не превышал 1%. Эффективность зависит от номера акустической пульсирующей моды и апертуры оптического луча.

Результаты исследования АОВ показали, что пространственновременная модуляция на цилиндрических модах акустического волнового резонанса имеет значительно меньший уровень искажений, чем в модуляторах с периодическими пространственными распределениями акустического сигнала. Это можно объяснить фильтрующим свойством функций Бесселя В отношении кратных гармоник. Применение акустооптических модуляторов с цилиндрическим пространственным распределением сигнала оптимально в отдельных прикладных задачах. К таким задачам относятся управление волновым фронтом в активной оптике, для которой важной операцией является преобразование волнового фронта 2-го порядка. Преобразование волнового фронта 2-го порядка [5]. позволяет осуществить фокусировку, сканирование и обзор пространства по направлению распространения электромагнитного излучения. Наличие малых модуляционных искажений делает привлекательным использование цилиндрических акустооптических модуляторов для фазовой, поляризационной и амплитудной модуляции сигналов, для оптоакустической генерации звуковых волн. Генерация ультразвуковых колебаний была проведена с помощью акустооптических модуляторов с цилиндрическим пространственным распределением при дистанционном зондировании земной и водной поверхности [6]. Акустооптический анализ цилиндрических резонаторов с аксиальной и коаксиальной геометрией был проведен для исследования упругих

напряжений и деформаций с целью возможности уменьшения остаточных упругих напряжений [7].

Список использованных источников

1. Дьелесан Э., Руайе Д. Упругие волны в твердых телах. Применение для обработки сигналов. Пер. с франц./Под ред. В.В. Леманова -М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982, -424 с.

2. Зиновьев А. Л., Филиппов Л. И. В ведение в теорию сигналов и цепей. Учебное пособие для радиотехн. Специальностей вузов. М., «Высш. школа», 1968, 280 с. с илл.

3. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами. Под ред. М. Абромовиц и И. Стиган. Перевод с англ.-М.: Наука 1979. -832 с.

Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Осинцев О.Н./Анализ 4. параметров электромагнитного излучения, модулированного сигналами с периодическим и цилиндрическим пространственными распределениями международной научно-технической конференции Труды // «Информатика И технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике», Москва 2017 г.

5. Абросимов Й.Н., Андрущак Е.А., Кузнецов В.В./ Волновые процессы совместимые с преобразованием активной оптике. Сборник научных трудов восьмой международной конференции по Фотонике и Информационной оптике, Москва январь 2019 с 639-640

6. Абросимов И.Н., Абросимов Н.И., / Эффективность применения цилиндрических производящих функций при дистанционном зондировании гидросферы и литосферы // Научные труды XIII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информации и экономики. Приборостроение», Москва, 2010 г. – С.79-83

7. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Точинский Е.Г. /Применение производящих функций при исследовании упругих напряжений и деформаций // XXIX Уральская конференция «Физические методы неразрушающего контроля (Янусовские чтения), 22-23 ноября 2016 г.

ПУТИ СНИЖЕНИЯ ПОЖАРО- И ВЗРЫВООПАСНОСТИ ВЫСОКОТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭНЕРГОЁМКИХ КОМПОЗИЦИЙ

Г.Я. Павловец¹, В.Ю. Мелешко¹, А.В. Зикеев², Т.В. Бурдикова³, А.А. Михайлов⁴

 ¹ΦГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия
²Военная академия РВСН имени Петра Великого, ул. Карбышева, д.8, 143900, Балашиха, Московская обл., Россия
³ΦГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К.Маркса, д.68, 420015, Казань, Республика Татарстан, Россия

ул. К.Маркса, 0.08, 420015, Казань, Респуолика Татарстан, Россия ⁴000 Научно-производственная фирма «ИНКРАМ», ул. Люблинская, д.151, 109341, Москва, Россия

Ускорение темпов и расширение масштабов производственной современных неразрывно леятельности условиях связаны В с возрастающим использованием пожаровзрывоопасных технологий и опасных химических веществ [1]. В первую очередь это относится к химически опасным объектам, где наблюдается интенсивное развитие производства, связанного с высокими температурами и давлениями рабочих тел, внедрение прогрессивного оборудования и наличия в них больших масс пожаровзрывоопасных и химических веществ. Крупнейшие техногенные аварии и катастрофы XX–XXI веков, связанные со взрывами и пожарами в результате образования пожаровзрывоопасных облаков парогазовоздушных смесей, унесли десятки и сотни человеческих жизней, нанесли значительный материальных ущерб и урон окружающей среде [2].

В современных условиях возрастания угроз террористического характера одной из актуальных проблем является обеспечение функционирования потенциально опасных безопасности объектов. которая достигается, прежде всего, за счет повышения эффективности защиты технологического оборудования и оперативного обнаружения образования пожароопасных концентраций очагов взрыво-И (ΠΓΒC) парогазовоздушных смесей компонентов энергоёмких композиций.

Учитывая, что при объёмном взрыве ПГВС во фронте ударной волны развиваются давления до 2...3 МПа, произойдёт разрушение химически опасного объекта и приведёт к гибели людей, значительному материальному ущербу и масштабным экологическим последствиям повысить эффективность управления процессами предупреждения чрезвычайных ситуаций, обусловленными объемно-детонирующими взрывами аварийно образованных парогазовоздушных смесей повысить эффективность управления процессами предупреждения чрезвычайных ситуаций (ЧС), обусловленными объемно-детонирующими взрывами аварийно образованных парогазовоздушных смесей [3].

Для предупреждения развития событий по данной схеме при нештатных ситуациях на химически опасных объектах необходимо создание системы непрерывного мониторинга, оперативного управления процессами предупреждения чрезвычайных ситуаций, обусловленными объемно-детонирующими взрывами аварийно образованных парогазовоздушных смесей, обнаружения очага утечки ПГВС и изменения их концентраций ниже нижнего предела по воспламенению и детонации [4].

объективного С целью достижения решения проблемы смесей и смягчения предотвращения взрывов парогазовоздушных последствий чрезвычайных ситуаций, а именно снижения вероятности реализации поражающего потенциала химически опасных объектов при террористических актах и рациональной подготовки к действиям в ЧС, разработана модель автоматизированной информационно-управляющей системы на основе высокочувствительных датчиков газового контроля, направлено на обнаружение лействие которых взрывоопасных концентраций парогазовоздушных смесей [4].

Анализ ситуации с разработкой системы контроля загазованности свидетельствует о том, что существующие приборы детектирования и индикации паров высокотоксичных компонентов энергоёмких композиций (ВКЭК) не позволяют с требуемой оперативностью и достоверностью получать информацию о возникновении нештатных ситуаций, степени опасности паров в воздухе рабочей зоны, а для многих ВКЭК, являющихся легковоспламеняющимися и особо опасными веществами, просто отсутствуют.

Создание такой аппаратуры контроля невозможно без разработки методов и технологий первичных детекторов паров ВКЭК. Такие детекторы должны работать в широком диапазоне концентраций. Так, пары ряда ВКЭК имеют предельно допустимые концентрации в диапазоне от 0,1 до 300мг/м³, а взрывоопасные концентрации-от 0,05 до 10,9 % об. Пары углеводородных топлив и специальных жидкостей имеют предельно допустимые концентрации в диапазоне 100-300 мг/м³, а взрывоопасные концентрации-от 0,5 до 1,8 % об. Детекторы паров должны быть применимы для подавляющей номенклатуры ВКЭК, быть перегрузкам по концентрации, устойчивыми к иметь высокую стабильность при непрерывной работе, длительный срок службы и хранения.

Существуют несколько основных методов детектирования, пригодных для работы с парами ВКЭК, такие, как термокаталитический метод, метод инфракрасной спектроскопии, метод акустического

резонанса и фотоионизационный метод и ряд других. Однако эти методы при их возможном использовании впрямую имеют низкую временную стабильность, боятся перегрузок по концентрации, имеют ограниченный ресурс [5].

сложившейся ситуации целесообразно В для создания перспективной системы дистанционного и мобильного мониторинга объектов хранения ВКЭК использовать перспективные акустический иимпульсно-термокаталитический методы и детекторы на их основе, способные обнаруживать предельно-допустимые и взрывоопасные концентрации паров. Однако для подтверждения их работоспособности экспериментальная отработка методик потребовалась средств И обнаружения паров, утечек и разливов токсичных, пожароопасных и взрывоопасных веществ, применяемых в образцах систем специального назначения в качестве ВКЭК с использованием предлагаемых детекторов.

В перечень ВКЭК, которые хранятся в специальных сооружениях, входят такие компоненты, которые ранее контролировались только на предельно допустимые концентрации в рабочей зоне (ПДКр.з.) с использованием, например, фотоколориметрических приборов измерения ПДК р.з. [6]. Существующие на сегодня на объектах системы сигнализации отдельных компонентов, созданные на их основе, кратно выработали свой ресурс, а на ряде объектов в эксплуатацию так и не введены.

Попытки создать детектор ПДКр.з. одного из высокотоксичных и легколетучих соединений производных гидразина на «новых физических принципах» предпринимаются последние годы рядом предприятий и исследовательских групп, однако удовлетворительного результата не получено. Используемые рядом фирм электрохимические методы не могут быть использованы вследствие небольшого времени службы и невозможности калибровки на месте эксплуатации. Другие вещества, входящие в состав ВКРК, фактически выпали из внимания в плане обеспечения безопасности личного состава и инфраструктуры.

Исследования детекторов по измерению довзрывоопасных концентраций целого ряда взрыво- и пожароопасных ВКРК ранее вообще не проводились. Для детектирования паров углеводородов традиционно используются термокаталитические (ТК) сенсоры. Их основное достоинство - низкая стоимость. Применение инфракрасных (ИК) детекторов паров топлив осложнено отсутствием отечественных ИК светодиодов И фотоприёмников, нелинейностью детектора, сложностью обслуживания и высокой стоимостью. В совокупности эти факторы делают применение ИК детекторов затруднительным. В качестве возможного метода измерения рассматривается акустический метод измерения, лишённый недостатков ИК, но по стоимости находящийся посередине междуИК и ТК детекторами.

Для обеспечения проведения испытаний экспериментальных образцов детекторов были разработаны методики и создан лабораторный экспериментальный стенд [7].

Основными элементами разработанной в составе стенда установки для получения концентраций производного гидразина в диапазоне от 0,1 до 0,8 мг/м³ (1-8 ПДК р.з.) являются генератор газовых смесей ГДП-102, макет детектора на основе МДП-сенсора и смесительная камера. В основе работы генератора лежит термодиффузионный принцип, основанный на смешении потока газа-разбавителя и потока производного гидразина (ПГ), создаваемого источником микропотоков (ИМ). Меняя расход газа-разбавителя, можно получать газовые смеси с различными значениями выходной концентрации ПГ.

Основными элементами разработанной установки для получения концентраций диоксида азота в диапазоне от1до10 мг/м³ (0,5-5 ПДК р.з.), которой являются генераторгазовых смесей ГДП-102, макет детектора на основе МДП-сенсора и смесительная камера. В целом данная установка аналогична установке для получения концентраций ПГ, за исключением отсутствия баллона с азотом ОСЧ.

В разработанной установке для создания концентраций пероксида водорода, углеводородов в диапазоне 0,1-1000 ppm (1-10 ПДК р.з.) реализован статический метод получения парогазовых смесей и диффузионный метод отбора пробы [8].

В качестве испытуемых детекторов независимо друг от друга применялись фотоионизационный детектор и МДП-сенсор.

В разработанной установке для создания довзрывоопасных концентраций паров ВКЭК и углеводородов в диапазоне 0-50 % НКПР реализован статический метод получения парогазовых смесей и принудительный отбор проб на детекторы в режиме циклической прокачки с помощью миниатюрного вакуумного лопастного насоса.

Проведены испытания разработанных экспериментальных образцов детекторов по целевым веществам в диапазоне предельно допустимых и довзрывоопасных концентраций, в том числе акусторезонансного детектора для измерения довзрывных концентраций паров и детектора с МДП-сенсором для измерения предельно допустимых концентраций ряда ВКЭК и углеводородов.

Проведенными исследованиями экспериментального детектора с МДП-сенсором по измерению предельно допустимых концентраций показано, что обнаружение паров ПГ в воздушной среде возможно в диапазоне от 0,05 до 1 мг/м³ (от 0,5 до 10 ПДК р.з.). Проведенными сравнительными исследованиями возможности измерений концентрации диоксида азота макетом детектора с МДП-сенсором и модифицированным серийным электрохимическим детектором по диоксиду азота показано, что измерение концентрации диоксида азота возможно в диапазоне от 1 до 6 мг/м³ (0,5-3 ПДК р.з.).

Проведенными исследованиями стабильности показаний детекторов диоксида азота показано, что длительное воздействие очень высоких концентраций (2 раза по 3000 мг/м³ в течение 3-4 часов каждый)

не приводит к снижению чувствительности макета на основе МДП-сенсора [9].

Установлено, что фотоионизационный детектор может контролировать пары углеводородов и спиртов (за исключением метанола) в диапазоне от 1 ПДК р.з. Пары метанола фотоионизационным детектором не детектируются в принципе.

Проведенными исследованиями экспериментальных образцов акусторезонансного детектора И модернизированных серийно по чувствительности, выпускаемых детекторов селективности, стабильности и влиянию внешних факторов показано, что оба типа детекторов имеют чувствительность и характеристики, достаточные для измерения довзрывоопасных концентраций указанных веществ в диапазоне от 0 до 50 % НКПР.

Показано, что разработанные детекторы применимы для решения задачи контроля довзрывоопасных концентраций ВКЭК и углеводородов. Выбор типа детектора обусловлен условиями эксплуатации и возможностью контроля:

- в условиях высокой вероятности появления довзрывоопасных концентраций (помещения, закрытые ангары и т.д.), а также ограничения возможности обслуживания детекторов предпочтителен выбор акусторезонансных приборов;
- в условиях низкой вероятности появления довзрывоопасных концентраций (открытые площадки, помещения, в которых редко происходят процессы слива-налива) предпочтителен выбор термокаталитических детекторов.

Таким образом, проведенными исследованиями показано, что перспективные акустический и импульсно-термокаталитический методы и детекторы на их основе позволяют обнаруживать довзрывные, предельно-допустимые и взрывоопасные концентрации паров ВКЭК и углеводородов.

Список использованных источников

1. Козлитин А.М., Попов А.И. Методы технико-экономической оценки промышленной и экологической безопасности высокорисковых объектов техносферы. – Саратов: СГТУ, 2000. – 216 с.

2. Котляревский В.А., Забегаева А.В. Аварии и катастрофы. Предупреждение и ликвидация последствий. Учебное пособие. Книга 3.– М.: Изд-во АСВ, 1998. – 416 с.

3. Свиридок Е.В. Процесс развития чрезвычайных ситуаций, вызванных образованием взрывоопасных концентраций горючих смесей на химически опасных объектах. Технологии гражданской безопасности – М.: ФГБУ ВНИИ ГОЧС (ФЦ), – 2017 – 40-44 с.

4. Свиридок Е.В. Технические средства предупреждения крупномасштабных аварий на ХОО как способ противодействия

терроризму. Сборник статей по материалам конференции «Школа молодых ученых и специалистов МЧС России-2013. Актуальные проблемы обеспечения комплексной безопасности и пути их решения» – Воронеж: ФГБОУ ВО Воронежский институт ГПС МЧС России, – 2013 – С 244-247.

5. Николаев И.Н., Емелин Е.В., Соколов А.В. Чувствительность МДП-сенсоров к содержанию различных газов в воздухе, Датчики и системы, 2005, № 10, С.37-39.

6. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.686-98 «Предельно допустимые концентрации (ПДКр.з.) вредных веществ в воздухе рабочей зоны».

7. Установка для приготовления парогазовых смесей УГС-2. Технические условия ИБЯЛ.413229.001ТУ. ФГУП «ВНИИФТРИ», 2015. – 42с.

8. ГОСТ Р ИСО 6144-2008. Анализ газов. Приготовление градуировочных газовых смесей. Статический объемный метод.

9. Канищев О.А., Конаков В.Г. Количественная оценка состава паров амила в условиях эксплуатации. Вестник СПбГУ, Сер.4, Т.2, вып.1, 2015, С.98.

ТЕХНОЛОГИИ ПРИЕМА, ОБРАБОТКИ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОФИЗИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

И.В. Суровцева

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

В общем виде под геофизической информацией понимаются 0 состоянии ионосферы, магнитосферы, космических сведения излучениях в околоземном космическом пространстве (ОКП), а также о состоянии атмосферы, гидросферы, литосферы и поверхности суши. Поэтому в геофизике пристальное внимание уделяется комплексным проблемам, лежащим на пересечении различных областей знаний. Развитие модернизация современных космических И систем способствуют учету информации о состоянии ОКП в целях уменьшения возможных сбоев в работе радиосвязи, разного рода ошибок и снижения риска аварий. Ниже в таблице 1 представлен перечень геофизической информации о состоянии ОКП [1].

Изучение ионосферы в части ее строения, динамики временной и пространственной изменчивости и других свойств обусловлено не только научным интересом, но и необходимостью решения ряда прикладных задач: радиосвязь, радионавигация, радиолокация, влияние на функционирование космической техники на разных орбитах. Одним из актуальных прикладных направлений является наблюдение за состоянием локальных областей ионосферы над тектоническими разломами в литосфере, что позволяет своевременно диагностировать повышенную сейсмическую опасность.

Особое внимание исследователей привлекают состав ионосферы и концентрации, электронной а также морфология плотность И динамические параметры ионосферных неоднородностей. Изменения в характеристиках радиоволн, проходящих через ионосферу, определяют более детальное изучение среды И оперативный ионосферный является важным для дальнейшего применения мониторинг, что радиотехнических средств и совершенствования технологий приема, обработки и распределения геофизической информации.

Известные методы ионосферных исследований условно разделяются на контактные с использованием датчиковой аппаратуры (на космических аппаратах (КА), шаропилотных зондах и геофизических ракетах) и дистанционные, основанные на регистрации и анализе параметров радиоволн от бортовых (спутниковых) или наземных источников, отраженных от ионосферы или прошедших сквозь нее [2].

N⁰	Underwarturu ie uctouuuru		
п/п	информативные источники		
1	Данные о землетрясениях и извержениях вулканов (немедленно)		
2	Данные о радиационной обстановке в ОКП		
3	Оповещение о времени начала вторжения потоков космических лучей		
4	Суточные прогнозы потоков протонов галактических космических лучей (ГКЛ) с Ер 90 Мэв и интегральных потоков протонов СКЛ с Ер>15, 25, 40,		
	90 Мэв		
5	раза в сутки)		
6	Сводки оперативных данных наклонного зондирования ионосферы (8 раз в сутки)		
7	Оповещение о внезапных ионосферных возмущениях (по мере возникновения явления в ближайший сеанс связи)		
8	Пятидневные прогнозы состояния ионосферы (5,10,15,20, 25,30 числа каждого месяца)		
9	Месячные прогнозы состояния ионосферы (за 5 дней до начала действия прогноза)		
10	Расчеты оптимальных радиочастот на 5 дней (5,10,15,20, 25,30 числа каждого месяца)		
11	Месячные расчеты максимальных и наименьших применяемых частот по		
12	Данные о состоянии ионосферы, и распространении радиоволн. Расчеты		
12	минимально- и максимально применимых частот на заданных радиотрассах		
15	Сводки 5-х часовых К-индексов за истекшие сутки (траз в сутки)		
14	Сводки осредненных за сутки по среднеширотным станциям к и Ак-		
15	Оповещения о начале магнитных бурь и их окончании (по возникновению)		
16	Прогнозы состояния магнитного поля Земли на 24 и 48 часов. (1 раз в сутки)		
10	Еженелельные бюллетени (обзоры) гелиогеофизической обстановки (1 раз		
17	в неделю)		
18	Прогноз возмущенности МПЗ на 5 дней (1 раз в сутки)		
19	Оповещения о солнечных вспышках: время, координаты, балл,		
20	Опорешения о разводраниях на фиксирорании и настотах		
20	Сповещения о радиоявлениях на фиксированных частотах Кратковременные (по 2-х суток) прогнозы солненных вольшек		
1	Попгоспочные (до 27 суток) прогнозы солнечной активности и		
22	радиационной обстановки		
23	Месячные прогнозы состояния МПЗ (ежемесячно, за 5 дней до начала действия прогноза)		
24	Сводки данных об интегральной солнечной активности: число Вольфа, поток радиоизлучения F _{10,7} , характеристики активных центров: координаты,		
	площадь, классификация (1 раз в сутки)		
25	Краткосрочные (до 2-х суток) прогнозы солнечных вспышек (1 раз в сутки)		
26	Долгосрочные (до 27 суток) прогнозы солнечной активности и радиационной обстановки		
27	Еженедельные бюллетени (обзоры) гелиогеофизической обстановки		

Таблица 1 — Геофизическая информация о состоянии ОКП

Каждый метод имеет свою специфику, что определяет методический решения поставленных задач выбор целевой И аппарат для радиофизической аппаратуры. Поэтому, востребованными научнометодики прикладными задачами являются адаптация выбора рационального состава научной аппаратуры и разработка специального программного обеспечения для обработки экспериментальных данных. В основе методики выбора рационального состава радиотехнических средств для мониторинга ионосферы применяется экспертное оценивание с помощью метода парных сравнений [3].

На протяжении более десяти лет автор принимала участие в экспериментальных исследованиях при выполнении НИР, что позволило внедрить научно-методический аппарат постановки и проведения экспериментов, определения способов обработки экспериментальных данных, включая 5 свидетельств о госрегистрации программ для ПЭВМ, а также провести результативные исследования, связанные с геофизической информацией:

1. Разработаны алгоритм и программа обработки данных бортовой научной аппаратуры (БНА) КА DEMETER и КА СНАМР, реализующие метод наложения эпох с целью выявления аномалий в измерениях электронной плотности ионосферы в заданном временном интервале, которые предопределяют наличие неоднородных структур в среде.

2. Обоснован и экспериментально реализован способ обработки спутниковых данных с использованием межквартильного интервала, что позволило выполнить диагностику ионосферных неоднородностей, обусловленных подготовкой землетрясений.

3. Предложен комплекс параметрических и непараметрических методов математической статистики, позволяющий исследовать электромагнитную эмиссию над сейсмоактивными регионами.

4. Обосновано применение экспертного метода (разработан алгоритм обработки матриц экспертной информации) при выборе рационального состава аппаратуры радиотехнического комплекса для мониторинга ионосферы, позволяющего получать информацию о состоянии среды:

– по сигналам радиопередатчиков для диапазона частот 10-50 кГц;

– по характеристикам сигналов глобальных навигационных спутниковых систем GPS/ГЛОНАСС;

– по радиосигналам вертикального зондирования ионосферы.

5. Предложен (в соавторстве) способ оперативного обеспечения потребителей спутниковой информацией на основе данных КА и аппаратно-программный комплекс для его реализации (Патент РФ № 2465617 от 27.10.12).

Существенный вклад в систему геофизического мониторинга вносят геофизические КА, бортовая аппаратура которых позволяет измерять различные параметры ионосферы и магнитосферы Земли. В настоящее

время накоплен значительный эмпирический материал по результатам измерений концентрации и температуры электронов, ионов на высотах полета КА. С участием автора выполнена обработка данных от измерительных систем космических аппаратов DEMETER, CHAMP, SWARM, «Интеркосмос-19».

Автором проводились научные исследования, связанные с ионосферными неоднородностями, поскольку подобные возмущения в ионосфере представляют собой наибольшую проблему при расчете радиоволн. Изучение особенностей условий распространения развития формирования и областей, являюшихся ионосферными неоднородностями, важно для решения задач обнаружения, идентификации и пространственно-временной локализации ионосферных образований. В работах [4, 5] диагностировались неоднородности, имеющие под собой сейсмологическую причину возникновения.

Для диагностики ионосферных неоднородностей приведены результаты обработки данных зондов Ленгмюра, установленных на борту КА СНАМР и КА DEMETER [6]. В качестве параметров были взяты средние за день значения электронной плотности, полученные в окрестности эпицентра землетрясения в течение нескольких дней до и после события, с КА СНАМР и КА DEMETER. Для обработки результатов измерений были разработаны и использованы программы визуализации и отбора данных КА, а также программа, реализующая метод наложения эпох.

В итоге, выявлены землетрясения, для которых получены выбросы электронной концентрации в ионосфере, не связанные с солнечной активностью, и которые произошли за несколько дней до сейсмического события. Выбросы получены как для КА DEMETER, так и для КА СНАМР. На рисунках 1 и 2 приведены результаты интервальной оценки значений электронной плотности для каждого КА для землетрясения, произошедшего в Кот д'Ивуаре 28.06.2007 г.









Рисунок 2 — Для КА DEMETER, стрелкой обозначен день землетрясения

При этом \tilde{m} - среднее значение выборки, σ – стандартное отклонение значений, $t_{\beta} = 1.79$ – коэффициент, задающий границы доверительного интервала для $\beta = 90\% - 95\%$. На графиках видно, что на -13 сутки перед землетрясением с вероятностью не меньшей 0.95 наблюдается повышение электронной плотности, что, возможно, и связано с наличием неоднородностей в ионосфере.

В работе [7] обоснован способ обработки спутниковых данных с использованием межквартильного интервала и предложены этапы его реализации для диагностики ионосферных неоднородностей. Предлагаемый способ опирается на понятие квартилей и успешно применяется при анализе различных данных, включая как наземные, так и спутниковые измерения [8]. Для диагностики неоднородностей в ионосфере, обусловленных подготовкой землетрясений, реализуя данный способ, можно выделить следующие этапы:

1. Систематизация спутниковых данных для [-60;10] суток относительно сейсмического события.

2. Анализ индексов геомагнитной активности (Кр) в [-60;10] суток для каждого землетрясения.

3. Выборка спутниковых данных с учетом ограничения расстояния по формуле Добровольского и осреднение полученных значений исследуемого параметра среды за сутки.

4. Вычисление медианы и меры разброса осредненных данных и выявление значимых значений исследуемого параметра.

5. Оценивание корреляции измерений, полученных БНА КА.

Для совместной обработки данных КА СНАМР и КА DEMETER была разработана следующая функциональная схема (рисунок 3).



Рисунок 3 — Схема обработки данных КА СНАМР и КА DEMETER

Автором в работе [9] рассмотрены современные наземные радиотехнические средства мониторинга ионосферы. Алгоритмически реализован метод парных сравнений для выбора рационального состава радиотехнических комплексов диагностики состояния среды исходя из зоны обзора, возможности мобильности средства и энергопотребления (рисунок 4). Получено, что по данным критериям оптимальными для мониторинга ионосферы являются приемники СДВ- и GPS-сигналов и приемник дискретных радиосигналов.



Рисунок 4 — Алгоритм определения рационального состава радиотехнических средств зондирования ионосферы

Предложенный в данной работе метод парных сравнений является динамичным, то есть универсальность реализующего алгоритма позволяет адаптировать его под конкретное техническое задание, выбрав необходимое и достаточное количество радиотехнических средств для мониторинга, критерии их отбора и число экспертов.

Результаты обработки ионограмм внешнего зондирования с целью диагностики ионосферы посредством БНА КА «Интеркосмос-19» подтвердили реализуемость технологии дальнейшего изучения явления F-рассеяния, наблюдающегося на ионограммах [10]. По результатам обработки более чем 30000 ионограмм по данным внешнего зондирования построено глобальное распределение вероятности наблюдения F-рассеяния (рисунок 5) для зимнего солнцестояния, полученных при высокой солнечной активности, а также построены широтно-долготные вариации трех типов F-рассеяния в верхней ионосфере в зависимости от времени, проанализированы отличия для северного и южного полушарий Земли [11].



Рисунок 5 — Пример визуализации вероятности *F*-рассеяния

Для повышения оперативности и информативности космического геофизического мониторинга параметров ОКП на основе комплексной автоматизации обработки заявок от внешних потребителей, планирования использования БНА КА, а также приема и последующей обработки данных, запатентован (с участием автора) «Способ и аппаратнопрограммный комплекс для приема и обработки заявок от внешних потребителей проведение спутниковой на съемки, комплексной обработки спутниковых данных И формирования выходных информационных продуктов внешних потребителей» для [12]. Посредством изобретения возможно краткосрочное прогнозирование геофизических процессов с целью принятия необходимых комплексных мер повышению безопасности хозяйственной научной по И

деятельностей, сопряженных с применением наземных, морских, авиационных и космических средств.

Таким образом, для решения прикладных задач целесообразно создание комплексной системы геофизического мониторинга путем объединения технологий получения, обработки и распределения информации о состоянии околоземного космического пространства с помощью наземных и космических средств.

Список использованных источников

1. Полушковский Ю.А., Суровцева И.В., Алексеев О.А. Предложения по созданию консолидированной системы геофизического мониторинга // Сб. науч. трудов III Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития радиотехнических и инфокоммуникационных систем» Ч.І. М.: МТУ МИРЭА, 2017. - С. 285-292.

2. Плазменная гелиогеофизика. В 2 т. Т. II / Под ред. Л.М. Зеленого, И.С. Веселовского. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. – 560 с.

3. Ivan Kaloshin, Vladimir Kuznetsov, Vladimir Skripachev, Irina Surovceva. Capabilities evaluation of spaceborne scientific equipment for geophysical applications / MATEC Web of Conferences 102, 01024 (2017) V International Forum for Young Scientists "Space Engineering" DOI: 10.1051/matecconf/201710201024.

4. Суровцева И.В., Скрипачев В.О., Барсуков А.И., Полушковский Ю.А., Пирхавка А.П. Анализ и обработка данных бортовой геофизической аппаратуры для оценки сейсмо-ионосферной возмущенности // В сб. Информатика: проблемы, методология, технологии материалы XVI Международной научно-методической конференции. Воронеж, 2016. - С.

5. Суровцева И.В., Барсуков А.И., Скрипачев В.О., Тихомирова Н.А. Комплексное применение вычислительных программ для обработки данных бортовой научной аппаратуры. Международный научный журнал «Современные технологии и ИТ-образование», v. 12, n. 4, p. 117-124, nov. 2016. ISSN 2411-1473.

6. Суровцева И.В., Барсуков А.И., Скрипачев В.О., Полушковский Ю.А., Пирхавка А.П. Использование метода наложения эпох для выявления предвестников природных катастроф // Фундаментальные проблемы системной безопасности: III школа-семинар молодых ученых 26-28 мая 2016 г.: в 2 ч. Ч. П. – Елец: Елецкий государственный университет им. И.А. Бунина, 2016. – С.163-168.

7. Скрипачев В.О., Суровцева И.В., Барсуков А.И., Жуков А.О. Результаты обработки данных бортовой геофизической аппаратуры для выявления сейсмической активности // Вопросы электромеханики. Труды ВНИИЭМ. Материалы V Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы создания космических систем

дистанционного зондирования Земли». Москва. - АО «Корпорация «ВНИИЭМ», 2017. - С.159-167.

8. Akhoondzadeh M., Saradjian M.K. Fusion of multi precursors earthquake parameters to estimate the date, magnitude and affected area of the forthcoming powerful earthquakes. Int. Arch. Photogram. Remote Sens. Spatial Inf.Sci. 2012.XXXIX-B8. P.1-6.

9. Суровцева И.В., Белоусов С.И., Тихомирова Н.А., Иванов В.К., Скрипачев В.О. Методический подход к выбору рационального состава наземных радиотехнических средств для мониторинга ионосферы // Сб. науч. трудов III Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы и перспективы развития радиотехнических и инфокоммуникационных систем» Ч. І. М.: МТУ МИРЭА, 2017. - С.375-383.

10. Телегин В.А., Суровцева И.В., Скрипачев В.О., Пименова Е.Р. Изучение явления F-рассеяния по данным ИК-19 в период равноденствия Physics of Auroral Phenomena", Proc. XXXIX Annual Seminar, Apatity, pp. 134-137, 2016.

11. Суровцева И.В., Скрипачев В.О., Карпачев А.Т., Телегин В.А. Автоматизация результатов обработки ионограмм внешнего зондирования ионосферы // В сб. Информатика: проблемы, методология, технологии материалы XVI Междунар. науч.-методич. конф. Под ред. Н.А. Тюкачева. 2016. - С. 256-259.

12. Патент РФ на изобретение № 2465617. Способ и аппаратнопрограммный комплекс для приема и обработки заявок от внешних комплексной потребителей на проведение спутниковой съемки, обработки спутниковых данных И формирования выходных информационных продуктов для внешних потребителей / Суровцева И.В., Скрипачев В.О., Полушковский Ю.А., Спиричев Д.Л. – МПК: G01S; заяв. 20.07.11; опуб. 27.10.12.

ФИЛЬТРАЦИЯ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ НА ОСНОВЕ ЭЛЕМЕНТОВ НЕЧЕТКОЙ ЛОГИКИ

Ф.Н. Бузылев, Д.Д. Мухин, С.Н. Щербакова

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

Фильтрация изображений, наряду с сегментацией и сжатием, является основным этапом применения математического аппарата в процессе цифровой обработки изображений. Фильтрация – есть процесс улучшения визуального восприятия исходного изображения, а также подготовки его к дальнейшему использованию на этапах сегментации и сжатия.

В настоящий момент существуют следующие базовые методы фильтрации:

- метод линейного усреднения;
- пространственно-временное подавление;
- медианная фильтрация;
- гауссово размытие;
- математическая морфология;
- нелинейные методы фильтрации;
- винеровская фильтрация;
- вейвлет-преобразования.

С вычислительной точки зрения самым оптимальным является использование линейных методов (БПФ, усреднения), однако они имеют ряд недостатков; 1) изображения имеют свойства, которые не учитываются при линейной обработке (например, возможность получения отрицательной яркости и необходимость масштабирования шкалы яркостей), 2) средства фиксации и передачи изображений нелинейны, что должны учитывать использующиеся методы.

Для решения второй задачи возможно использование адаптивных фильтров в линейных методах, коэффициенты которых будут определяться исходя из характеристик всего изображения и/или исследуемой области. Это позволит рассматривать решение задачи в виде кусочно-линейной функции, которая будет более приближена к оптимальному решению, нежели просто линейная, но при этом сохранять порядок вычислений последней. Для определения коэффициентов фильтров авторами работы был предложен метод, базирующийся на аппарате нечеткой логики. Выбор основывается на предоставляемой ею гибкости.

Нечеткая логика – раздел математики, оформившийся в 60-е годы XX века благодаря работам Л. Заде и его учеников. Ее отличие от

классических аналогов заключается в более гибком определении понятия принадлежности объекта множеству – между «да» и «нет» (или между 0 и 1) она предлагает наличие промежуточных понятий «скорее да», «скорее нет», «почти да» и т.д., которые можно расположить на числовой прямой между 0 и 1 [1,2].

В основе теории нечеткой логики лежит понятие «лингвистической переменной», областью определения которой являются не какие-либо конкретные (объективные) величины, привычные нам из классической математики, а описательные, субъективные. Например, говоря о росте человека будут использованы не конкретные значения, выраженные в метрах, футах, а сравнительные, которые будут связаны с особенностями восприятия наблюдателя – «Маленький», «Высокий», «Среднего роста». Последние будут называться «терм-множеством» лингвистической переменной «Рост». Каждый из них будет иметь собственную функцию принадлежности, которая будет отражать качественную связь четкого и нечеткого значений.

Возможность использовать для решения задач классической математики нечеткой логики обусловлено доказательством Коско теоремы о четких системах как частном (вырожденном) случае нечетких. Это позволило перенести рассмотрение классических методов обработки изображений в среду нечеткой математики и расширить применяемый аппарат. В пользу использования нечеткой логики для обработки изображений говорит широкое ее применение при создании систем с неполной информацией, что с позиции обработки изображений можно трактовать как восстановление зашумленного изображения с неизвестными (полностью) характеристиками шума [3,4].

Процесс нечеткой обработки данных можно разделить на 3 этапа:

- 1) Фаззификация нахождения значений функции принадлежности нечетких множеств (термов) на основе обычных (не нечетких) исходных данных;
- 2) Нечеткий вывод преобразование входных нечетких значений в выходные путем применения к ним базы знаний. База знаний представляет собой набор правил по принятию решений, составленный заранее на основе экспертных заключений и представляющих обычно собой лексические конструкции типа «ЕСЛИ – ТО», иногда называемые алгоритмами принятия решений.
- 3) Дефаззификация преобразование полученных нечетких выходных значений в четкие. Данное преобразование получается преобразованием непрерывной функции, описывающей нечеткую выходную переменную в конкретное значение.

В работе представлена методика построения нечетких адаптивных низкочастотных фильтров на основе классических аналогов. В ее основе лежит отказ от обязательной симметричности коэффициентов фильтра, динамическое изменение коэффициентов маски фильтра в процессе работы и их получении как результата нечеткого вывода коэффициентов доверия. Данные критерии обусловлены тем, что пиксели изображения, поступающего на вход системы обработки, искажены и не полностью соответствуют реальному изображению. Источниками этих искажений могут одновременно являться несовершенство аппаратуры фиксации, алгоритмов дискретизации, ошибки каналов передачи данных, сложные условия фиксации изображений. Таким образом искажение (шум) есть величина случайная в каждый момент времени как по величине, так и по направлению воздействия («осветление»/ «затемнение» областей).

В качестве входных параметров (называемых также лингвистическими переменными) были рассмотрены:

- математическое ожидание области маскирования;
- математическое ожидание всего изображения;
- уровень однородности яркостного распределения по исследуемой области;
- сумма корней квадрата разности яркостей области маски.

Каждая из переменных получила 3 терм-значения – «Мало», «Существенно», «Велико». функции принадлежностей каждой из которых определялась трапецеидальной функцией. Дополнительным параметром в исследовании выступал размер маски, который колебался от 3х3 до 7х7.

Используемая на этапе нечеткого вывода база знаний была сформирована на основе собранных четырех экспертных мнений, проанализированных затем на наличие избыточности и полноты, и адаптированных под решаемую задачу [5].

В качестве единственной выходной переменной рассматривались коэффициенты маски фильтра. При их определении в качестве метода дефаззификации был выбран метод центра тяжести. Отличительной особенностью данного метода является использование в качестве значения физической переменной величина абсциссы центра тяжести плоской фигуры, образованной границами функций принадлежности и уровнями степени их принадлежности.

Расчет центра тяжести сложной фигуры весьма трудоемок, поэтому в работе было использовано упрощенное дискретное выражение:

$$x_S = \frac{\sum x_i * \mu_i}{\sum \mu_i},\tag{1}$$

где x_i - абсцисса вершины функции принадлежности i – го терма физической переменной, μ_i -значение функции принадлежности. Результат работы предлагаемой методики представлен на рисунке 1.

Сравнивая результаты работы предложенного фильтра с классическими аналогами следует положительно отметить визуально более качественное выходное изображение. Недостатком метода является рост времени вычислений на 5-8%% для разных типов исследованных



Рисунок 1 — Низкочастотная фильтрация тепловизионного изображения: *а* — исходный кадр; *б* —низкочастотная фильтрация стандартным фильтром; *в* — фильтрация предложенным фильтром

изображений, в связи с чем область применения предложенного метода ограничена системами, не требующими результата в режиме реального времени.

Список использованных источников

1. Заде Л.А. Роль мягких вычислений и нечеткой логики в понимании, конструировании и развитии информационных/ интеллектуальных систем. Перевод с англ. И.З. Батыршина. «Новости Искусственного Интеллекта», 2001, №2-3, с.7-11.

2. Заде Л. Понятие лингвистической переменной и ее применение к принятию приближенных решений. - М.: Мир, 1976. 167 с.

3. Штовба С.Д. Введение в теорию нечетких множеств и нечеткую логику. URL: http://matlab.exponenta.ru/fuzzylogic/book1/index.php.

4. Пегат А. Нечеткое моделирование и управление. –М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.

5. Сергиенко М.А. Методы проектирования нечетких баз знаний // Вестник Воронежского государственного университета. – 2008. – №2. – с. 67-71.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО МЕТОДА ДЕФАЗЗИФИКАЦИИ В ПРОЦЕССЕ ЦИФРОВОЙ ОБРАБОТКИ ИЗОБРАЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АППАРАТА НЕЧЕТКОЙ ЛОГИКИ

Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова, И.Н. Абросимов, Т.Г. Колесникова

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

Для решения многих прикладных задач в области исследования современных материалов, контроля параметров окружающей среды, медицине используются различные методы обработки полученных цифровых изображений. экспериментальным путем Одним ИЗ перспективных путей решения задач фильтрации и сегментации изображений является использование математического аппарата нечеткой логики. Использование элементов нечеткой логики позволяет создавать, в отличие от классических методов, адаптивные, самообучающиеся фильтры.

Задача повышения качества получаемых изображений становится в современных условиях задачей повышения степени интеллектуальности и автономности систем обработки. Это повышение достигается за счет применения современного математического аппарата, в том числе нейронных сетей и нечеткой логики.

Нечеткая логика – раздел математики, появившийся в середине 20 века и в своей основе расширяющий базовое понятие принадлежности объекта множеству с привычного «Да»/«Нет».

Процесс «нечеткой» обработки данных можно представить следующим образом (рисунок 1):



Рисунок 1 — Процесс обработки с помощью нечеткой логики

Поступающие на вход системы четкие значения преобразуются в нечеткие, к которым затем применяется интеллектуальная обработка, базирующаяся на базе знаний (своде заранее составленных экспертами правил связи входных и выходных нечетких переменных). Полученные таким образом нечеткие выходные значения преобразуются на этапе дефаззификации в четкие (численные) значения, которые в дальнейшем могут быть использованы в качестве входных данных на других этапах обработки [1-2].

Методов численных расчетов на этапе дефаззификации существует более 12 [3], но более 95% вычислений выполняются следующими методами:

1) Метод центра тяжести (центроидный метод, МЦТ). Четким значением выходной переменной при использовании данного метода является абсцисса центра тяжести плоской фигуры, образованное границами области определения функции принадлежности и уровнями степени их принадлежности. При усложнении фигуры объем требующихся вычислений возрастает нелинейно с показателем более 1, поэтому на практике чаще применяется следующее выражение:

$$x_S = \frac{\sum x_i * \mu_i}{\sum \mu_i},\tag{1}$$

где x_i - абсцисса вершины функции принадлежности i-го терма физической переменной, μ_i -значение функции принадлежности. Данное выражение обычно именуют дискретным методом тяжести, в противоположность исходному методу, называемому интегральным методом тяжести.

2) Метод биссектрисы площади (МБП). Данный метод преобразования к четкости определяется уравнением:

$$\int_{s}^{u} \mu(x) dx = \int_{u}^{e} \mu(x) dx, \qquad (2)$$

где s и е – границы области определения функции принадлежности выходной нечеткой переменной, u – биссектриса площади фигуры.

3) Метод левого (правого) модального значения (ММЗ). При использовании этого метода искомое значение определяется как значение крайне левого (ML) / правого (MR) локального максимума функции принадлежности (рисунок 2):





4) Метод центра максимумов. При использовании данного метода выходное значение определяется как средневзвешенное значение точек, в которых функция принадлежности достигает своего абсолютного максимума (рисунок 3):



В приведенном на рисунке 3 примере выходное значение будет равно 63,3(3).

На практике выбор метода дефаззификации не рассматривается как отдельная задача обычно, а проистекает из выбранной методики нечеткой обработки. При выборе схемы Мамдани или Ларсена обычно применяется интегральный метод центра тяжести, а в случае схем Сугено или Цукамото дискретный метод тяжести или метод центра максимумов [4,5].

Однако в каждом конкретном случае можно индивидуально выбирать метод дефаззификации в зависимости от начальных условий. Применительно к изображениям нечеткая логика применяется на этапах фильтрации и сегментации. В случае фильтрации применение нечеткой логики позволяет создавать низкочастотные адаптивные фильтры, позволяющие получать более качественные результаты. При сегментации же нечеткая логика позволяет создавать эффективные методы выделения однородных областей (примером может служить метод k-средних), а также создавать, по аналогии с низкочастотной фильтрацией, адаптивные маски фильтров для выделения границ областей, базирующиеся на классических операторах. Таких как оператор Собеля или Превитт.

В работе рассмотрено влияние выбора метода дефаззификации при вычислении коэффициентов фильтра на итоговое качество изображения в зависимости от характеристик исходного изображения. В качестве таковых были выбраны размеры маски фильтра, математическое ожидание и дисперсия области разбиения и всего изображения.

На начальном этапе каждое исследуемое изображение было зашумлено гауссовым шумом. Далее на этапе фаззификации для входных переменных была использована простейшая функция принадлежности – трапецивидная, с тремя термами для каждой входной переменной. Этап дефаззификации для каждой переменной проводился по каждому из перечисленных методов. Затем методом сравнения с эталоном выбирался оптимальный из методов для каждого из изображений. На последнем этапе определялась корреляция полученного результата от начальных параметров. Результат зависимости оптимального метода дефаззификации от дисперсии исходного изображения по тестовой выборке 8 тысяч изображений представлен на рисунке 4:



Рисунок 4 — Зависимость оптимального метода дефаззификации от дисперсии начального изображения

По результатам обработки метод модальных значений показал стабильный результат, что может говорить об отсутствии влияния выбранного фактора на приоритетность выбора данного метода обработки. В свою очередь метод биссектрисы площади показал рост своей эффективности при росте дисперсии и приоритетность своего использования при вводе дополнительных ограничений на исходное изображение.

Список использованных источников

1. Заде Л.А. Роль мягких вычислений и нечеткой логики в понимании, конструировании и развитии информационных/ интеллектуальных систем. Перевод с англ. И.З. Батыршина. «Новости Искусственного Интеллекта», 2001, №2-3, с.7-11.

2. Заде Л. Понятие лингвистической переменной и ее применение к принятию приближенных решений. - М.: Мир, 1976. 167 с.

3. Штовба С.Д. Введение в теорию нечетких множеств и нечеткую логику. URL: http://matlab.exponenta.ru/fuzzylogic/book1/index.php.

4. Пегат А. Нечеткое моделирование и управление. –М.: Бином. Лаборатория знаний, 2009.

5. Алтунина А.Е., Семухина М.В. Модели и алгоритмы принятия решений в нечетких условиях. – URL: http://www.plink.ru/tnm/index.htm.
ПАНОРАМНАЯ ОПТИКО – ЭЛЕКТРОННАЯ СИСТЕМА КРУГОВОГО И КУПОЛЬНОГО ОБЗОРА

В.Н. Бодров¹, С.Е. Панков⁴, Б.Ю. Паршиков², Н.В. Прудников³

 ¹ФГБУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», ул. Красноказарменная, д.14, 111250, Москва, Россия
 ²ЗАО «Московский научно-исследовательский телевизионный институт», ул. Гольяновская, д.7а, стр.1, 105094, Москва, Россия
 ³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия
 ⁴Управление перспективных межвидовых исследований и специальных проектов Минобороны России, Москворецкая наб., 9а, 119160, Москва, Россия

Введение

Появление новых разновидностей малоразмерных высокоманевренных летательных аппаратов и «интеллектуальных» образцов, способных эффективно работать на средних, малых и предельно малых высотах, выдвигает новые требования к средствам их обнаружения с предельномалым временем реакции.

Существующие оптико-электронные системы (ОЭС) обзора хотя и позволяют обеспечить более высокую точность определения угловых координат малоразмерных целей, однако, во многих случаях, не обладают необходимым быстродействием при обзоре требуемых секторов пространства. Время реакции лучших образцов таких ОЭС составляет единицы секунд.

Поэтому актуальны работы по совершенствованию и разработке принципиально новых видов ОЭС, базирующихся на последних достижениях в области разработки и создания быстрых, высокочувствительных матричных приемников изображений.

Панорамные оптико-электронные системы смотрящего типа

В настоящее время существует большое количество ОЭС кругового обзора, традиционно использующих одиночные ТВ и ТПВ камеры, т.е. один - два видеоканала. Это, как правило, сканирующие ОЭС. Типичным представителем таких систем является ОЭС типа «Феникс» [1,2]. Однако потенциальные возможности и резервы по повышению быстродействия сканирующих ОЭС практически исчерпаны. Радикальным решением проблемы повышения быстродействия является переход к многоканальным (многосекторным) ОЭС (ПОЭС) панорамным смотрящего типа.

Оптическое звено смотрящей ПОЭС строится на базе совокупности матричных сенсоров - приемников изображений (матричных ТВ и ТПВ камер), каждый фоточувствительный элемент (пиксель) которых непрерывно осматривает один и тот же элемент (область) пространства. При этом совокупность пикселей матриц всех камер оптического звена ПОЭС позволяет непрерывно получать информацию о требуемой области осматриваемого пространства.

Таким образом, в смотрящих ПОЭС каждый канал отвечает за свой сектор обзора, а результаты совокупности отдельных секторных изображений после обработки отображаются на мониторе как единое целостное изображение осматриваемого пространства.

реализации потенциальных Для возможностей таких ОЭС необходимо обеспечить по всему полю обзора высокое однородное пространственное угловое разрешение В сочетании с высокой чувствительностью при максимально высокой частоте обновления получаемых изображений. Такие ПОЭС позволяют решать задачи своевременного обнаружения практически всей совокупности целей, находящихся в поле зрения, их автоматическое сопровождение и селекцию.

ПОЭС кругового обзора

Пример схемы построения ПОЭС кругового обзора смотрящего типа, использующей принцип расходящихся оптических осей ТВ и ТПВ камер, представлен на рисунке 1. Здесь используется 8 камер (каналов), каждая из которых имеет азимутальный угол зрения ф. При всей простоте и привлекательности такой схемы при её реализации проявляются два существенных недостатка. Это наличие в ближней зоне ПОЭС «слепых» областей, препятствующих адекватному отображению информации об окружающей обстановке и наличие областей перекрытия смежных секторов, в которых проявляется эффект параллакса.



Рисунок 1 — Пример схемы построения ПОЭС кругового обзора с расходящимися оптическими осями

Другая схема построения оптического звена ПОЭС (рисунок 2), использует принцип сходящихся и пересекающихся в едином центре оптических осей. Такой принцип построения позволяет устранить слепые зоны ПОЭС и свести к минимуму эффект параллакса. Отметим, что при этом возможна реализация максимального азимутального угла, равного 180°, поскольку при попытке увеличить азимутальный угол более 180° (например, за счет увеличения числа камер) крайние камеры начинают «смотреть» друг на друга.



Рисунок 2— Схема, поясняющая принцип построения оптического звена ПОЭС со сходящимися к единому центру оптическими осями

На рисунке 3 представлена компьютерная модель пространственной картины, формируемой оптическим звеном, состоящим из четырех камер со сходящимися оптическими осями, расположенными в одной плоскости. Такое оптическое звено можно рассматривать как (однорядный) фотоприёмный модуль форматом 4x1. Варьируя число камер и угловые поля их объективов можно создавать устройства с требуемыми значениями азимутальных углов обзора и пространственного разрешения при сохранении исходных характеристик используемых камер.



Рисунок 3 — Пространственная картина совокупности полей зрения, формируемая оптическим звеном, состоящим из четырех камер со сходящимися оптическими осями (угловое поле зрения объективов 33,6°)

Для построения оптического звена, обеспечивающего круговой обзор, необходимо использовать две (независимых) 180° ПОЭС, которые можно рассматривать как независимые фрагменты (составные части) ПОЭС кругового обзора. Отметим, что использование двух

180°независимых фрагментов ПОЭС оказывается в ряде случаев единственным решением. Так пространственное разнесение фрагментов 180° ПОЭС оказывается весьма эффективным, когда в поле кругового обзора неизбежно попадают предметы и объекты, перекрывающие часть контролируемого пространства. В качестве примера можно привести размещение двух разнесенных в пространстве 180°ПОЭС.

ПОЭС купольного обзора

Использование принципа пересекающихся (сходящихся) в едином центре оптических осей представляет так же интерес при построении широкоугольных панорамных ОЭС и ПОЭС купольного обзора с высоким пространственным разрешением. На рисунке 4 представлен вид оптического звена ПОЭС, содержащего четыре ТПВ камеры дальнего ИК диапазона. Оптические оси объективов камер попарно лежат в двух взаимно перпендикулярных плоскостях и проходят через общую точку пересечения. Эта схема построения позволяет удвоить значения углов обзора по двум взаимно перпендикулярным направлениям при сохранении исходных параметров камер. Такое оптическое звено можно рассматривать как матрицу камер форматом 2х2.



Рисунок 4 — Оптическое звено (модуль) форматом 2х2 ПОЭС, состоящее из четырех ТПВ камер

На рисунке 5 для ПОЭС форматом 2х2 представлена (с сохранением пропорций) компьютерная модель области осматриваемого пространства. В ближней зоне видны области перекрытия, в которых может проявляться эффект параллакса. Однако, как показал анализ, в таких устройствах влияние параллакса становится пренебрежимо малым на удалении более 15-20 метров.

Увеличивая количество используемых камер, нетрудно представить область пространства, осматриваемую ПОЭС форматами 3х3, 4х4 и т.д. Таким образом, модульный принцип построения позволяет решить проблему построения купольной ПОЭС, обеспечивающей непрерывный

обзор полупространства, т.е. область с телесным углом 2π с однородными по всему полю обзора пространственным угловым разрешением и чувствительностью.



Рисунок 5 — Компьютерная модель пространства ближней зоны, осматриваемого модулем ПОЭС форматом 2х2

Угловая точность и быстродействие ПОЭС

Важнейшей характеристикой любой ОЭС является угловая точность целеуказания (УТЦУ). В смотрящих ПОЭС УТЦУ (при заданных углах обзора) определяется количеством используемых камер (приемников изображений) и массивом фоточувствительных пикселей, т.е. форматом фоточувствительных матриц применяемых камер.

Для ПОЭС кругового обзора, содержащей *N* камер, УТЦУ по азимуту при работе с квазиточечными целями определяется соотношением:

УТЦУ =
$$(360^{\circ} \ge 60')/(N \ge m)$$
 [угловые минуты]. (1)

Здесь m – количество фоточувствительных пикселей в строке (или столбце) фоточувствительной матрицы, на базе которой построены используемые камеры. Нетрудно видеть, что азимутальная УТЦУ растет пропорционально массиву фоточувствительных пикселей и количеству используемых камер. Для ПОЭС кругового обзора, содержащей, например, 10 приемников изображений (N = 10), использующих мегапиксельные матрицы с массивом фоточувствительных пикселей 2500 х 2500, позволяет реализовать угловую точность целеуказания по азимуту и углу места не хуже одной минуты.

Быстродействие ПОЭС, а, следовательно, и минимальное время её реакции определяется частотой обновления видеоинформации, т.е. кадровой частотой, используемых приемников изображения и скоростью обработки поступающих видеосигналов. Для большинства современных мегапиксельных матричных приемников характерна кадровая частота порядка 100Гц и выше. Нетрудно видеть, что такие камеры обеспечивают периодическое обновление видеоинформации через 0,01секунды, что для многих применений является приемлемым быстродействием.

Таким образом, реализация высокого быстродействия оптического звена ПОЭС кругового и купольного обзора в настоящее время не представляет серьезных проблем. Основные проблемы при реализации малого времени реакции связаны с поиском путей и выбором перспективных аппаратных средств и алгоритмов обработки видеоинформации.

Средства обработки видеоинформации ПОЭС

Для извлечения максимальной информации из всей совокупности изображений приемников ПОЭС необходима видеосигналов качественная, высокоскоростная оцифровка и обработка видеопотока данных. В современных ОЭС используются быстрые 14 разрядные аналого - цифровые преобразователи (АЦП), что позволяет получать высокие значения отношения сигнал - шум и качественные результаты обработки изображений. В свою очередь высокая разрядность АЦП в сочетании с высокой кадровой частотой приемников изображений ПОЭС приводят к существенному росту информационных потоков. Так при кадровой частоте 100 Гц и 14 разрядной оцифровке сигналов суммарный информационный поток видеоданных 10 канальной ПОЭС при формате фоточувствительных матриц 2500х2500 пикселей составляет почти гигабайт в секунду. Такие информационные потоки близки к предельным потокам, которые могут быть обработаны в реальном масштабе времени лишь мощными вычислительными комплексами.

Решением проблемы является путь индивидуальной (независимой) обработки видеоинформации каждого из каналов ПОЭС. При этом внутри каждого канала необходимо использовать разделение потоков распараллеливание видеоинформации параллельную проводить И обработку. Для этого использовались микросхемы с изменяемой архитектурой – программируемые логические интегральные схемы (ПЛИС) типа Stratix IV EP4SGX230 фирмы «Altera». Базовая ПЛИС каждого из каналов содержит свыше 200 тысяч логических элементов, встроенную память объемом более 17 Мегабит и более 1200 встроенных блоков умножения форматом 18х18. ПЛИС такого уровня интеграции обеспечивают решение широкого спектра задач по цифровой обработке потоков видеоданных в реальном масштабе времени, используя современные алгоритмы параллельной обработки.

Эти средства позволяют решать задачи быстрой селекция движущихся целей, их одновременное корреляционное сопровождение, автоматическое определение угловых координат всей совокупности целей и выдачу целеуказания, а также решать задачи повышения качества изображений, такие как пространственная и частотная фильтрация, контрастирование изображений, растяжка гистограмм яркости и т.д. Отметим, что гибкая архитектура ПЛИС и встроенные модули ФАПЧ

позволяют формировать и принимать тактовые сигналы управления с частотами более 0.5 ГГц, которые обеспечивают быстрое взаимодействие с фоточувствительными матричными сенсорами и отображение результатов обработки в виде целостного (сшитого) изображения осматриваемого пространства.



Рисунок 6 — Вычислитель ПОЭС реального времени

Заключение

Панорамные ОЭС кругового и купольного обзора смотрящего типа незаменимы в тех случаях, когда требуется непрерывный контроль и обстановки в окружающем пространстве для анализ принятия оперативного решения. Сравнительно небольшие габариты и масса панорамных ОЭС позволяют использовать их как самостоятельные стационарные и мобильные системы. ПОЭС смотрящего типа с малым временем могут быть востребованы для решения проблем своевременного обнаружения факторов, приводящих к возникновению чрезвычайных объектах государственной ситуаций на важности, в частности, представляющих угрозу для функционирования ядерных объектов. Здесь необходим постоянный мониторинг окружающей обстановки с целью предотвращения террористических угроз с применением, например, беспилотных летательных аппаратов. Они найдут также применение для совершенствования традиционных охранных систем видеонаблюдения и видеоконтроля и т.п.

Список использованных источников

1. Материалы Интернет-ресурса: www.altera.ru.

2. В.Н. Бодров, Б.Ю. Паршиков, Н.В. Прудников. Несканирующие ОЭС кругового и секторного обзора для высокоэффективного противодействия малоразмерным воздушным целям на малых и предельно малых высотах. – «Оборонная техника», №10/11, 2018.

3. Н.В. Прудников, В.Б. Шлишевский. Панорамные оптикоэлектронные устройства кругового и секторного обзора. – «Вестник СГУГиТ», выпуск 1 (33), 2016 г.

4. В.А. Соломатин, Н.В. Иванова. Современные направления развития панорамных оптических и оптико-электронных систем. – Труды межд. конференции Прикладная оптика – 2012, С-Пб, 2012, с.141-144.

5. Template matching using fast normalised cross correlation, Brieshle K., Hanebeck D. Lewis J.P. Fast normalised cross-correlation, Industrial light and magic.

6. Обухова Н.А. Сегментация объектов интереса на основе признака движения в видеокомпьютерных системах - «Инфокоммуникационные технологии», Т.5, № 1, 2007.

7. Мартынова Л.А., Корякин А.В., Ланцов К.В., Ланцов В.В. Определение координат и параметров движения объекта на основе обработки изображений - «Компьютерная оптика», №2, Т.36, 2012.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПОИСКОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ – ОСНОВА СОЗДАНИЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОГО ЗАДЕЛА ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНОГО ВООРУЖЕНИЯ

И.Л. Борисенко

Секция прикладных проблем при Президиуме Российской академии наук, ул. Губкина, д.3, 119333, Москва, Россия

Необходимость создания научно-технического задела (далее - НТЗ) модернизации существующего и разработки перспективного для вооружения заключается в том, что многие образцы вооружения, военной и специальной техники (далее - ВВСТ) достигли предельных значений тактико-технических характеристик в рамках используемых схемных и решений. Незначительное технических повышение отдельных показателей эффективности вооружения требует существенных затрат, которые, как правило, не материальных оправдываются получаемым военно-техническим эффектом.

Опора только на существующий НТЗ, который практически исчерпал свои потенциальные возможности, приведет к значительному снижению увеличению временного цикла создания качества, вооружения И Для обеспечения удорожанию продукции военного назначения. безопасности государства необходимо проведение взаимоувязанного комплекса мероприятий по созданию НТЗ, ориентированного на наиболее прорывных направлениях развития науки, технологий и техники. Создание систем вооружения новых поколений, а также новых видов оружия требует существенного наращивания НТЗ по всем приоритетным направлениям развития науки и техники.

Под НТЗ для создания перспективного вооружения понимается совокупность результатов фундаментальных, поисковых, прикладных исследований и технологических разработок, которые необходимо получить к моменту перехода к стадии опытно-конструкторских работ. Составными частями НТЗ являются научный, научно-технологический и производственно-технологический заделы.

Элементы научно-технического задела могут быть представлены в следующих формах:

- о новых научных знаний о явлениях, физико-химических эффектах, законах и закономерностях, имеющих оборонное значение;
- о опытных, экспериментальных и макетных образцов принципиально нового и нетрадиционного вооружения;
- о составных частей, модулей и блоков образцов ВВСТ, разработанных на основе принципиально новых материалов и веществ, электронной компонентной базы;
- о лабораторного и испытательного оборудования и др.

В настоящее время создание НТЗ для перспективного вооружения осуществляется на основе методов программно-целевого планирования и реализуется в рамках государственной программы вооружения.

Главной целью создания НТЗ для перспективного вооружения является заблаговременное решение наиболее сложных научнотехнологических проблем, предварительной отработки и обеспечения единства концептуальных, архитектурных, схемных и технических решений, снижение уровня неопределенности и подтверждение реализуемости принципиально новых научно-технологических решений.

Необходимо отметить, что результаты фундаментальных, прогнозных и поисковых научных исследований в области обороны и безопасности (ФППИ) являются начальной стадией создания ВВСТ. Ввиду того, что стоимость работ на каждой последующей стадии жизненного цикла ВВСТ возрастает примерно на порядок, накопление научно-технических результатов на ранних стадиях развития ВВСТ всегда предпочтительнее, чем на более поздних. Обусловлено это тем, что, с одной стороны, отказ от реализации менее эффективных результатов на ранних стадиях менее затратен, а с другой – результаты ранних стадий развития имеют более высокий потенциал широкого (универсального) использования, чем научнотехнические решения, полученные на последующих стадиях жизненного цикла.

Кроме того, НТЗ, созданный при выполнении ФППИ, активно используется не только при разработки новых образцов BBCT, но и в ходе выполнения работ по их модернизации.

Создание перспективных образцов ВВСТ осуществляется в соответствии с полным инновационным циклом, который отражает идеологию создания и развития ВВСТ и предполагает необходимость последовательной реализации целого комплекса работ. При этом обеспечивается взаимная увязка по срокам и содержанию системных проектов развития межвидовых и видовых систем вооружения, работ по формированию облика образцов ВВСТ, а также исследований и разработок инновационного характера.

В настоящее время в Минобороны России создана и достаточно успешно функционирует целостная система планирования, проведения и реализации НТЗ, включая нормативную правовую, научно-методическую и информационно-аналитическую составляющую этого процесса.

Основополагающими документами, определяющими приоритетные направления работ по созданию НТЗ, в настоящее время являются перечень приоритетных направлений фундаментальных, прогнозных и поисковых исследований в интересах обеспечения обороны страны и безопасности государства на 10-летний период и перечень базовых и критических военных технологий на 10-летний период, которые входят в состав единой системы исходных данных для программно-целевого обеспечения реализации военно-технической политики Российской Федерации на 10-летний период.

Необходимо отметить, что проведение исследований по всему спектру научных направлений и военных технологий позволяет вести глобальную стратегическую разведку прорывных научных результатов, содержащих потенциал военно-технологического превосходства, и своевременно предвидеть получение и использование результатов другими странами, обеспечивает возможность сохранения паритета по большинству технологических направлений (в том числе достижение мирового лидерства по таким важнейшим направлениям, как создание стратегического оружия, самолето- и ракетостроения, разработка нетрадиционного оружия).

Важным инструментом государственного стратегического планирования и регулирования инновационного развития Российской Федерации является координация фундаментальных, поисковых и прикладных исследований.

Это обусловило необходимость разработки и принятия Межведомственной координационной программы фундаментальных, поисковых и прикладных исследований в области обороны и обеспечения безопасности государства.

Межведомственная координация исследований и разработок в области обеспечения обороны страны и безопасности государства, осуществляемых за счет бюджетных средств, является важным инструментом реализации государственной научно-технической политики и должна проводиться с учетом общей стратегии научнотехнологического развития Российской Федерации на долгосрочный период.

В настоящее время основными причинами, сдерживающими создание необходимого НТЗ для перспективного вооружения являются отсутствие достаточных финансовых средств, производственных и технологических возможностей для их реализации (в том числе лабораторной, стендовой и испытательной базы), наличие риска неполучения нужных (ожидаемых) результатов даже при выделении требуемого уровня финансирования, непременное наличие временного интервала от появления нового научного знания до его материальной реализации в образцах техники различного назначения.

Исходя из мирового опыта развития BBCT, включая создание необходимого HTЗ, можно выделить основные особенности, которые целесообразно учитывать при обосновании перспективного облика системы вооружения. К их числу относятся:

о выделение критических (приоритетных) научно-технических проблем создания НТЗ для перспективного вооружения и их использование в качестве областей первоочередного финансирования и приоритетных направлений развития; о увеличение ассигнований на развитие научных исследований и технологических разработок в интересах создания перспективного вооружения;

о расширение предложения на мировых рынках вооружений результатов фундаментальных, поисковых и прикладных исследований, не реализованных в образцах BBCT, что даст возможность привлечения дополнительных средств на проведение научных исследований и технологических разработок оборонной направленности;

о повышение внимания к патентно-правовой защите новых технологий и технических решений и стремление к их вовлечению в экономический оборот;

о широкое внедрение новых организационно-экономических механизмов для придания процессу создания ВВСТ инновационной направленности (например, создание венчурных фондов).

Таким образом, НТЗ для перспективного вооружения представляет собой совокупность потенциальных инноваций (или нововведений), которые при определённых условиях (наличие соответствующих решений органов государственного и военного управления, производственные и экономические возможности и др.) могут обеспечить создание новых материалов, веществ, технологий, элементной военных базы. унифицированных модулей и блоков для решения принципиально новых существенного прироста военно-технических задач И тактикотехнических характеристик ВВСТ. Поэтому достижение целей военнополитики государства невозможно без активизации технической инновационных процессов: внедрения передовых научных знаний, соответствующих мировому уровню и превосходящих его, при создании технологической основы перспективных образцов ВВСТ. Огромный инновационный потенциал для решения этой задачи сосредоточен именно в сфере ФППИ, где зарождаются самые передовые технические и технологические идеи.

ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ ЗАТВЕРДЕВАНИЕ КАРБИДА БОРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ И СТАЛЕЙ

Е.В. Харанжевский^{1,2}, В.П. Лебедев², А.В. Степанов²

¹ФГБОУ ВО "Удмуртский государственный университет", ул. Университетская, д.1, 426034, Ижевск, Россия ²ОАО «ЭЛЕКОНД» ул. Калинина, д.3, 427968, Сарапул, Удмуртская Республика, Россия

Введение

Цирконий и сплавы на его основе являются материалами, которые широко используются в атомной энергетике [1-3], медицине [4], других отраслях техники. Низкое сечение захвата нейтронов и повышенная коррозионная стойкость таких материалов позволяют использовать цирконий в качестве конструкционного материала оболочек ТВЭЛов, труб охлаждения и т.п.

Надежность многих изделий и механизмов определяется долговечностью и изностойкостью узлов трения. Контактирующие поверхности в узлах трения (независимо от вида трения) испытывают различные нагрузки, характеризующиеся высокой температурой в зоне трения, контактом с агрессивной средой, недостаточной смазкой, большой удельной нагрузкой, высокими скоростями скольжения и т.д. Перспективными материалами для работы в узлах трения в тяжелых условиях эксплуатации являются износостойкие сверхтвердые материалы (CTM) с низким коэффициентом сухого трения.

Алмаз является самым твердым известным материалом, но его использование ограничено низкой термостойкостью в окислительных средах и высокой реакционной способностью, например, при контакте с железом. Карбид бора (B4C) является третьим по твердости материалом после и не имеет ограничений по рабочей температуре, характерной для алмаза. Благодаря своим исключительным механическим свойствам, карбид бора имеет большие перспективы для применения во многих отраслях промышленности и, в настоящее время, нашел применение в качестве сверхтвердого покрытия на твердосплавных режущих [5]. Карбид обладает химической инструментах бора высокой стабильностью и высокой термостойкостью [6,7]. Окислительное поведение B₄C было исследовано под действием кислорода и воды. Было обнаружено, что повышение термостойкости связано с образованием структуры, включающей аморфный оксид бора, который служит резистивным элементом для дальнейшего проникновения кислорода. Существующая проблема заключается в том, что он испаряется при повышении температуры выше 1500 °С [7] и подвергается разрушению под действием водяного пара при температуре выше 800 ° С [8].

Разработка методов качественного соединения керамических и металлических материалов представляет значительный интерес. В данных материалах описан эксперимент по высокоскоростному затвердеванию композитов на основе B4C на поверхности циркониевого сплава Э110 с использованием коротких лазерных импульсов чрезвычайно высокой энергии. Основная идея заключается в том. что композитные металлокерамические соединения могут образовываться путем протекания реакций, возникающих при высоких температурах.

1. Описание метода получения сверхтвердых покрытий

Высокодисперсный порошок B4C наносили на поверхность образцов из сплава Э110 (Zr-1%мас. Nb), выпускаемого по TV 95.405-89. Перед нанесением на подложку из сплава циркония порошок смешивали с гептаном до образования однородной суспензии при объемном соотношении компонентов 1:1. Далее полученная суспензия наносилась на поверхность образца. Способ нанесения суспензии на поверхность образцов схематически представлен на рисунке 1. Данный способ, предусматривающий выравнивание нанесенного слоя ракелем, широко используется в технологии селективного лазерного спекания и плавления [9]. Толщина порошкового слоя после полного испарения гептана составляла h=50 мкм. Образцы циркониевого сплава представляли собой параллелепипеды со сторонами 10×10×1 мм.



Рисунок 1 — Схема нанесения порошкового слоя

Для ВЛС использовали импульсный иттербиевый оптоволоконный лазер номинальной мощностью 50 Вт с длиной волны 1,065 мкм и рабочую камеру, которую продували аргоном марки ОСЧ.

2. Анализ характеристик покрытий на основе карбида бора

Во время всех экспериментов с покрытием было отмечено, что нанесение покрытия из В4С на циркониевую подложку приводит к высокой степени адгезии покрытия. Кроме того, можно было получать многослойные толстые покрытия без расслоения, которое может появиться из-за высоких внутренних сжимающих напряжений в циркониевой подложке и растягивающих напряжений во внешнем керамическом слое. СЭМ-изображения поверхности после однослойного лазерного осаждения В4С показаны на рисунке 2. Видно, что лазерная обработка позволяет получить относительно однородную поверхность образца, которая является гладкой и плотной. Анализ EDX показывает, что поверхность пленки состоит в основном из бора и углерода с небольшим количеством кислорода, индуцированного в процессе осаждения.



Рисунок 2 — СЕМ – изображение поверхности покрытия В₄С



Рисунок 3 — Результаты рентгеноструктурного анализа покрытия В₄С

Чтобы объяснить высокий уровень адгезии между керамическим слоем и циркониевой подложкой, мы провели рентгеновское исследование образцов после лазерной короткоимпульсной обработки. Дифракционная картина на рисунке 4 показывает наличие гексагональной фазы Zr, боридов циркония (ZrB, ZrB₂) и карбида ZrC. Дифракционная картина образца без лазерной обработки показывает наличие пиков, которые относятся только к Zr. Присутствие фаз ZrB и ZrB₂ и обнаружение фазы ZrC в обработанных образцах указывают на химические реакции, протекающие следующим образом:

$$4 Zr + B_4C \rightarrow 4 ZrB + C, \tag{1}$$

$$4 \operatorname{Zr} + 2 \operatorname{B}_4 \operatorname{C} \to 4 \operatorname{Zr} \operatorname{B}_2 + 2 \operatorname{C}, \tag{2}$$

$$Zr + C \to ZrC. \tag{3}$$

Измерение микротвердости проводилось на микрошлифах при помощи прибора ПМТ-3 с нагрузкой 100 гр. Однрослойные покрытия имеют твердость до 1000 HV, мнгослойные до 2100 HV.

Заключение

Сверхтвердые керамические слои с твердостью до 2100 HV формируются на подложке из циркония. Высокоэнергетическая короткоимпульсная лазерная обработка открывает новые возможности для получения высококачественных покрытий из керамики на основе Качественное соединение керамики с цирконием карбида бора. происходит благодаря протеканию высокотемпературных реакций на цирконий-керамика. Адгезия границе раздела И смачивание металлической поверхности керамическим слоем значительно улучшаются благодаря этим реакциям под действием коротких лазерных Последующее быстрое затвердевание импульсов. приводит к сильнонеравновесному затвердеванию и образованию метастабильных состояний.

Список использованных источников

1. Иванова С.В., Глаговский Э.М., Орлов В.К. и др. Повышение эксплуатационных свойств циркониевых компонентов активных зон легководных реакторов нового поколения с использованием нанотехнологий // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т. 2, № 3. С. 224–234.

2. Некрасова Н.Е., Кругликов С.С. О связи коррозионной стойкости и электрофизических свойств оксидных пленок на сплаве циркония // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 668–672 (Nekrasova N.E., Kruglikov S.S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. V. 47. N 6. P. 793–796).

3. Arthur T. Motta, Adrien Couet, and Robert J. Comstock. Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding // Annu. Rev. Mater. Res. 2015. V. 45. P. 311-343.

4. Ikarashi Y., Toyoda K., Kobayashi E., Doi H., Yoneyama T., Hamanaka H. and Tsuchiya T. Improved Biocompatibility of Titanium– Zirconium (Ti–Zr) Alloy: Tissue Reaction and Sensitization to Ti–Zr Alloy Compared with Pure Ti and Zr in Rat Implantation Study // Materials Transactions. 2005. V. 46. № 10. P. 2260–2267. 5. E. Uhlmann, J, A.O. Fuentes, J. M. Keunecke, Proceedings of the 7th International Conference "Coatings in Manufacturing Engineering" (2008), Chalkidiki, Greece, p. 84

6. N. Kostoglou et al., Vacuum 112, 42-45 (2015)

7. J. Yu et al., J. Phys. Chem. B 110 (2006)

8. M. Steinbruck's, Journal of Nuclear Materials 336, 185–193 (2005)

9. Харанжевский Е.В., Ипатов А.Г., Климова И.Н., Стрелков С.М. Лазерное спекание ультрадисперсных порошковых материалов на основе железа // ФММ. 2009. Т. 108. № 5. С. 534–540 (Kharanzhevskii E.V., Ipatov A.G., Klimova I.N., Strelkov S.M. // The Physics of Metals and Metallography. 2009. V. 108. N 5. P. 504-509).

ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕГНЕТОЖЕСТКОГО МАТЕРИАЛА ПКП-35 ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ В УСЛОВИЯХ СИЛОВОГО УЛЬТРАЗВУКА

А.Ю. Малыхин¹, А.А. Нестеров², А.Е. Панич³

¹Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета, ул. Мильчакова, д.10, 344090, Ростов-на-Дону, Россия ²Химический факультет Южного федерального университета, ул. Зорге, д.7, 344090, Ростов-на-Дону, Россия ³Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, ул. Мильчакова, д.10, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

Введение

Одной из актуальных задач современного приборостроения является пьезопреобразователей способных (ПП), генерировать создание акустические поля большой мощности. Такие ПП находят практическое применение в медицине, биологии И различных отраслях промышленности. В частности, использование таких ПП в медицине, даёт возможность создавать направленные потоки ультразвукового (УЗ) излучения, фокусируя которые удаляют новообразования. дезинтегрируют клетки и диспергируют гетерофазные системы. В промышленности же, на базе этих ПП, создаются устройства для УЗ сварки, гидролокации, а также дефектоскопы, расходометры и т.д. [1].

Постановка задач исследования

Для генерации направленных ультразвуковых потоков могут использоваться пьезоэлектрические или магнитострикционные преобразователи. В основе ΠП рассматриваемых типов лежат пьезокерамические материалы (ПКМ), изготавливаемые на основе легированных сегнетофаз системы цирконат - титанат свинца (ЦТС). Современные ПП данного типа по мощностным характеристикам не уступают магнитострикционным материалам, а по КПД значительно их превосходят [2]. Это достигается за счёт использования при изготовлении ПП рассматриваемых типов ПКМ с оптимальной для данной области применения совокупностью электрофизических параметров (ЭФП).

В первую очередь такие материалы должны характеризоваться высокой стабильностью ЭФП к внешним полям, а также к изменению параметров системы, при которых функционирует данный ПП. В совокупности влияние указанных факторов на ПКМ и вызывающих изменение его ЭФП называют старением.

Одним из важнейших факторов, воздействующих на параметры старения ПКМ, является величина их коэрцитивного поля (Ек), т.е.

величина напряжённости электрического поля, достаточного для осуществления их поляризации (создания ориентированной по полю доменной мезоструктуры материала). В зависимости от значения Ек, ПКМ, условно можно разделить на три группы (мягкие, средние и жёсткие), т.е. с ростом значения Ек сегнетоэлектрическая «жёсткость» ПКМ возрастает, а, следовательно, вероятность деполяризации таких образцов при изменении на них внешнего воздействия снижается.

С теоретической точки, подтверждённой экспериментальными данными для ПП различных типов, максимальная удельная мощность последних достигается в случае, когда они изготавливаются из ПКМ, имеющих (в идеальном случае) максимально возможные значения следующих ЭФП [3-5]:

$$(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0) \quad (K_{ij}^2 Q_M), \tag{1}$$

где $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ – относительная диэлектрическая проницаемость; K_{ij}^2 – коэффициенты электромеханической связи;

Q_M – механическая добротность.

Не менее важным фактором, оказывающим непосредственное влияние на КПД пьезопреобразователей является комплексный параметр:

$$K_{33}^2/tg\delta,$$
 (2)

где K_{33}^2 – коэффициент электромеханической связи;

 $tg\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Критерием, характеризующим эффективность работы мощных УЗизлучателей, является:

$$d_{ij} \cdot Y_{ij}^E, \tag{3}$$

где d_{ij} – пьезомодуль;

*Y*_{*ii*} – модуль Юнга при *j*=1, 3, которому пропорциональна удельная акустическая мощность излучателей.

Экспериментальная часть

Целью работы является разработка нового ПКМ, превосходящего известные по совокупности значений механической добротности и коэффициентам электромеханической связи, что обеспечивает изготовление на их основе ПП, характеризующихся более высокой удельной мощностью излучения по сравнению с аналогами (например, ЦТС-191 [6]). Второй задачей исследования было выявление способов снижения температур спекания прессзаготовок (с целью повышения технологической воспроизводимости ЭФП ПКМ).

Разработанный нами материал, получивший название ПКП-35 базируется на фазах твёрдых растворов системы ЦТС т.е. Pb(ZrxTi1-x)O3, принадлежащих морфотропной области данной системы (таблица 1). Мольная доля этой фазы в системе: (0,95 – 0,98). В качестве легирующих добавок использованы: CdMnO3 (1 – 2 моль. %) и (BiyLa1-y)(ZnMn)O3

(1 – 3 моль.%) (таблица 1), т.е. условный состав ПКП-35 можно представить виде: aPb(ZrxTi1-x)O3 + bCdMnO3 + c(BiyLa1-y)(ZnMn)O3.

	- \]	- 1/ /			
Обозначение	Х	У	а	b	с
ПКП-35-1	0.47	0.66	0.97	0.01	0.02
ПКП-35-2	0.475	0.5	0.98	0.01	0.01
ПКП-35-3	0.475	0.5	0.97	0.015	0.015
ПКП-35-4	0.47	0.3	0.96	0.02	0.02
ПКП-35-5	0.475	0.34	0.95	0.02	0.03

Таблица 1 — условный состав различных видов ПКП-35, выраженный в виде: $aPb(Zr_xTi_{1-x})O_3 + bCdMnO_3 + c(Bi_vLa_{1-v})(ZnMn)O_3$

Порошки базовых фаз синтезированы по обычной «керамической» технологии (метод твёрдофазных реакций), с использованием в качестве прекурсоров порошков оксидов и солей элементов, входящих в их состав. Состав и кристаллохимическое строение прекурсоров контролировалось методами дифференциально-термического и термогравиметрического (ДТА, ТГА, дериватограф Diamond TG\DTA) и рентгенофазового (РФА, дифрактометр ARL'Xtra) анализов. Остаточная влажность порошков составляла не более 0,2 масс. %.

Смешение и помол прекурсоров осуществлялись в планетарной мельнице (Pulverisette 5, время помола при частоте 350 об/мин - 2 часа). Синтез базовых фаз соединения проводился в никелевом пакете при температуре не выше 800°С (время - 4 ч). О завершении синтеза порошков сегнетофаз судили по данным РФА (рисунок 1).



Рисунок 1 — Данные РФА фаз, лежащих в основе ПКП-35

Прессзаготовки из порошков указанных составов (прошедших предварительный помол) изготавливались методом полусухого прессования, а затем подвергались обжигу на подсыпке из прокалённого цирконата свинца. Для определения оптимальных режимов спекания, температура обжига прессзаготовок варьировалась в пределах 1000 – 1150 С, с шагом 25 оС (время обжига 3 часа). На рисунке 2 представлены зависимости изменения плотности образцов от температуры их обжига (при фиксированной продолжительности процесса). На его основе можно сделать вывод, что оптимальной (при выдержке 3 часа) температурой спекания образцов исследованного типа (для достижения ими технологической плотности), являются значения 1050 - 1100 С. При этом, указанный интервал практически не зависит от состава базовой фазы. На следующих этапах у спеченных образцов после их механической обработки и металлизации определялась температура Кюри и величины коэрцитивных полей (с целью выявления оптимальных напряжённости полей поляризации – установки «Аттолл-3М» и «Петля», соответственно (производство НКТБ «Пьезоприбор» ЮФУ) (рисунок 3).



Рисунок 2 — Зависимость плотности спечённой керамики от температуры обжига прессзаготовок



Рисунок 3 — а) зависимость остаточной поляризации от напряжённости электрического поля (материал ПКП-35-2), б) зависимости ёмкости неполяризованного образца от температуры (материал ПКП-35-2)

Экспериментальное значение коэрцитивного поля образцов: 3 – 3,5 кВ, а температуры Кюри: 276-282 С.

На основе полученных данных были предложены и опробованы 2 способа поляризации образцов:

1. Поляризация в полисилоксановой жидкости при температуре 160 С и электрическом поле 3,5 кВ/мм

2. Поляризация на воздухе в установке конвейерного типа при температуре 320 С и электрическом поле 3 кВ/мм

Оба варианта дают примерно одинаковые результаты (разброс измеряемых параметров в пределах партии не более 4%), однако более технологичным представляется метод поляризации в воздушной среде.

Электрофизические, упругие и механические параметры различных типов ПКП-35 исследовались у образцов, имеющих плотность не менее 7,6 г/см³, с использованием как динамических, так и квазистатических методов (измерительный комплекс Цензурка-2М производства НКТБ «Пьезоприбор», Piezo d₃₃ Test Systems – производство США). Упругие характеристики получены путём вычислений, по алгоритму, представленному в [8]. В таблице 2 представлены основные комплексные параметры изготовленных ПКМ, определяющие удельную мощность, изготавливаемых на их основе ПП.

Модификация	$(\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0)$ $(K_p^2Q_M)\cdot 10^3$	$K_p^2/tg\delta$	$d_{33} \cdot Y^E_{33}$
ПКП-35-1	204	0,41	89
ПКП-35-2	416	1,04	94
ПКП-35-3	406	1,04	99
ПКП-35-4	114	0,70	120
ПКП-35-5	115	0,64	115

Таблица 2 — Значения ряда ЭФП керамических пьезоматериалов типа ПКП-35

Значения ЭФП получены динамическим методом прямых и косвенных измерений на образцах в форме диска диаметром 20 мм и высотой 1 мм, поэтому, в таблице 2 указан коэффициент электромеханической связи K_p . Как видно из данных таблицы 2, по совокупности параметров наиболее удачными вариантами создаваемого материала можно считать ПКП-35-2 и ПКП-35-3.

Для определения термической стабильности продольного пьезомодуля d₃₃ материалов (квазистатический режим), исследована его зависимость от температуры (рисунок 4).

Для ПКМ данных типов наблюдается (до температуры 100°С) рост значений пьезомодулей примерно на 50%. Далее они стабилизируются (вплоть до 190°С) на уровне порядка 440 пКл/Н, а затем снижаются (на 15% до 260°С и до 0 - при росте температуры до 320°С).

В ходе исследования были получены зависимости изменения ёмкости и тангенса угла диэлектрических потерь пьезокерамических элементов от одноосного давления. Образцы для исследований были изготовлены в форме цилиндров диаметром 10 и высотой 10 мм. С целью сохранения микротвёрдости и плоскопараллельности торцевых поверхностей, электроды нанесены с каймой 1 мм, к которой в дальнейшем припаяны токовыводы (рисунок 5а). На рисунке 5а справа показан результат воздействия на образец одноосного давления.



Рисунок 4 — график зависимости пьезомодуля d₃₃ от температуры для модификаций ПКП-35-2 и ПКП-35-3



Рисунок 5 — Пьезокерамические элементы для исследования зависимости ёмкости образцов от величины деформации (а) и полученный график (б)

Испытание проводилось на разрывной машине УТС-101-50, со скоростью опускания пуансона 4 мм/мин. В процессе работы с токовыводов снимался сигнал и при помощи установки Instek LCR-819 измерялись текущие значения ёмкости, тангенса угла диэлектрических потерь, прошедшего времени с начала эксперимента, деформации и силы нагружения. рисунок 56 отображает характер изменения ёмкости образца от его деформации.

В результате проведённых комплексных исследований получена совокупность значений ЭФП различных типов ПКП-35. В таблице 3 представлены наиболее перспективные для ПП рассматриваемого типа.

Параметр	ПКП-35-2	ПКП-35-3	ЦТС-191					
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1150-1250	1250-1400	880					
tgδ, %	0,45-0,5	0,55-0,6	0,4					
-d31, nКл/Н	143-150	147-152	-					
	330-335	335-340	-					
	0,59	0,58	0,5					
K31	0,35	0,34	-					
K33	0,65	0,65	-					
Q_m	750-850	750-860	-					
σ_p	0,31	0,3	-					
Tc, C	280	280	330					
V_{I}^{E} , \mathcal{M}/\mathcal{C}	3200-3280	3250-3310	3330					
V ₃ ^D , <i>M</i> / <i>c</i>	3830	3851	-					
S_{33}^{D} , $10^{-13} \cdot m^2/H$	0,87	0,86	-					
S_{33}^{E} , $10^{-13} \cdot m^2/H$	0,15	0,15	-					
ρ, κε/м³	7600	7650	7800					
T сж, 10^{6} · H/m^{2}	455-485	455-490	-					
$\Delta \mathrm{f}/\mathrm{f}_\mathrm{r},$ % (радиальная мода)	16,5-17,9	16-16,5	16					
$\Delta \mathrm{f/f_r},$ % (толщинная мода)	14,1-14,9	14,5-15,1	10					

Таблица 3 — Полный набор характеристик двух типов пьезокерамического материала ПКП-35 и наиболее близкого аналога ЦТС-191

Выводы

Как следует из представленных данных, в результате проведённых исследований по совокупности значений механической добротности и коэффициентов электромеханической связи изготовленные ПКМ существующий материал ЦТС-191 превосходят [6]. При этом обеспечивается изготовление на основе разработанных модификаций пьезоматериала ПКП-35 пьезопреобразователей, характеризующихся более высокой удельной мощностью излучения по сравнению с аналогами. Решена также задача снижения температуры спекания пьезокерамики: использованные в работе легирующие добавки позволили достичь целевой фазы в среднем на 100 °С ниже без изменения продолжительности процесса (по сравнению с подобными материалами на основе фаз системы ЦТС).

В настоящей работе представлены данные, полученные в процессе выполнения исследовательского проекта № ВнГр-07/2017-17 (внутренний грант Южного федерального университета в области научной деятельности). Большинство исследований выполнено с использованием оборудования Центра коллективного использования «Высокие технологии» Южного федерального университета.

Список использованных источников

1. Применение ультразвука в медицине / Миллер Э. [и др.]; под. ред. К. Хилла – М: Мир, 1989. – 568 с.

2. Хмелев, В.Н. Многофункциональные ультразвуковые аппараты и их применение в условиях малых производств, сельском и домашнем хозяйстве / В.Н. Хмелев, О.В.Попова – Барнаул, 1997, – 168 с.

3. Джанупов, Р.Г Пьезокерамические элементы в приборостроении и автоматике/ Р.Г. Джанупов, А.А. Ерофеев – Л: Машиностроение, 1986. – 256 с.

4. Новые пьезоактивные материалы и их применение в ультразвуковой технике: сб. ст. / Сыркин Л.Н. [и др.]; под ред. В.А. Исупова Л.: ЛДНТП, 1979 – 86 с.

5. Прилипко, Ю.С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии / Ю.С. Прилипко – Донецк: Норд-Пресс, 2007. – 492с.

6. Грибовский, П.О. Керамические твёрдые схемы / П.О. Грибовский – М.: Энергия, 1971. – 448 с.

7. Нагаенко, А.В. Управление свойствами пьезокерамического материала системы ЦТС, используемого в гидроакустических излучателях [Электронный ресурс] / А.В. Нагаенко / А.Е. Панич / С.Н. Свирская / А.Ю. Малыхин / А.В. Скрылёв // Инженерный вестник дона журн. – 2016. - №2. – Режим доступа: http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3585

8. Отраслевой стандарт №110444-87: Материалы пьезокерамические. – 1988.

АНАЛИЗ ПОМЕХОУСТОЙЧИВОСТИ В ТЕХНОЛОГИИ БЕСПРОВОДНОЙ ПЕРЕДАЧИ И ПРИЁМА ДИСКРЕТНЫХ СИГНАЛОВ

Д.Н. Чигрин, Г.В. Куликов, И.В. Суровцева, С.Н. Замуруев

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

Благодаря своим энергетическим и спектральным характеристикам сигналы с многопозиционной амплитудно-фазовой манипуляцией (М-АФМ), применяют в различных цифровых системах передачи информации с высокой пропускной способностью. Например, не только в современных спутниковых линиях связи, но и для управления и получения видеосигнала с беспилотного летательного аппарата. Использование сигналов с указанной манипуляцией является основой коммуникационных стандартов DVB-S и DVB-S2/S2X, являющихся примером реализации технологии беспроводной передачи и приема дискретных сигналов.

Одним из важнейших параметров систем передачи информации является их помехоустойчивость. Характеристики помехоустойчивости приема многопозиционных сигналов на фоне белого гауссовского шума были изучены в [1]. При анализе помехоустойчивости необходимо учитывать, что на входе приемника наряду с шумовой помехой могут присутствовать и другие виды помех – преднамеренные и непреднамеренные, которые сильно влияют на качество радиосвязи.

В любой цифровой системе передачи информации с высокой пропускной способностью, используя различные коммуникационные стандарты, важно учитывать присутствие гармонических помех, существенно влияющих на характер изменения помехоустойчивости приёма сигналов (например, мешающий узкополосный сигнал соседней радиостанции). Опасное влияние таких помех на качество приема информации подтверждено рядом исследований [2-4].

В данной работе проанализирована помехоустойчивость приема сигналов с многопозиционной манипуляцией в присутствии гармонической помехи.

Актуальность предлагаемого исследования обосновывается проведенным анализом публикаций. На данный момент в литературных источниках слабо освещен вопрос анализа помехоустойчивости приёма сигналов с М-АФМ при работе в нелинейном канале, хотя именно нелинейные искажения вносят существенный вклад в снижение помехоустойчивости приёма. Поэтому исследован характер изменения помехоустойчивости приема сигналов М-АФМ в зависимости от величины расстройки гармонической помехи.

Сигналы с М-АФМ на тактовом интервале, равном длительности канального символа T_s , несущего информацию об $k = \log_2 M$ информационных битах, может принимать одно из M возможных значений:

$$s_i(t) = A_{cp} r_i \cos(\omega_0 t + \varphi_i), \quad t \in (0, T_s], i = 0, 1, \dots M - 1,$$
(1)

где $A_{cp} = \sqrt{2E_{scp}/T_s}$ – средняя амплитуда сигнала; $E_{scp} = kE_{bcp}$ – средняя по всем комбинациям энергия канального символа, E_{bcp} – средняя энергия, приходящаяся на один бит информации, r_i – коэффициент, определяющий амплитуду сигнальной посылки; ω_0 – несущая частота, φ_i –фаза сигнальной посылки.

Примеры сигнальных созвездий М-АФМ с круговой структурой и применением кодирования Грея представлены на рисунке 1. На них отмечены сигнальные точки, соответствующие канальным символам.



Рисунок 1 — Сигнальные созвездия многопозиционной амплитудно-фазовой манипуляции

Корреляционный прием сигнала (1) в присутствии белого гауссовского шума предполагает вычисление интегралов свертки I_i принимаемого колебания x(t) и M опорных сигналов:

$$I_{i} = \frac{2A_{cp}}{N_{0}} \int_{0}^{T_{s}} x(t)r_{i} \cos(\omega_{0}t + \varphi_{i})dt, i = 0, 1, \dots M - 1.$$
(2)

Для получения окончательных результатов можно воспользоваться численным усреднением. Заметим, что при численном усреднении необходимо провести вычисления, перебирая все возможные комбинации канальных символов. С целью адекватного сравнения полученных результатов и результатов, полученных для других сигналов, необходимо провести нормировку энергий посылок. Это можно сделать, пронормировав величины коэффициентов r_i . При этом логично положить, чтобы средние энергии сравниваемых сигналов были одинаковы.

На рисунках 2 и 3 показаны зависимости вероятности ошибки P_{eb} от отношения сигнал/шум $\gamma_{bcp} = E_{bcp} / N_0 = E_{scp} / kN_0$ при нулевой расстройке гармонической помехи $\Delta \omega \pi T_s$, то есть при прицельной помехе. Кривые на каждом рисунке различаются величиной интенсивности помехи μ .



Рисунок 2 — Зависимость вероятности битовой ошибки от отношения сигнал/шум для 16АФМ (4,12) в присутствии гармонической помехи



Рисунок 3 — Зависимость вероятности битовой ошибки от отношения сигнал/шум для 32АФМ (4,12,16) в присутствии гармонической помехи

Видно, что с увеличением степени позиционности полезного сигнала M от 16 к 32 влияние гармонической помехи значительно усиливается. При этом даже слабая помеха (μ =0,1) увеличивает вероятность ошибки P_{eb} , на несколько порядков. Этот вывод подтверждают и графики, приведенные на рисунке 4, где для сравнения даны кривые помехоустойчивости исследованных сигналов в зависимости от μ .



Рисунок 4 — Зависимость вероятности битовой ошибки для М-АФМ от интенсивности гармонической помехи при Eb/N0=13 дБ

Был исследован характер изменения помехоустойчивости приема сигналов М-АФМ в зависимости от величины расстройки гармонической помехи ΔωΠТs. Соответствующие кривые показаны на рисунке 5.



Рисунок 5 — Зависимость вероятности битовой ошибки для М-АФМ от расстройки гармонической помехи при Eb/N0=13 дБ, µ=0,5

Видно, что помехоустойчивость приема растет при увеличении расстройки $\Delta \omega \Pi Ts > 4$ и в пределе стремится к помехоустойчивости приема без помехи. Точки, в которых вероятность ошибки достигает своих минимумов, соответствуют нулям огибающей энергетического спектра полезного сигнала. При этих расстройках поражающее действие помехи никак не проявляется.

Анализ помехоустойчивости приема сигналов с многопозиционной фазовой модуляцией (М-ФМ) в присутствии гармонической помехи был представлен в [5], в то время как анализ помехоустойчивости приема сигналов с многопозиционной квадратурной амплитудной модуляцией (М-КАМ) в присутствии гармонической помехи был представлен в [6].

Авторами проведены сравнения влияния гармонической помехи на характеристики помехоустойчивости приема исследованных многопозиционных сигналов М-ФМ, М-КАМ и М-АФМ. Для этого полученные зависимости сгруппированы по принципу одинаковой пропускной способности канала (одинаковой позиционности коэффициента М).

Далее, влияние гармонической помехи на помехоустойчивость приема многопозиционных сигналов М-ФМ, М-КАМ и М-АФМ оценено методами статистической радиотехники по методике [3]. Результаты показаны на рисунках 6 и 7. Расчеты проведены при одинаковых средних энергиях сигналов.

На рисунке 6 для примера показаны сравнительные характеристики помехоустойчивости приема сигналов для М=16. Нижние из пар кривых одинакового стиля соответствуют случаям приема без гармонической помехи, верхние соответствуют случаям прицельной гармонической помехи с интенсивностью µ=0,1.

анализ В результате, показывает, что наименьшей помехоустойчивостью обладает приемник сигналов с многопозиционной наилучшими характеристиками М-ФМ. а обладает приемник многопозиционных М-КАМ-сигналов. Многопозиционная Μ-ΑΦΜ занимает промежуточное положение, причем, если без гармонической помехи ее характеристики помехоустойчивости близки к М-КАМ, то при наличии помехи качество приема резко падает до уровня М-ФМ.

Можно показать, что при интенсивности прицельной помехи µ=0,1 для вероятности битовой ошибки Peb=10-3 16ФМ проигрывает 16КАМ около 6 дБ (без помехи – около 3 дБ), а 16АФМ – 2,5 дБ (без помехи проигрыша практически нет). При увеличении М проигрыш растет.

Сравнительное влияние на помехоустойчивость приема многопозиционных сигналов расстройки гармонической помехи относительно центральной частоты спектра полезного сигнала при М=16 (в качестве примера) иллюстрирует рисунок 7. По-прежнему наблюдается преимущество многопозиционных сигналов М-КАМ, для которых с увеличением величины расстройки вероятность битовой ошибки уменьшается значительно быстрее. Небольшой проигрыш в среднем имеют сигналы М-АФМ и худшие показатели – у сигналов М-ФМ.



Рисунок 6 — Сравнение зависимостей вероятности битовой ошибки от отношения сигнал/шум для многопозиционных сигналов с М=16 без помехи и при наличии прицельной гармонической помехи с интесивностью µ=0,1



Рисунок 7 — Сравнение зависимостей вероятности битовой ошибки от расстройки гармонической помехи для многопозиционных сигналов при Eb/N0=13 дБ, µ=0,5

Одним из перспективных направлений исследования помехоустойчивости приёма сигналов является применение полученных результатов в новых стандартах высокоскоростных спутниковых систем связи.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

Наиболее устойчивыми из изученных многопозиционных сигналов к воздействию гармонической помехи являются сигналы М-КАМ, далее следуют сигналы М-АФМ, и последнее место занимают сигналы М-ФМ.

С увеличением позиционности сигналов (M>8) помехоустойчивость приема на фоне гармонической помехи сильно снижается, даже при малых уровнях помехи.

Поражающее действие помехи наиболее сильно проявляется при ее попадании в главный лепесток спектра сигнала. Наиболее опасной является прицельная гармоническая помеха, частота которой совпадает с центральной частотой спектра полезного сигнала.

Для повышения помехоустойчивости приема многопозиционных сигналов на фоне гармонической помехи необходимо использовать алгоритмы компенсации помех, например, адаптивные режекторные фильтры.

Прикладное значение результатов работы заключается в перспективе их применимости при управлении и получении видеосигнала с беспилотных летательных аппаратов.

Список использованных источников

1. Прокис Дж. Цифровая связь. Пер. с англ. / Под ред. Д.Д. Кловского. - М.: Радио и связь. 2000. - 800 с.

2. Ложкин К.Ю., Стиценко А.И. Помехоустойчивость некогерентного и когерентного приема ДФРМ-сигнала в условиях воздействия фазоманипулированной, гармонической или гауссовской помех // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. 2017. Т. 10. № 2. - С. 260-270.

3. Куликов Г.В. Влияние гармонической помехи на помехоустойчивость корреляционного демодулятора сигналов МЧМ // Радиотехника. - 2002. - № 7. - С. 42-44.

4. Кондратенко А.Е., Поддубный В.Н. Эффективность воздействия гармонической и гауссовской помех на линии многоканальной радиосвязи с синхронным нелинейным кодовым уплотнением каналов // Радиотехника. - 2009. - № 6; Радиосистемы. - 2009. - № 24. - С. 52-56.

5. Куликов Г.В., Нгуен Ван Зунг, Нестеров А.В., Лелюх А.А. Помехоустойчивость приема сигналов с многопозиционной фазовой манипуляцией в присутствии гармонической помехи // Наукоемкие технологии. 2018. № 11. С. 32–38.

6. Куликов Г.В., Нестеров А.В., Лелюх А.А. Помехоустойчивость приема сигналов с квадратурной амплитудной манипуляцией в присутствии гармонической помехи. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2018. № 11. Режим лоступа: http://jre.cplire.ru/jre/nov18/9/text.pdf. DOI 10.30898/1684-1719.2018.11.9

ДИНАМИЧЕСКАЯ РЕФРАКТОМЕТРИЯ ЖИВЫХ КЛЕТОК НА ОСНОВЕ МЕТОДА КОГЕРЕНТНОЙ ФАЗОВОЙ МИКРОСКОПИИ

А.В. Кретушев

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

С помощью фазовой микроскопии регистрируются значения оптической разности хода или фазовой высоты объекта. Природа этого параметра не всегда однозначна. Изменение оптической разности хода h(z) может вызываться одновременно изменением рефрактерности и геометрической толщины фазового объекта, например, живой клетки.

$$h(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta n(r) dz \tag{1}$$

Величина рефрактерности Δn , равная разности среднего по объему показателя преломления объекта и внешней среды n0 ($\Delta n = \langle n(x,y,z) \rangle - n0$), является ключевым физическим параметром во многих задачах, и может быть использована как маркер функционального состояния живой клетки [1].

Для точного измерения показателя преломления клетки необходимо измерять трёхмерную геометрическую структуру объекта. С этой целью разрабатываются методы конфокальной микроскопии и оптической томографии [2, 3]. Существующие технические решения пока не позволяют работать с живыми клетками в режиме реального времени. Альтернативным подходом является использование калибровки фазового изображения путем добавления в препарат материалов с известным показателем преломления. Такой подход позволил измерять флуктуации среднего показателя преломления цитоплазмы клетки [4]. Для получения информации о пространственном распределении показателя преломления структуры, внутриклеточной например, ядре В клетки, можно использовать сферическое или эллиптическое приближение [5].

В настоящей работе предлагается метод динамической рефрактометрии, разработанный на основе когерентной фазовой микроскопии [6]. Метод может быть использован как для сферического, так и для цилиндрического приближения формы объекта. Были проведены изменения флуктуаций рефрактерности ядрышек опухолевых клеток HCT-116 (рак толстой кишки). На рисунке 1 приведено характерное фазовое изображение интактной клетки HCT-116 с контрастными ядрышками. Измерения проводились совместно с сотрудниками ГУ Российского онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина РАМН.



Рисунок 1 — Фазовое изображение клетки НСТ 116

Алгоритм обработки состоит в последовательных многократных измерениях среднего значения рефрактерности для выбранного фазового профиля объекта. В процессе измерения формируется одномерный массив значений рефрактерности и двумерный массив фазовых высот (трекдиаграмма) $h(x,y,t+m\tau)$, где x, y – координаты пикселя в плоскости изображения фотоприемника, m = 0,1,2,3..., τ - время записи одного профиля. Временное разрешение определяется частотой модуляции пьезокерамики в опорном плече когерентного фазового микроскопа Эйрискан [6] и длинной линии сканирования в пикселях. Сечение трекдиаграммы вдоль оси времени представляет собой регистограмму изменений оптической разности хода в заданной точке профиля объекта.

Каждый фазовый профиль трек-диаграммы позволяет автоматически определить фазовую толщину $\Delta h(t)$ и поперечный размер d(t) объекта. В предположении круглой формы сечения объекта, когда его геометрическая толщина равна поперечному размеру H \approx d, справедливо соотношение:

$$\Delta n(t) = \Delta h(t) / d(t), \qquad (2)$$

где $\Delta h(t)$ - фазовая толщина объекта, равная разности уровня максимальной фазовой высоты профиля и уровня фона (окружающей среды); d(t) – поперечный размер объекта в момент записи фазового профиля.

На рисунке 2 показана часть фазового изображения ядрышка клетки HCT-116 и его трек-диаграмма. На трек-диаграмме приведены два фазовых профиля в моменты времени t1 и t2. Изменения фазовой толщины в профилях ядрышка является следствием внутриклеточных процессов, влияющих на его морфологию и показатель преломления.

Наблюдаемый объект имеет круглую форму сечения, а фазовый профиль в момент времени t можно описать следующим выражением:

$$h(x,t) = 2 \cdot \Delta n(t) \cdot \sqrt{R(t)^2 - x^2} .$$
(3)



Рисунок 2 — Формирование трек-диаграммы

Фазовая площадь $S\phi(t)$ поперечного сечения будет равна произведению его геометрической площади S(t) на рефрактерность $\Delta n(t)$:

$$S^{\phi}(t) = \int_{-R}^{R} 2 \cdot \Delta n(t) \sqrt{R(t)^2 - x^2} \, dx = 2 \cdot \Delta n(t) \cdot \int_{-R}^{R} \sqrt{R(t)^2 - x^2} \, dx = \Delta n(t) \cdot S(t) \quad (4)$$

Геометрическая площадь S(t) вычисляется по формуле:

$$S(t) = \frac{\pi}{4} d(t)^{2} \,. \tag{5}$$

Из выражений (2), (4) и (5) получаем систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} \Delta n(t) = \frac{4 \cdot S^{\varphi}(t)}{\pi \cdot d(t)^2} \\ d(t) = \frac{\Delta h(t)}{\Delta n(t)} \end{cases}$$
(6)

Решая систему уравнений (6) получаем расчётное выражение для мгновенного значения рефрактерности:

$$\Delta n(t) = \frac{\pi}{4} \cdot \frac{\Delta h(t)^2}{S^{\varphi}} .$$
⁽⁷⁾

Важно отметить, нашем случае определения ЧТО В ДЛЯ рефрактерности необходимо знать только две величины $\Delta h(t)$ и S $\phi(t)$, поддающиеся быстрому автоматизированному расчёту с высокой осуществить точностью. Это позволило мониторинг значений рефрактерности в реальном времени.

На рисунке 3 показана трек-диаграмма ядрышка и соответствующая ей зависимость средней рефрактерности от времени. Амплитуда

флуктуаций показателя преломления ядрышка достигало 0,012. На графике (рисунок 3б) красным цветом выделена область активного процесса синтеза рРНК, происходящего в ядрышке.



(б) – график зависимости средней рефрактерности ядрышка во времени

Ядрышки клеток являются динамичными образованиями: ИХ структурно-функциональная организация изменяется В ответ на разнообразные воздействия. Эти изменения составляют важный компонент реакции клеток на стресс – совокупности процессов, обуславливающих их адаптацию к внешним воздействиям или гибель клеток [7,8]. Мониторинг рефрактерности ядрышек методом динамической рефрактометрии позволит быстро и количественно оценивать отклик клеток на ингибирующее воздействие лекарственных препаратов, что важно для фундаментальной медицины, где одной из актуальных проблем является поиск эффективных средств борьбы с раковыми заболеваниями человека.

Список использованных источников

1. V. Tychinsky, "The metabolic component of cellular refractivity and its importance for optical cytometry," J. Biophotonics. 2(8–9), 494–504 (2009)

2. W.Choi, C.Fang-Yen, K.Badizadegan, S.Oh, N.Lue, R. R. Dasari, M.S. Feld Tomographic phase microscopy // Nature methods. -2007. - vol. 4 no. 9. - p 719.
3. Lue N., et al. Live cell refractometry using Hilbert phase microscopy and confocal reflectance microscopy // Journal of Physical Chemistry. –2009. – vol. 113. – p. 13327-13330.

4. S. Przibilla, S. Dartmann, A. Vollmer, S. Ketelhut, B. Greve, G. Bally, B. Kemper Sensing dynamic cytoplasm refractive index changes of adherent cells with quantitative phase microscopy using incorporated microspheres as optical probes // Journal of Biomedical Optics 17(9), 097001 (2012)

5. G.Bardikman, H.N. Nygate, I. Barnea, N.A. Turko, G. Singh, B. Javidi, N.T. Shaked Integral refractive index imaging of flowing cell nuclei using quantitative phase microscopy combined with fluorescence microscopy // Biomedical Optics Express–2018. – vol. 9(3). – p. 1177-1189.

6. Тычинский В.П. Когерентная фазовая микроскопия внутриклеточных процессов // УФН. – 2001. – т. 171, №6. – с. 649-662.

7. Shtil A.A., Zatsepina O.V., Grigorian I.A. et al. //Proc. 3d Int. Symp. on Targeted Anticancer Therapies TAT-2005, Amsterdam, the Netherlands. 2005. P. 84.

8. Vladimir P. Tychinsky, Alexander V. Kretushev, Ivan V. Klemyashov, Tatyana V. Vyshenskaya, Natalya A. Filippova, Natan T. Raikhlin, and Alexander A. Shtil, Quantitative Real Time Analysis of the 'Nucleolar Stress' by Coherent Phase Microscopy J. Biomed Opt, 2008; 13(6): 1205-1214.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КОГЕРЕНТНОЙ ФАЗОВОЙ МИКРОСКОПИИ В КЛЕТОЧНОЙ БИОЛОГИИ

А.В. Кретушев, О.Ю. Лисина, И.В. Кузьмина, Н.П. Танетова, С.Н. Щербакова, Т.В. Вышенская

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

В последние десятилетие все большее значение придается исследованиям динамических процессов на клеточном и молекулярном уровнях [1]. Среди актуальных фундаментальных проблем следует отметить энергетику и динамику молекулярных моторов, кооперативные явления в мембранах и ферментных комплексах, влияние внешних факторов на энергетические состояния клеток и их органелл, диагностику генетических болезней, апоптоз и др. Но измерения неокрашенных субклеточных структур из-за их малой толщины и слабого контраста микроскопии традиционными методами весьма проблематичны. Предназначенные для этих целей микроскопы должны удовлетворять многим требованиям, в том числе, неинвазивности, высокой чувствительности, предельно высоких пространственного и временного разрешений, а также количественного представления результатов. Поэтому вполне естественно, что новые знания о кинетике молекулярных моторов и внутриклеточных процессах были достигнуты в значительной степени благодаря успехам в области флуоресцентной микроскопии, лазерной и вычислительной техники.

Интенсивное развитие флуоресцентных методов с использованием структурированного освещения (SIM), полного внутреннего отражения (TIRFM), ослабления вынужденного излучения (STED) И одномолекулярной локализации (PALM, STORM, GSDIM) позволило получать изображения с разрешением, значительно превышающим критерий Рэлея (до 10 нм) [2]. Кроме высокого пространственного помощью флуоресцентной разрешения микроскопии получают с информацию пространственнодополнительную путем анализа временных флуктуаций мембранного потенциала, используя довольно нормировки сложные методики измеренной интенсивности флуоресцентного света от потенциал-зависимых красителей [3].

менее интенсивное развитие происходит He И В области интерференционной или фазовой микроскопии. Здесь активно развиваются количественные методы когерентной фазовой микроскопии [4], автоматизированной интерференционной микроскопии [5], цифровой голографической микроскопии [6], Фурье фазовой микроскопии [7] и др. [8-12].

В настоящей работе для измерений был использован метод когерентной фазовой микроскопии, реализованый на базе серийного микроскопа Axiovert 100 фирмы Zeiss. Оптическая схема микроскопа является модификацией схемы микроинтерферометра Линника (см. рисунок 1). Для построения фазовых изображений использовались интерференционные изображения, полученные для дискретных фазовых сдвигов (шагов) опорного пучка интерферометра.



S₁ – объект наблюдения на зеркальной поверхности; O₁, O₂ – микрообъективы; S₂ – опорное зеркало; М – пьезоэлемент; Д – вращающийся диффузор; П – поляризатор; Т – тубусная линза Рисунок 1 — Принципиальная схема когерентного фазового микроскопа

Методы фазовых шагов [13] требуют регистрации не менее трёх интерференционных изображений для вычисления одного фазового изображения. Для повышения точности вычислений фазовой задержки, вызванной объектом в измерительном плече интерферометра, необходимо использовать максимально возможное число фазовых сдвигов опорной волны.

Регистрируемое фотоприёмником распределение интенсивности интерференционных полос можно описать выражением:

$$I(x, y, t) = a(x, y) + b(x, y)\cos(2\pi f_0 + \Delta \varphi_0(x, y) + \Delta \varphi_r(t)), \quad (1)$$

где $a(x, y) = a_0^2(x, y) + a_r^2(x, y)$ – постоянная (фоновая) составляющая; $b(x, y)\cos(2\pi f_0 + \Delta \varphi_0(x, y) + \Delta \varphi_r(t))$ – переменная составляющая (полезный сигнал); $b(x, y) = 2a_0(x, y)a_r(x, y)$; a_0 и a_r – амплитуды опорной и объектной волны; f_0 – несущая модулирующая пространственная частота; $\Delta \varphi_0$ – фазовая задержка, вызванная объектом в измерительном плече интерферометра; $\Delta \varphi_r$ – фазовая задержка, вызванная сдвигом в опорном канале.

В основе методов фазовых шагов лежат алгоритмы вычисления значений фазы $\Delta \varphi_0(x,y)$ по N = 3,4,5... измерениям интенсивности $I_N(x,y)$ для заданных фазовых сдвигов $\Delta \varphi_0$ опорной волны.

Наиболее часто используется шаговый метод по 4 фазовым сдвигам, с шагом равным π/2. В этом алгоритме распределение интенсивности интерференционных полос для каждой интерферограммы можно описать следующими выражениями:

$$I_{1}(x, y) = a(x, y) + b(x, y)\cos(2\pi f_{0} + \Delta\varphi_{0}(x, y));$$

$$I_{2}(x, y) = a(x, y) + b(x, y)\cos(2\pi f_{0} + \Delta\varphi_{0}(x, y) + \frac{\pi}{2});$$

$$I_{3}(x, y) = a(x, y) + b(x, y)\cos(2\pi f_{0} + \Delta\varphi_{0}(x, y) + \pi);$$

$$I_{4}(x, y) = a(x, y) + b(x, y)\cos(2\pi f_{0} + \Delta\varphi_{0}(x, y) + \frac{3\pi}{2}).$$
(2)

Вычитая $I_3(x,y)$ из $I_1(x,y)$ получаем:

$$I_1(x, y) - I_3(x, y) = 2b(x, y)\cos(2\pi f_0 + \Delta\varphi_0(x, y)).$$
(3)

Вычитая $I_2(x,y)$ из $I_4(x,y)$ получаем:

$$I_4(x, y) - I_2(x, y) = 2b(x, y)\sin(2\pi f_0 + \Delta \varphi_0(x, y)).$$
(4)

Необходимую информацию о фазе $\Psi(x, y)$ без восстановления скачков можно получить, взяв арктангенс отношения выражений (3) и (4):

$$\Psi(x,y) = \operatorname{arctg}\left(\frac{I_4(x,y) - I_2(x,y)}{I_1(x,y) - I_3(x,y)}\right) = [2\pi f_0 + \varphi(x,y)] \mod \pi.$$
(5)

Полученное таким образом фазовое изображение необходимо обработать алгоритмами восстановления фазовых скачков на 2*π*.

Высокая точность измерений оптической разности хода достигалась использованием в качестве источника когерентного излучения одномодового He-Ne лазера ($\lambda = 632,8$ нм, мощность излучения P = 1 мВт). Измеряемый объект (клетки, органеллы) размещался в кювете объемом 0,3 мл, между полированной кремниевой подложкой и покровным стеклом.

Совместно с лабораторией нейробиологии и фундаментальных основ развития мозга ФГАУ "НМИЦ здоровья детей" на когерентном фазовом микроскопе были проведены измерения культуры нейронов.

Первичные нейрональные культуры приготавливали из коры головного мозга 1-дневных крыс породы Вистар. Крысу анестезировали, декапитировали и извлекали кору головного мозга. Суспензию клеток папаином, диссоциировали обрабатывая ткань мозга получали, пипетированием и отмывали от разрушенных клеток двукратным осаждением центрифуге. Полученную суспензию клеток в в нейробазальной среде (Gibco, США), содержащей добавки 0,5 мМ Lглутамина, 0,5 мМ антибиотика-антимикотика и 2% Supplement B-27, наносили на полированную поверхность кремниевого зеркала и добавляли 2-3 мл нейробазальной среды с указанными выше дополнительными компонентами. Поверхность зеркала предварительно покрывали полиэтиленимином (1 мг/мл, на 30 мин; не связавшийся со стеклом полиэтиленимин отмывали деионизованной стерильной водой 3 раза по 1 мл). Клетки росли при 37°С в атмосфере 5% CO2/95% воздуха при 100% влажности.

Фазовое изображение нейрона в норме представлено на рисунке 2а. Максимальная фазовая высота в изображении нейрона находилась в области ядрышка и достигала 400 нм. Поперечный размер тела нейрона (сомы) был около 15 мкм.

Для деэнергизации митохондрий нейрона в среду добавляли 1 мМ КСN и 2 мкМ FCCP. На рисунке 26 приведены фазовые профили, полученные до и после 6 минут воздействия КСN и FCCP. Из профиля, полученного после деэнергизации митохондний (сплошная линия) видно, что фазовая высота в области цитоплазмы, примыкающей к ядру, уменьшилась, а ядрышко, находящееся в центре ядра стало контрастнее.

Ранее методом когерентной фазовой микроскопии на отдельных митохондриях, выделенных их клеток печени крысы была обнаружена корреляция между фазовой высотой и митохондриальным мембранным потенциалом [14]. Регистрация потенциал зависимых изменений в фазовом изображении живых клеток открывает возможность создания новых методов микроскопии для измерения мембранного потенциала, без использования флуоресцентных красителей.



Рисунок 2 — (а) – фазовое изображение нейрона; (б) – фазовые профили нейрона до (пунктирная линия) и после (сплошная линия) 6 минут воздействия 1 мМ КСN и 2 мкМ FCCP

Список использованных источников

1. Methods in Molecular Biology 591, Live Cell Imaging, D.B. Papkovsky (ed.) // Humana Press, c/o Springer Science+Business Media, LLC, 233 Spring Street, New York, 2010

2. Galbraith C.G., Galbraith J.A. Super-resolution microscopy at a glance // Journal of Cell Science. - 2011. - vol. 124. - p. 1607-1611.

3. Belinskya G.S., at al. Patch-clamp recordings and calcium imaging followed by single-cell PCR reveal the developmental profile of 13 genes in iPSC-derived human neurons // Stem Cell Research. -2014. - vol. 12, №1. - p. 101-118.

4. Тычинский В.П. Когерентная фазовая микроскопия внутриклеточных процессов // УФН. – 2001. – т. 171, №6. – с. 649-662.

5. Левин Г.Г., Вишняков Г.Н., Минаев В.Л. Автоматизированный интерференционный микроскоп для измерения динамических объектов // Приборы и техника эксперимента. – 2014. –№ 1. – с. 79-84.

6. Marquet P. at al. Digital holographic microscopy: a noninvasive contrast imaging technique allowing quantitative visualization of living cells with subwavelength axial accuracy // Optics letters. -2005. -vol. 30, No5. -p. 468-470.

7. Popescu G., at al. Fourier phase microscopy for investigation of biological structures and dynamics // Opt. Lett. – 2004. – 29, №21. – p. 2503-2505.

8. Ikeda T. at al. Hilbert phase microscopy for investigating fast dynamics in transparent systems // Optics Letters. – 2005. – vol. 30. – p.1165-1167

9. Игнатьев П.С. и др. Лазерная интерференционная микроскопия для нанобиотехнологий // Медицинская техника. – 2013. –№1. –с. 277-230.

10. Shaked N., at al. Whole-cell-analysis of live cardiomyocytes using wide-field interferometric phase microscopy // Biomedical optics express. -2010. - vol. 1, No2. - p. 706-719.

11. Lue N., et al. Live cell refractometry using Hilbert phase microscopy and confocal reflectance microscopy // Journal of Physical Chemistry. –2009. – vol. 113. – p. 13327-13330.

12. Creath K., Goldstein G. Dynamic quantitative phase imaging for biological objects using a pixelated phase mask // Biomedical optics express. -2012. - vol. 3, No11. -p. 2866-2880.

13. Interferogram Analysis For Optical Testing / Daniel Malacara, Manuel Servín, Zacarias Malacara, (ed) Edition 2nd// Boca Raton CRC Press, 2005

14. Tychinsky V., Kretushev A., Vyshenskaja T., Mitochondria optical parameters are dependent on their energy state: a new electrooptical effect? Eur. Biophys. J., 2004, V.33, N.8, P.700.

ГИБРИДНЫЕ КАМЕРЫ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ НЕЙТРОННЫХ ПОЛЕЙ

П.Б. Басков¹, Г.В. Маричев², В.В. Сахаров¹, В.А. Степанов^{2,3}

 ¹ОАО Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Каширское шоссе, д.33, 115409, Москва, Россия
 ² Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, Студгородок, д.1, 249030, Обнинск, Калужская обл., Россия
 ³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, с.6, 117342, Москва, Россия

В системах управления и защиты эксплуатируемых реакторов для нейтронной диагностики применяются ³Не-газоразрядные счетчики и ионизационные камеры (ИК) деления с использованием изотопов ²³⁵U, ²³²Th, ¹⁰B, принцип действия которых был разработан еще в 70-х годах прошлого столетия. ИК представляет собой заполненый газом герметичный сосуд с двумя электродами, к которым приложена разность потенциалов. В качестве радиатора ИК используют слой делящегося вещества. В результате деления при взаимодействии с нейтронами изотопов радиатора происходит ионизация рабочего газа продуктами (осколками) деления, и заряд ионизации попадает на электороды камеры и передается во внешнюю электрическую цепь [1].

Необходимость создания новых нейтронных детекторов обусловлена изменившимися условиями эксплуатации устройств в активной зоне реактора: температура до 700 0 С, потоки – до 10^{17} нейтрон/(см²·с), гамма – до 10^{13} (см^{-2·}с⁻¹). Система детектирования на основе технологий радиационной фотоники, но с использованием широко применяемых камер деления для детектирования, разрабатывается ИАТЭ НИЯУ МИФИ совместно с АО ВНИИХТ. Схема гибридной системы детектирования нейтронных и гамма потоков показана на рисунке 1.



Рисунок 1 — Схема гибридной камеры деления на основе однои многокомпонентных радиаторов (оксиды ²³⁵U,²³⁸U, ²³²Th, ⁶Li, ¹⁰В и др.) с волоконно-оптическим радиационно-стойким выводом фотонного сигнала В такой системе помимо электрических сигналов традиционной ИК регистрируются также сопровождающие ядерные реакции вспышки или свечение рабочего газа, что повышает надежность регистрации и расширяет диапазон потоков регистрируемых нейтронов. Волоконный световод используется как канал для передачи оптических сигналов сцинтилляций рабочего газа камеры деления. Одновременно с этим материал оптического волокна также является средой, в которой энергия гамма излучения преобразуется в световую с определенной длиной волны. Таким образом, происходит разделение сигналов от гамма и нейтронной компонент радиационного поля.

В гибридной камере деления необходимо решать проблему радиационной температурной стойкости составляющих И функциональных элементов, а также их сочленения в единый чувствительный элемент. Особое значение имеет задача термомеханической устойчивости радиаторов. В данной работе поставлена задача разработки элемента гибридной ионизационной камеры – радиатора с устойчивым содержащим бор покрытием и исследование его работы в нейтронных полях.

1. Радиаторы на основе боридов железа

Природный бор состоит из 2-х стабильных изотопов - 10В (19,57 %) и 11В (80,43%). Характеристики взаимодействия стабильных изотопов бора с тепловыми нейтронами представлены в таблице 1.

Изотоп	Содержание в природном	Сечение (n,α) - реакции при 0,025 эВ, барн	Сечение (n,ү) - реакции при 0,025 эВ, барн	Реакция взаимодействия с нейтронами
$^{10}\mathrm{B}$	19,57	3840	0,5	1) ${}^{10}B(n,\alpha) \rightarrow Li^{7*}+\alpha+2,3$ 2) ${}^{10}B(n,\alpha) \rightarrow Li^{7}+\alpha+2,79$ 3) ${}^{10}B(n,\gamma) \rightarrow {}^{11}B$
¹¹ B	80,43	0,005	50·10 ⁻³	$^{11}B(n,\gamma) \rightarrow ^{12}B$ (T _{1/2} =0.019 сек)

Таблица 1 – Характеристики	взаимодействия	стабильных	изотопов бора
с тепловыми нейтронами [3]			

Наряду с используемыми в радиаторах ИК изотопами урана, тория, лития бор обладает тем преимуществом, что наряду с большим сечением поглощения тепловых нейтронов соединения бора обладают высокой радиационной и термостойкостью. Известно, что поверхностное борирование, например, железа, чугуна и стали приводит к высокой поверхностной твердости, износостойкости, жаростойкости, корозионной стойкости благодаря образованию боридов железа [4]. Для разработки радиаторов ИК использовался процесс борирования, диффузионного насыщения поверхности металла бором с образованием боридов железа Fe2B и FeB. Процесс проводят в смеси борсодержащих порошков, паст, газов или в расплаве солей.

Насыщающие смеси (порошки, пасты и т. п.) состоят из боросодержащих соединений (карбида бора, аморфного бора, буры, борида магния, борного ангидрида, тетрафторбората калия и др.), активаторов (фтористый натрий, хлористый натрий, фтористый аммоний, хлористый аммоний, сера, фтористый калий и др.) и восстановителей (оксид алюминия, фтористый алюминий, алюминий и др.) в различных композиционных сочетаниях [5,6]. В данной работе в качестве основы была выбрана сталь 12X18H10T. Для насыщения бором применялась паста состава 84% B4C+16% Na2B4O7 с раствором клея БФ-4 в ацетоне. Насыщение происходило при 1000 °C с защитным слоем состава 50%B2O3+50%SiO2, который замешивался в смеси ацетона с клеем БФ-2. Очистка изделий от остатков пасты производилась путем кипячения их в воде.

Рентгеновская дифрактограмма образца после химико-термической обрботки приведена на рисунке 2. На поверхности образуется сплошной слой боридов железа (Fe2B и FeB).



процесса борирования

Были проведены металлографические исследования поперечных срезов борированных образцов, которые показали, что возникает боридный слой из фаз FeB и Fe2B глубиной до 50 мкм. Микротвердость в

слое боридов возрастала до значений 9,1 ГПа по сравнению с исходным для стали значением 2,2 ГПа.

2. Ядерно-физические свойства слоев боридов на стали

В результате ядерных реакций (см. таблицу 1) с поверхности радиатора вылетают ионы лития и гелия, которые ионизируют рабочий газ ИК:

$${}^{10}\text{B} + n^0 \rightarrow {}^{6}\text{Li}^* + \alpha \rightarrow {}^{7}\text{Li} (0.83 \text{ M} \Rightarrow \text{B}) + \alpha (1.47 \text{ M} \Rightarrow \text{B}) + \gamma (0.48 \text{ M} \Rightarrow \text{B}) (93\%); \rightarrow {}^{7}\text{Li} (1.0 \text{ M} \Rightarrow \text{B}) + \alpha (1.8 \text{ M} \Rightarrow \text{B}) (7\%).$$

Доля ионов f(x), вылетающих в газ с глубины x от поверхности электрода:

$$f(x) = \frac{1}{2}(1 - \frac{x}{R}).$$
 (1)

При толщине покрытия больше длины пробега ионов (s>R):

$$f = \frac{\int_0^R f(x)dx}{s} = \frac{R}{4s}.$$
 (2)

Результаты расчётов потоков ионов гелия и лития из борированных слоев стали приведены в таблице 2.

Ионы из радиатора вылетают в газ, ионизируя его. Интенсивность люминесценции, однако, значительно меньше потока энергии в газ. Это связано с тем, что большая часть энергии ионов переходит не в свет, а в тепло. Конверсионная эффективность для аргона равна 0,03. С учетом этого оценка интенсивности света в результате ионизации аргона приведена в таблице 3.

		Порто	α (1,47 МэВ)			⁷ Li (0,87 МэВ)		
Мате- риал	р, г/см ³	щение нейтронов, см ⁻¹	Пробег R, мкм	f	Поток q, 10 ¹⁰ ион/см ²	Пробег R, мкм	f	Поток q, 10 ¹⁰ ион/см ²
Fe	7,8658	-	2,30	0,1438	-	1,18	0,0738	-
FeB	5,1080	34,64	2,96	0,1850	6,41	1,82	0,1138	3,94
Fe ₂ B	6,0273	22,24	2,71	0,1694	3,77	1,39	0,0869	1,93

Таблица 2 — Результаты расчётов потоков ионов из борированных слоев

Таблица 3 — Результаты расчетов интенсивности свечения аргона ионизационной камеры при облучении тепловыми нейтронами 10¹⁰ н/см²с

		FeB		Fe ₂ B			
Ион	Е _{ср} , МэВ	Поток энергии в газ w, 10 ¹⁰ MэB/см ² c	I, 10 ⁻³ Вт/см ²	Е _{ср} , МэВ	Поток энергии в газ w, 10 ¹⁰ МэВ/см ² с	I, 10 ⁻³ Вт/см ²	
α	0,818	5,243	0,251	0,752	2,835	0,136	
⁷ Li	0,492	1,938	0,093	0,195	0,376	0,018	

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что интенсивность свечения в полный телесный угол составляет до 0,3 мВт. Даже при потерях порядка при улавливании в волокно гибридной камеры такая интенсивность позволит уверенно регистрировать нейтронный поток.

Заключение

В результате твердофазного диффузионного насыщения бором сплавов 12X18H10T можно получать радиаторы ионизационных камер для детектирования нейтронов из слоев фаз FeB и Fe2B толщиной до 50 мкм с повышенной механической прочностью, с микротвердостью до 9,1 ГПа.

Показано, что при плотности потока тепловых нейтронов 1010 н/см2с интегральная интенсивность свечения аргона от ионизации αчастицами и ионми 7Li из борированных слоев FeB камеры с составляет 0,35 мBт/см2, а слоев Fe2B - 0,15 мBт/см2. Такая интенсивность позволит уверенно регистрировать нейтронный поток.

Список использованных источников

1. Малышев Е.К., Засадыч Ю.Б., Стабровский С.А. Газорязрядные детекторы для контроля ядерных реакторов. М.: Энергатомиздат, 1991. – 160 с.

2. Отчет о НИОКР: «Создание опытно-промышленной технологии композитных ураноксидированных электродов ионизационных камер деления для регистрации нейтронных потоков в активной зоне ядерных реакторов на быстрых и тепловых нейтронах. Этап 2013-2015 годов. Разработка конструкторско-технологических решений и регламента на получение сложнопрофильных микроканальных И ураноксидных ионизационных (промежуточный); электродов камер деления Государственный контракт от 30.05.2013 № H.4x.44.90.13.1124, дополнительное соглашение от 17.01.2014 № 1; Авторы: Басков П.Б., Сахаров В.В. и др. Москва 2014.

3. Потапов С.П. О применении стабильных изотопов бора // Атомная энергия. 1961. Том 10., вып. 3. С. 244-252.

4 Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А. Бориды. М., Атомиздат, 1975. 376 с.

5. Евдокимов В.Д., Клименко Л.П., Евдокимова А.Н. Технология упрочнения машиностроительных материалов: Учебное пособиесправочник. – 2-е изд. – К.: Профессионал, 2006. – 352 с.

6. Ворошин Л. . Борирование промышленных сталей и чугунов: (Справ. Пособие). – Мн.: Беларусь, 1981. – 205с.

ПАССИВНЫЕ СРЕДСТВА ИДЕНТИФИКАЦИИ ОБЪЕКТОВ ПО СПЕКТРУ СОБСТВЕННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Б.Ю. Паршиков

ЗАО «Московский научно-исследовательский телевизионный институт», ул. Гольяновская, д.7а, стр.1, 105094, Москва, Россия

Введение

Эффективное противодействие существующим активным средствам обнаружения, распознавания и идентификации неизвестных воздушных объектов выдвигают на первый план поиск и разработку принципиально новых пассивных, методов и средств получения информации о неизвестных летательных аппаратах (ЛА)с. Новое поколение пассивных и идентификации позволит распознавания средств не только минимизировать долю используемых активных средств, расширить круг оптикоэлектронными решаемых И радиолокационными задач, средствами, но и повысить эффективность их применения.

Одним из путей построения поколения перспективных пассивных устройств является разработка нового принципа построения ОЭС распознавания и идентификации, который базируется на использовании сочетания методов оптической спектрометрии и новых методов оптической пирометрии. Концепция построения спектральных ОЭС нового поколения основана на возможности установить однозначную связь между формой спектра, излучаемого неизвестным объектом (целью), его температурой и индивидуальными специфическими физико – химическими характеристиками параметров излучающей поверхности.

Физические аспекты спектральной идентификации объектов

В зависимости от природы излучения, исходящего от объекта, различают собственное отраженное, точнее, переотраженное целью излучение естественных источников оптического излучения, таких, как солнце, луна, звездное небо, рассеянное атмосферное излучение городов, промышленных центров и т.д. Второй тип излучения цели — это её собственное тепловое излучение. Отметим, что спектры большинства естественных и тепловых источников излучения, являются непрерывными спектрами.

Значение интенсивности излучения каждой спектральной составляющей, т.е. интенсивность при конкретном значении длины волны, содержит в себе определенный объем (элемент) информации о характеристиках и параметрах поверхности при выбранной длине волны (множество) спектральных [1-3]. Совокупность составляющих, образующих спектр, несет на себе весьма значительный, если не сказать огромный, объем информации. Анализ полученной спектральной информации позволяет судить по форме спектра об индивидуальных

особенностях излучающей поверхности наблюдаемого объекта в конкретных условиях. Таким образом, форма спектра излучения, исхоляшего каждого конкретного объекта, является от его характеристикой индивидуальной спектральным портретом (спектральной сигнатурой), которая определяется материалом поверхности, температурой, состоянием поверхности, наличием окисных пленок, нанесенных покрытий и красителей, степенью шероховатости, формой поверхности и т.д. [2, 3].

Основными факторами, определяющими форму собственного спектра излучения, являются температура и излучательная способность собственным Температура, являясь поверхности. параметром поверхности, задает форму спектра излучения, которая может быть описана математически и определена теоретически. Однако при изменении степени аэродинамического нагрева температура ЛА, изменяется, и её значение зависит от скорости, высоты полета, времени года, суток, и многочисленных атмосферных факторов. Поэтому её необходимо определять в каждом конкретном случае, в конкретный момент времени, для конкретных условий.

Спектр теплового излучения существенно изменяют окисные пленки, поверхностные покрытия и красители. Каждая страна использует свою характерную национальную и камуфляжную окраску, а поскольку химический состав красителей существенно различен, то они способны радикально изменить форму спектра излучения. Отметим, что красители, как правило, существенно повышают излучательную способность (интенсивность излучения) металлических поверхностей, что является благоприятным фактором для работы тепловых приемников.

Таким образом, в зависимости от назначения ЛА и его задач материалы обшивки, покрытия, качество обработки поверхности и т.д. могут существенно различаться и радикально изменять форму спектров излучения планера ЛА, а индивидуальные особенности спектров могут служить основой при формировании банка данных спектрально температурных сигнатур. Так, например, имея набор сигнатур отечественных ЛА, можно решать пассивными методами вопрос о принадлежности «свой - чужой».

Спектр излучения и температура

На первый взгляд может показаться, что получение и использование спектральных сигнатур достаточно простая, если не сказать, тривиальная задача. Действительно, определив, например, одновременно спектр излучения луны и спектр *переотраженного* целью *лунного* излучения нетрудно определить *форму спектра собственного излучения цели*. Однако, полученный спектр собственного излучения не может являться сигнатурой цели. Дело в том, что излучательная способность и, соответственно, спектр собственного излучения изменяются при изменении температуры [3]. Поэтому для получения сигнатур недостаточно измерить лишь собственный спектр излучения цели, необходимо одновременно определить температуру поверхности, которой соответствует полученный спектр.

обстоятельство являлось Это до недавнего времени фундаментальным препятствием, которое не позволяло определять методами традиционной пирометрии термодинамическую температуру объектов, поскольку для определения температуры неизвестных пирометрии необходима информация об классической методами излучательных свойствах пирометрируемой поверхности. Таким образом, ключевой проблемой, препятствовавшей введению понятия «спектральные сигнатуры», являлась сложность определение температуры термодинамической непосредственно процессе В эксперимента, т.е. температуры, при которой был получен тот или иной спектр собственного излучения. Термин «термодинамическая или действительная» температура здесь используются для обозначения реальной температуры поверхности в отличие от измеряемых в традиционной пирометрии условных температур, таких, как яркостная и цветовая (температура спектрального отношения).

Прежде чем рассматривать особенности средств распознавания и идентификации воздушных целей по спектральным сигнатурам, рассмотрим разработанный, сравнительно недавно, метод определения термодинамической температуры. Базируясь на этом методе, становится понятным теоретическое обоснование и практическая реализация рассматриваемого здесь *метода спектральных сигнатур*.

Спектрально - статистический метод и температура

Как уже отмечалось, главная проблема современной пирометрии состояла в противоречии между желанием одновременно получить (максимально) точное значение термодинамической температуры и необходимостью использовать истинное значение коэффициента излучения пирометрируемой поверхности, который для поверхности конденсированных сред (за редким исключением) является функцией температуры [3] Поэтому для определения действительной температуры только интенсивность излучения, необходимо знать не но И излучательную способность, т.е. коэффициент излучения (степень черноты) поверхности непосредственно в момент измерений.

определении Это вынуждает при температуры методами традиционной пирометрии либо одновременно измерять две принципиально различные физические величины, а именно интенсивность собственного излучения и коэффициент излучения пирометрии), активной либо поверхности (методы попытаться использовать справочную литературу [3]. Однако, для новых и вновь

создаваемых материалов (не говоря уже о неизвестных объектах) справочная литература, как правило, отсутствует.

Поскольку излучательная способность является функцией температуры, а измеряемая температура, как правило, неизвестна, то, даже при наличии справочных данных трудно выбрать точное значение излучения, которое соответствовало коэффициента бы искомой температуре. Таким образом, методы традиционной пирометрии не позволяют «разорвать замкнутый круг», обусловленный взаимосвязью измеряемой И значениями температуры излучательной между способности пирометрируемой поверхности. Отметим, что над решением этой проблемы работают ведущие лаборатории США и Израиля.



Рисунок 1 — Взаимосвязь излучательной способности и измеряемой температуры

Метод спектрально _ статистической температуры позволяет Хотя разорвать «замкнутый» круг. этот метод первоначально разрабатывался для решения проблем оптической пирометрии, последующие исследования продемонстрировали возможность его адаптации для решения ряда нетрадиционных задач и, в частности, задачи идентификации воздушных объектов по спектру собственного оптического излучения.

В основу разработанного подхода положен известный в пирометрии метод спектрального отношения и использованы его особенности. Для определения условной температуры T_{ij} , которую называют температурой спектрального отношения, используются две спектральные составляющие - две интенсивности излучения при длинах волн λ_1 , λ_2 и рассчитывается значение условной температуры [2]. При непрерывном спектре излучения, перебирая попарно все возможные сочетания других значений длин волн λ_i , λ_j , можно получить огромный массив значений температуры T_{ij} .

Важная особенность метода спектральных отношений состоит в том, что методическая погрешность определения температуры имеет знакопеременный характер. Другими словами, получаемые значения T_{ij} могут быть как выше, так и ниже измеряемого *термодинамического* значения *T*. Поэтому полученная совокупность значений *T_{ij}* массива группируется вокруг искомого термодинамического значения *T*.

Это обстоятельство в сочетании с возможностью получения огромных массивов экспериментальных значений T_{ij} и послужило толчком к использованию методов статистической обработки для вероятного наиболее значения температуры. нахождения He останавливаясь на деталях статистической обработки массива температур *Тії*, отметим лишь основные моменты. В процессе обработки массива строятся температурные гистограммы распределения частоты появления событий (того или иного значения *T*_{ij}), которые позволяют определить наиболее вероятное значение (математическое ожидание) температуры T_{ij} , Полученное наиболее вероятное значение принималось за истинную температуру.

Более точные результаты можно получить, разбивая полученный спектр на спектральные участки. Для каждого из участков формируется свой локальный массив значений T_{ij} и определяются локальные наиболее вероятные значения температуры T_{ij} . Совокупность полученных таким образом локальных значений позволяет найти их математическое ожидание, которое рассматривалось как более точный результат измерений термодинамического значения T.

Найденная таким образом температура используется для определения формы спектральной зависимости коэффициента излучения поверхности. Для этого сопоставляются экспериментальная спектральная зависимость и изотерма Планка, соответствующая наиболее вероятному значению искомой температуры. Отметим, что при необходимости можно провести дополнительные уточняющие расчеты с учетом полученной формы спектральной зависимости коэффициента излучения поверхности. Этот метод широко используется в настоящее время, в частности, в «ЦАГИ» им. профессора Жуковского» для решения нетрадиционных задач оптической пирометрии.

Таким образом, основываясь результатов на анализе спектрометрической диагностики собственного оптического излучения (диапазон длин волн 0,1 - 15 мкм), впервые в мировой практике дистанционной термометрии была продемонстрирована, технически проверена экспериментально осуществлена И возможность одновременного определения пассивного формы спектральной коэффициента излучения зависимости поверхности истинной И температуры объектов с неизвестными оптическими параметрами и характеристиками.

Заключение

Метод спектральных сигнатур открывает принципиально новые возможности и области применения скрытого дистанционного зондирования параметров и характеристик объектов. Он позволяет впервые поставить на повестку дня вопрос создания нового класса пассивных ОЭС с быстрой однозначной идентификацией по индивидуальным спектральным особенностям собственного оптического излучения неизвестных целей и объектов, находящихся в различном энергетическом состоянии.

Использование новейших высокочувствительных матричных приемников излучения и микропроцессорных средств позволяет создавать легкие, компактные, недорогие и надежные спектральные ОЭС (устройства) распознавания и идентификации.

Список использованных источников

1. Zhang Z. M., Tsai B.K., Machin G. //Radiometric Temperature Measurements. II. Applications V. 43: – Amsterdam: Elsevier, 2011.

2. Латыев Л.Н., Петров В.А. и др. Излучательные свойства твердых материалов. Справочник. Под общ. ред. А.Е. Шейндлина – М.: «Энергия», 1974г. - 471 с.

3. Бодров В. Н., Лебедев С.В. // Определение температуры по спектру излучения при монотонной характеристике излучательной способности. 4-я Всероссийская и стран-участниц КООМЕТ конференция по проблемам термометрии «Температура-2011», 2011.С.34-35.

4. Бодров В. Н., Прудников Н.В., Грудинин В.А. // Спектрально статистический метод определения экстремально высоких температур при отсутствии информации об оптических и физико – химических характеристиках поверхности // Российский химический журнал // Том *LX*. Вып.2. № 4. 2016.С.80-89.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА СЕГНЕТОЖЕСТКОЙ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦТС

М.А. Мараховский¹, А.Е. Панич², В.А. Мараховский¹

¹Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета,

ул. Мильчакова, д.10, 344090, Ростов-на-Дону, Россия ²Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, ул. Мильчакова, д.10, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

Известен ряд сегнетожёстких пьезокерамических материалов для устройств силового ультразвука (ЦТССт-3, ПКР-77, ПКР-78, ПКР-23) [1, 2]. Однако повысить эффективность сегнетожёстких пьезоматериалов можно не только созданием новых химических составов, но и путем технологических факторов. Ha таком оптимизации важном технологическом этапе как «Спекание» формируются механические свойства пьезокерамики: плотность; прочность; твердость. Таким образом, на стадии спекания возможна также вариация будущих электрофизических параметров пьезокерамики, т.к. пьезоэффект электромеханическое явление [1, 3]. Среди множества вариантов спекания особенный интерес представляют методы обычного горячего прессования и искрового плазменного спекания. Указанные методы обеспечивают повышенную плотность керамических заготовок в совокупности со сниженной температурой спекания. Ранее нами были получены положительные результаты по спеканию пьезокерамических элементов систем PMN-PT и BaSrTiO₃ методами горячего прессования и искрового плазменного спекания [4-6].

В качестве модельного объекта был выбран сегнетожёсткий пьезокерамический материал ПКР-8, широко известный своими высокими характеристиками [1, 4]. Приготовление пьезокерамического материала происходило из оксидного сырья по методу твердофазных реакций. Спекание контрольных керамических элементов ПКР-8 проводилось различными способами:

• Спекание в камерной печи «Nabertherm L5/13/P330» при атмосферном давлении (ATM) в температурном диапазоне 1150 - 1200°С;

• Спекание методом горячего прессования (ГП) с одноосным давлением на установке «УССК-1» (разработка НКТБ «Пьезоприбор») в температурном диапазоне 1125 - 1175°С;

• Искровое плазменное спекание (ИПС) в вакууме с одноосным давлением и импульсами постоянного тока на установке «SPS515S» (Japan) в температурном диапазоне 930 - 970°С;

• Комбинированный метод спекания (КМС) – горячее прессование до температуры 800°С с последующим спеканием в камерной печи в температурном диапазоне 1150 - 1230°С.

Качественный контроль спеченных пьезокерамических элементов осуществлялся по результатам рентгенофазового анализа (дифрактометр ARL X'TRA), снимкам микроструктуры (растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390LA) и по значениям плотности, определяемой методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде (аналитические весы AND GH-300). Результаты рентгенофазового анализа подтвердили формирование твердого раствора со структурой перовскита для пьезокерамических элементов ПКР-8, спеченных всеми рассматриваемыми способами (рисунок 1).



Рисунок 1 — Рентгенограммы твердых растворов ПКР-8 спеченных разными способами: в камерной печи (АТМ); горячим прессованием (ГП); искровым плазменным спеканием (ИПС); комбинированным методом спекания (КМС)

Снимки микроструктуры, представленные для пьезокерамических элементов с максимальными показателями плотности, подтвердили предположения о характере формирования керамического каркаса (рисунок 2). Структура пьезокерамики, спеченной в камерной печи (АТМ) при 1170°С, характеризовались полиразмерностью зёрен (0,5 – 10 мкм), свойственной процессу вторичной рекристаллизации, а также наличием пор. Для пьезокерамических элементов, спеченных методом горячего прессования (ГП), максимальные показатели плотности достигались при 1150°С. Благодаря прикладываемому в процессе спекания механическому пьезокерамические элементы давлению, не содержали видимых остаточных пор и имели плотную структуру. На снимке микроструктуры наблюдалось образование стеклофазы. Комбинированный метод спекания

(КМС) обеспечивал высокие показатели плотности пьезокерамики при 1150°C характеризовался И, подобно методу спекания ATM, полиразмерностью зёрен (7 – 20 мкм), объясняющейся интенсивным процессом вторичной рекристаллизации. Максимальные показатели плотности пьезокерамики, спеченной методом искрового плазменного спекания (ИПС), достигались при пониженных температурах (ниже на 200°C по сравнению с остальными методами спекания). Продолжительность изотермической выдержки при ИПС составляла 5 минут. Микроструктура пьезокерамических элементов отличалась от керамик, полученных остальными способами, отсутствием пор, а также плотной упаковкой зерен с узким размерным диапазоном (1 – 5 мкм).

При повышении температуры спекания в структуре керамических элементов, спеченных методами АТМ и ГП, повышалось содержание стеклофазы, негативно влияющей на их прочностные характеристики.



Рисунок 2 – Микроструктура керамических элементов ПКР-8 спеченных разными способами: в камерной печи (АТМ); горячим прессованием (ГП); искровым плазменным спеканием (ИПС); комбинированным методом спекания (КМС)

Значения плотности пьезокерамических элементов (таблица 1) сходились с рассмотренными снимками микроструктуры и подтверждали эффективность используемых методов спекания с целью получения требуемого керамического каркаса.

Таблица	1		Свойства	пьезокерамических	элементов	ПКР-8,	спеченных
различными способами и при разных температурах							

Способ спекания	Температура спекания, °С	Плотность, г/см ³	$\epsilon^{T}_{33}/\epsilon_{0}$	d ₃₁ , пКл/Н
	1150	7,73	1292	115
ATM	1170	7,8	1307	125
	1200	7,78	1297	119
	1125	7,67	1399	122
ГП	1150	7,72	1415	130
	1175	7,7	1387	127
	930	7,91	1153	119
ИПС	950	7,94	1349	127
	970	7,98	1514	129
	1150	7,74	1886	217
KMC	1170	7,71	1791	213
INIVIC.	1200	7,71	1700	200
	1230	7,65	1527	184

Спеченные пьезокерамические элементы цилиндрической формы обрабатывались на шлифовальном станке до геометрических размеров с диаметром 10 мм и высотой 1 мм. На плоскости керамических дисков наносились токопроводящие электроды путем вжигания серебросодержащей пасты. Поляризация пьезокерамических дисков диэлектрической (силоксановое происходила в среде масло) с электрического напряжённостью поля кВ/мм. 3 Измерение электрофизических параметров проводилось на установке "ЦЕНЗУРКА-М" (разработка НКТБ «Пьезоприбор»).

Выводы

Использование различного технологического оборудования в процессе спекания сегнетожёсткой пьезокерамики ПКР-8 позволяет корректировать ее заданные механические и электрофизические свойства (таблица 1). В частности, при спекании пьезокерамики методами ГП, КМС удалось повысить значения относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^{T}_{33}/\varepsilon_{0}$ на 44 %, а значения пьезоэлектрического модуля d₃₁ на 73 %, относительно значений, полученных при методе ATM.

Большим потенциалом обладает метод ИПС, способствующий не только понижению температуры процесса спекания на 200°С, но и сокращению продолжительности изотермической выдержки (в 36 раз!), что не только положительно сказывается на энергосбережении, но и повышает эффективность пьезокерамических элементов.

Список использованных источников

1. Фесенко, Е. Г. Новые пьезоэлектрические материалы / Е. Г. Фесенко, А. Я. Данцигер, О. Н. Разумовская. - Р/Д.: Изд. РГУ, 1983. - 160 с.

2. Прилипко, Ю. С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии: Монография / Ю. С. Прилипко. - Донецк: Норд-Пресс, 2007. – 492с.

3. Поплавко, Ю. М. Физика активных диэлектриков / Ю. М. Поплавко. - Р/Д.: Изд. ЮФУ, 2009. - 480 с.

4. Мараховский, М. А. Исследование характеристик сегнетокерамики титаната бария-стронция, полученной методом спекания искрового плазменного [электронный pecypc] М. А. Мараховский / А. А. Панич / В. А. Мараховский // INTERMATIC-2018. 2018. ч. 2. Режим доступа: https://conf.mirea.ru/CD2018/pdf/p2/55.pdf - (Дата обращения: 30.08.2019).

5. Мараховский, М. А. Получение пьезокерамики системы PMN-PT методом искрового спекания [электронный ресурс] / М. А. Мараховский / А. А. Панич // Известия ЮФУ. Технические науки - 2017. – Режим доступа: http://old.izv-tn.tti.sfedu.ru/?p=23779 - (Дата обращения: 30.08.2019).

6. Мараховский, М. А. Исследование возможности создания новых полифазных пьезоматериалов для гидроакустических преобразователей / М. А. Мараховский / В. А. Мараховский / Э. А. Мирющенко / Е. А. Панич // ГА-2018 - 2018 – Режим доступа: http://elibrary.ru/item.asp?id=35640786 - (Дата обращения: 30.08.2019).

Научное издание

XIV Всероссийская научная конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий»

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Подписано в печать 02.09.2019. Формат 170×260 Тираж 35 экз. Издательство МЦАИ РАН 117342, г. Москва, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6 mzairan@mzairan.ru www.mzairan.ru

Отпечатанно в ООО «Альтиграфика» 115093, г. Москва, Партийный пер., д.1, к.10 Тел/факс 8(499)235-17-28 altygraf@mail.ru