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

(ПРОГНОЗНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ)

## МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ (10–14 ДЕКАБРЯ 2018 г., ЗВЕНИГОРОД, РОССИЯ)

Москва МЦАИ РАН 2018

## УДК 536:539:544:547:621:662:678 ББК 30.37 Т38

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

Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки) : материалы Всероссийской научной конференции, 10–14 декабря 2018 г., Звенигород / 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, 2018. – 376 с. – ISBN 978-5-4465-2049-7

В научном издании представлены материалы Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий (прогнозные исследования и инновационные разработки)» по следующим направлениям:

- Применение фотохромов и электрохромов для снижения заметности объектов в видимом диапазоне, оптической записи информации и сенсорных систем, а также в био- и медицинских технологиях; коллоидные квантовые точки и перспективы их применения в функциональных наноматериалах; модифицирование полимерных материалов фотохромными соединениями.
- Источники прямого преобразования энергии; новые материалы для источников и накопителей энергии для экстремальных условий.
- Способы улучшения механических и функциональных характеристик полимеров и волокнистых композитов, технологические аспекты их переработки и применения.
- Инновационные разработки и технологии в области оптики, квантовой электроники, нанохирургии, биотканей; исследование новых материалов.

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 Президиума Российской академии наук и Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 18-03-20096)

## СОДЕРЖАНИЕ

		Стр.
	I. Материалы и устройства для фотоники	
1	В.А. Барачевский	
	Фотохромы для био- и медицинских технологий	10
2	В.Ф. Разумов	
	Коллоидные квантовые точки и перспективы их применения в функциональных наноматериалах различного назначения	19
3	В.П. Грачев, А.С. Джалмуханова, М.Л. Бубнова, С.А. Курочкин, В.А. Барачевский, Н.Л. Зайченко, С.М. Алдошин	
	Модифицирование полимерных материалов фотохромными соединениям	20
4	А.М. Горелик, О.В. Венидиктова, А.О. Айт, В.А. Барачевский	
	Фотохромные гибридные соединения с фотоиндуцированной модуляцией флуоресценции	28
5	Н.Л. Зайченко, А.И. Шиенок, Л.С. Кольцова, А.В. Любимов, И.А. Матвеева, В.Т. Шашкова, И.Р. Мардалейшвили, П.П. Левин	
	Полимерные материалы с оптическими свойствами, зависящими от длины возбуждения	35
6	В.А. Оптов, М.В. Кудрявцева, А.О. Айт, А.В. Марков, О.В. Венидиктова, А.Л. Иорданский, В.А. Барачевский, А.А. Берлин, О.Ю. Сабсай	
	Полимерные фотохромные композиты и их спектрально-кинетические свойства	43
7	К.С. Левченко, К.А. Чудов, Е.А. Шохина, П.А. Чичева, П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников	
	Получение электрохромных пленок на основе 3,6-дитиенил-9- замещенных карбазолов	51
8	К.С. Левченко, К.А. Чудов, Н.О. Порошин, П.С. Шмелин, В.П. Зубов, Е.П. Гребенников	
	Новые термостойкие материалы с низкой диэлектрической проницаемостью для микроэлектроники на основе производных бензоциклобутена.	58
9	А.В. Щегольков, К.А. Чудов	
	Получение тонких, высокоэффективных электрохромных пленок на основе наноструктурированных материалов	66

10	А.А. Некрасов, О.Л. Грибкова, О.Д. Якобсон, В.Ф. Иванов	
	Адаптивная маскировка на основе эффекта электрохромизма	71
11	А.А. Некрасов, Н.В. Некрасова, М.А. Савельев, А.Р. Туктаров, В.А. Барачевский, Г.Н. Журавлева	
	Электрохимическое исследование гибридного фотохромного спиропирана, содержащего фуллереновый фрагмент	78
12	А.О. Айт, В.А. Барачевский	
	Быстродействующий модулятор света на основе многослойного фотохромного полимерного материала	86
	II. Автономные источники и накопители энергии	
13	В.А. Степанов, В.П. Лебедев, Ю.Г. Паршиков, Е.В. Харанжевский, В.А. Чернов, В.П. Еремин	
	Прототипы источников тока с радиоактивными изотопами (ИТРИ)	93
14	В.А. Степанов, В.П. Лебедев, Ю.Г. Паршиков, Е.В. Харанжевский, В.А. Чернов	
	Электродинамические эффекты в асимметричных суперконденсаторах после нейтронного облучения	100
15	В.В. Просянюк, С.Н. Вагонов, И.С. Суворов, С.В. Гильберт	
	К вопросу о создании резервных гибридных источников питания для использования в экстремальных условиях Арктики	106
16	А.Ф. Шестаков	
	Молекулярное моделирование строения и процессов деградации органических катодных материалов в литиевых источниках тока и дизайн новых перспективных материалов.	112
17	В.В. Ефанова, Т.В. Дуброва, А.М. Михайлова	
	Органические полупроводники в накопителях энергии	117
18	О.В. Ярмоленко	
	Нанокомпозитные полимерные электролиты для электрохимических устройств	125
19	А.А. Слесаренко, О.В. Ярмоленко, П.А. Трошин, А.Ф. Шестаков	
	Физико-химические подходы к созданию новых материалов для литий- органических источников тока	130

## 20 Е.И. Мезенин, Ю.А. Мезенина

	Полимерные диэлектрические сепараторы, полученные методом электроформования	138
21	Е.В. Колоколова, А.М. Михайлова, Е.А. Леонова	
	Топливные водородно-кислородные элементы с твердополимерным водородным проводником	144
22	А.Р. Тамеев, О.Л. Грибкова, О.Д. Якобсон, А.А. Некрасов	
	Функциональные слои на основе стабильных нанокомпозитов для солнечных элементов	150
23	К.М. Скупов, И.И. Пономарев, Д.Ю. Разоренов, Ю.А. Волкова, Ив.И. Пономарев, О.М. Жигалина, В.Г. Басу, Ю.М. Вольфкович, В.Е. Сосенкин	
	Гетероциклические полимеры для основных компонентов топливного элемента на полибензимидазольной мембране	158
24	Ю.М. Коштял, А.М. Румянцев, М.Ю. Максимов, И.С. Ежов, В.В. Жданов	
	Работоспособность мощного литий-ионного аккумулятора при пониженных температурах	162
	III. Полимерные материалы и композиты на их основе	
25	А.В. Саморядов, А.В. Приказщиков	
	Технологические аспекты переработки стеклонаполненного полифениленсульфида	171
26	А.В. Саморядов, Е.В. Калугина, В.Б. Иванов	
	Эксплуатационная устойчивость стеклонаполненного полифенилен- сульфида	176
27	М.В. Кузьмин, А.В. Приказщиков	
	Разработка и исследование магнитоуправляемых наноматериалов на основе полисилоксанов	184
28	Е.Е. Старчак, С.С. Гостев, Т.М. Ушакова, В.Г. Гринев, В.Г. Крашенинников, А.Я. Горенберг, Л.А. Новокшонова	
	Модификация свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена путем создания полимер-полимерных композиций на его основе в процессе синтеза.	188

## 29 Г.В. Малков, В.Л. Страхов

	Оптимизация температурно-временных режимов отверждения эпоксидных композиций различных составов при производстве анизогридных (сетчатых) конструкций	195
30	А.В. Крестинин	
	Улучшение механических и функциональных характеристик полимеров и волокнистых композитов применением углеродных нанотрубок	203
31	Ф.А. Доронин, О.В. Лазарева, Г.Н. Журавлева, А.Г. Евдокимов, И.В. Нагорнова, М.А. Савельев, В.Г. Назаров	
	Оксифторирование поверхности плёнок из полиэтилентерефталата для изготовления элементов гибкой электроники, применимой в экстремальных условиях.	210
32	А.Г. Евдокимов, Ф.А. Доронин, М.А. Савельев, Г.О. Рытиков, В.Г. Назаров	
	Математическое моделирование морфологической структуры поверхностно модифицированных полимерных пленочных материалов	216
33	Ф.А. Доронин, А.Г. Евдокимов, В.П. Столяров, Г.О. Рытиков, В.Г. Назаров	
	Формирование микроразмерных каналов для молекулярного транспорта функциональных соединений по поверхностям полимерных материалов	221
34	В.В. Битт, О.В. Борисова, М.В. Кудрявцева, Е.В. Калугина, А.В. Саморядов	
	Исследование термических характеристик полифениленсульфидов	227
35	А.В. Щегольков	
	Применение наномодифицированных полиуретановых композитов для систем защиты от электромагнитных излучений	236
36	В.Б. Иванов, Е.В. Солина	
	Оценка устойчивости поливинилхлоридных материалов в экстремальных условиях	242
	IV. Инновационные разработки и технологии	
37	Н.В. Прудников, В.В. Кузнецов, И.В. Кузьмина, В.М. Егоренков, Б.Ю. Паршиков, П.Д. Яковлева, М.В. Константинов	
	Перспективные направления исследований в области оптики и квантовой электроники	250

38	В.А. Надточенко, А.А. Астафьев, А.В. Айбуш, А.А. Гулин, А.Д. Залесский, А.Н. Костров, А.С. Кривохарченко, А.А. Осыченко, Г.А. Серобян, М.С. Сырчина, А.М. Шахов	
	Фундаментальные основы фемтосекундных лазерных технологий наноструктурирования поверхности диэлектриков, нанохирургии биотканей и клеток с субдифракционным разрешением	254
39	И.Н. Абросимов, Ф.Н. Бузылев, С.Н. Щербакова, Н.И. Абросимов	
	Роль оптоэлектроники в исследовании волновых и плазменных процессов в упругих средах	262
40	Н.В. Прудников, В.Н. Бодров, В.А. Грудинин, Е.А. Леонова, Б.Ю. Паршиков	
	Метод распознавания объекта по спектрально-температурным сигнатурам	268
41	Н.В. Прудников, В.А. Грудинин, Е.А. Леонова, Т.В. Дуброва, Ю.Е. Стукало	
	Проблемы обработки больших массивов видеоинформации для систем многосекторного обзора пространства	273
42	В.Н. Бодров, Н.В. Прудников	
	Пути повышения точности определения высоких температур спектрально- статистическим методом	278
43	А.В. Куликов	
	Оценка эффективности применения методов резонансно-акустического воздействия в промышленных технологиях смешения энергетических материалов.	282
44	А.В. Дмитриев, Д.А. Лыпенко, С.И. Позин, Е.И. Мальцев	
	Новые OLED-структуры как источники освещения	290
45	Ю.Р. Колобов, А.Ю. Токмачева-Колобова, С.С. Манохин	
	Закономерности формирования структуры и свойств ультрамелкозернистых металлических материалов при различных технологиях их получения и обработки	294
46	М.А. Мараховский, А.А. Панич	
	Альтернативные способы повышения эффективности сегнетокерамики титаната бария-стронция	302
47	Е.В. Стенина, Л.Н. Свиридова, В.Ф. Стенин	
	Свойства слоев адсорбата из катионных комплексов макроциклов ряда кукурбитурилов на границе электрод/раствор	308

48	А.В. Крайский, В.А. Постников, Т.В. Миронова, А.А. Крайский, М.А. Шевченко	
	Голографические сенсоры компонентов водных растворов и биологических жидкостей	314
49	А.В. Кретушев, Т.В. Вышенская, О.Ю. Лисина, А.М. Савилов, И.В. Кузьмина, Н.П. Танетова, Е.А. Андрущак, И.Н. Абросимов, А.А. Евдокимов	
	Метод когерентной фазовой микроскопии для количественного анализа внутриклеточных динамических процессов	320
50	В.Н. Бодров, Н.В. Прудников, С.Е. Панков	
	Многоканальные «смотрящие» ОЭС кругового и секторного обзора с высоким угловым разрешением и быстродействием	324
51	А.А. Михайлов, Ю.Г. Паршиков, В.Г. Бутенко, Д.А. Ноздря	
	Физико-математическая модель ионизационного датчика с малой активностью ионизирующего излучения	338
52	В.Г. Бутенко, А.А. Михайлов, Д.А. Ноздря	
	Определение оптимальных физических размеров и режимов работы ионизационного детектора для различных применений	350
53	В.Г. Бутенко, А.А. Михайлов, Д.А. Ноздря	
	Детектирование микроконцентраций опасных газообразных веществ и аэрозолей с помощью ионизационного детектора с малой активностью ионизирующего излучения	355
54	Г.А. Аватинян, Е.О. Баранов, Ю.А. Кулагин, В.Г. Бутенко, А.П. Ярмола	
	Лазерное структурирование поверхности пуль	365
55	Г.Я. Павловец, В.Ю. Мелешко, А.С. Булавский, М.А. Константинова, Т.В. Бурдикова	
	Направления формирования энергоёмких композитов, функционирующих	
	в условиях перегрузок	371

I. Материалы и устройства для фотоники

#### ФОТОХРОМЫ ДЛЯ БИО- И МЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

В.А. Барачевский

Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Новаторов, 7а, к.1, 119421, Москва, Россия ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия

#### 1. Введение

Явление фотохромизма, заключающееся в фотоиндуцированном обратимом превращение между двумя формами органических или неорганических веществ с изменением окраски, оказалось весьма привлекательным для разработки практических приложений в области создания материалов различного назначения с фотоадаптивными свойствами [1,2]. Именно по этой причине в настоящее время фотохромизм является одним из основных направлений развития фотохимии органических соединений [3].

В последнее время активно проводятся исследования по использованию фотохромных соединений в биологии и медицине, чем и обусловлено появление настоящего обзора.

Наибольшее применение в биомедицинских исследованиях находят фотохромные соединения из трех основных классов: диарилэтены, спиропираны и азосоединения.



При этом диарилэтены отличаются от спиропиранов и азосоединений тем, что взаимное превращение между двумя формами происходит только под действием света, поглощаемого соответствующими формами. Спиропираны и азосоединения после образования фотоиндуцированной формы спонтанно релаксируют в исходную форму. Скорость возвращения возрастает при нагревании.

Анализ результатов исследований проводится в соответствии с направлениями их применения.

#### 2. Свойства фотохромных биосистем и их применение

#### Обратимая фотовизуализация биологических объектов и процессов

Для визуализации используют фотохромные системы двух типов. Одна из них основана на различии флуоресцентных свойств двух форм фотохромных соединений, а вторая – на явлении индуктивного переноса энергии фотовозбуждения от флуорофора к одной из форм фотохромного соединения.

К числу фотохромных систем первого типа относятся флуоресцирующие белки [4-7]. Среди фотохромных соединений с различными флуоресцентными свойствами двух форм [8] обращают на себя внимание те, которые могут использоваться в биологических субстанциях, т.е. амфифильные фотохромные соединения, в частности диарилэтен, содержащий гидрофильный и гидрофобный терминальные заместители [9].

Для визуализации процессов в живых клетках были синтезированы диарилэтены с низкой токсичностью [10, 11]. Показана возможность применения в качестве флуоресцентных зондов диарилэтенов с пиридиниевыми заместителями, обладающих длинноволновой флуоресценцией открытой формы и поглощением циклической формы в ближнем ИК-диапазоне [12].

Для создания визуализирующих систем второго типа на основе индуктивного фотопереноса энергии с флуорофора на поглощающий фотохромный фрагмент пригодны гибридные системы, в частности органические диады фотохромных соединений, содержащие в своей структуре флуорофорные фрагменты, или фотохромные наночастицы. В качестве диадов, обладающих фотоиндуцированной модуляцией флуоресценции, могут быть использованы фотохромные оксазины, содержащие дипиррометилен бора или кумарин [13].

При использовании фотохромных наночастиц с модулируемой флуоресценцией наиболее биомедицинских исследований приемлемыми ЛЛЯ представляются полимерные наночастицы, наногели, мицеллы, везикулы, которые менее токсичны по сравнению с наночастицами «ядро-оболочка» на основе квантовых точек и других наночастиц неорганического происхождения [14]. В связи с этим интересны квантовые точки на основе полимера, обладающего одновременно голубой и зеленой флуоресценцией, и фотохромного диарилэтена [15]. В процессе фотохромных превращений диарилэтена зеленая флуоресценция обратимо исчезает вследствие индуктивного фотопереноса энергии с флуорофора на циклическую форму фотохромного соединения. Фотохромные диарилэтены успешно использовались для эффективной модуляции и одноцветной флуоресценции полимерных квантовых точек [16].

Для создания визуализирующих систем с модулируемой флуоресценцией на основе индуктивного переноса энергии применялись системы на основе флуоресцирующих белков и цитохрома С, испытывающего фотохромные превращения [17].

Кроме фотохромных диарилэтенов для флуоресцентной обратимой визуализации биомедицинских объектов использовались спиропираны [18], спирооксазины [19] и цианостильбены [20]. Для визуализации биомедицинских объектов может быть использована фотоиндуцированная обратимая агрегационная флуоресценция молекул фотохромного салицилиденанилина [21].

В связи с проблемой применения фотохромных переключателей флуоресценции в живых организмах вследствие неэффективного прохождения УФ активирующего излучения через живые ткани несомненный интерес представляют фотохромные

11

наночастицы на основе апконверсионных полупроводниковых кристаллов [22], которые обладают свойством излучать УФ и видимое излучения, необходимые для фотохромных превращений диарилэтена, в зависимости от мощности активирующего ИК излучения (980 нм). Это излучение слабо поглощается живыми тканями, поэтому может проникать на большую глубину исследуемого объекта. Такие фотохромные наночастицы с успехом использовались для обратимой флуоресцентной визуализации биологических объектов [23].

#### Обратимая фотосенсорика

Фотохромные системы особенно на основе спиросоединений (спиропиранов, спирооксазинов) и хроменов представляют интерес для определения содержания и концентрации катионов металлов в жидких биологических средах [24-26]. Сенсорика этих соединений основана на том, что фотоиндуцированная мероцианиновая форма этих соединений имеет отрицательно заряженный фенолятный кислород, обратимо взаимодействующий с ионами металлов. Это взаимодействие проявляется в спектральных сдвигах полос поглощения и флуоресценции, а также в появлении новых полос.

Спиропиран [27] и нафтопиран [28] использовались для определения содержания в растворах анионов цианида, а диарилэтены с Шиффовым основанием как фрагментом – для определения анионов фтора [29].

Показана возможность применения для сенсорики ионов металлов также фотохромных соединений из других классов, в частности краунированных стильбенов и азосоединений, диарилэтенов и фульгидов (фульгимидов) [30]. Следует, однако, отметить, что исследования, связанные непосредственно с биосенсорикой, весьма ограничены [31].

В результате биологических исследований показано, что фотохромные системы могут служить не только для визуализации, но и для внутриклеточного определения анионов сульфита [32].

#### Фотодоставка лекарств

В связи с особой значимостью значительное внимание уделяется разработке фотоуправляемых средств доставки лекарств в живом организме [33,34]. В основном исследования проводятся с использованием фотохромных соединений из классов азокрасителей и спиропиранов. Их применение в наноносителях лекарственных веществ основано на фотоиндуцированном изменении размеров фотохромных молекул, в результате чего возникает возможность выброса лекарства в заданном месте организма.

Вместо липидных слоев в качестве контейнеров лекарственных веществ предлагается использовать гидрогели, содержащие ДНК – сшивающие реагенты [36] и циклодекстрины [37]. Полимерные мицеллы, в состав которых входит фотохромный спиропиран, обеспечивают не только фотодоставку лекарств, но и флуоресцентную визуализацию злокачественных образований [38].

Фотодоставка лекарств может быть реализована с помощью фотохромных полимерсон, представляющих собой полиэтиленоксидные диблок-сополимеры с

ковалентно-связанными молекулами фотохромного спиропирана [39]. Эти полимерсоны обеспечивают обратимую проницаемость веществ через фотопереключаемые мембраны. Для эффективной фотодоставки лекарств может быть использовано явление уменьшения размера наночастиц, состоящих из липидов и спиропирана, со 150 до 40 нм [40].

Для решения проблемы биосовместимости фотохромных систем фотодоставки лекарств синтезированы фотохромные водорастворимые диарилмалеимиды [41] и гетеродиазоцины, испытывающие фотохромные превращения под действием длинноволнового активирующего излучения, наиболее эффективно пропускаемого живыми тканями [42].

#### Фотохромные биополимеры

Необходимость создания фотохромных биополимеров обусловлена тем, что с помощью не инвазивного воздействия света можно регулировать процессы, происходящие в живых организмах, за счет обратимого фотоиндуцированного изменения их структуры и свойств [43-49]. Полученные результаты исследования фотохромных биополимеров (полипептидов, белков, полисахаридов, полистиролов и др.) свидетельствуют о больших перспективах их применения в биотехнологиях.

Среди известных биомолекул ключевую роль в жизнедеятельности человека играет ДНК, поскольку является носителем генетической информации. В связи с этим разрабатываются фотоуправляемые ДНК за счет нековалентного или ковалентного взаимодействия с фотохромными молекулами [49].

Примером нековалентного взаимодействия между фотохромным соединением и ДНК могут служить комплексы, образованные водородными связями между молекулами функционализированного азобензола и спиралями ДНК [50]. Попеременное облучение таких комплексов видимым и УФ светом приводит к обратимой дегибридизации/гибридизации молекул ДНК. Аналогичный результат получен при электростатическом взаимодействии молекул пиридин-содержащего азобензола и ДНК [51]. Созданы нековалентные фотоуправляемые комплексы молекул ДНК и спиропиранов [52-54], а также диарилэтенов [55,56].

Ковалентное взаимодействие между молекулами ДНК и фотохромных соединений обеспечивает более высокую функциональность, заданное расположение фотохромного фрагмента в гибридной молекуле и менее выраженную цитотоксичность по сравнению с нековалентными комплексами. Для получения ковалентных гибридных соединений ДНК использовались функционализированные азобензолы [57-62] и диарилэтены [63,64]. Гибридные соединения ДНК и азобензола позволили создать эффективные фотоуправляемые флуоресцентные переключатели [58] и катализаторы биохимических реакций [61,62].

Другими важными биологическими объектами исследования являются пептиды, содержащие в качестве фотоуправляемых фрагментов фотохромные соединения из классов азобензолов [65-69] и диарилэтенов [70]. Такие полипептиды использовались для фотомодуляции спирали белка [66,70].

В биологии важное значение имеет перемещение ионов и молекул воды через клеточные мембраны, поэтому предпринимаются попытки фотоуправления биологическими каналами. Фотохромный диарилэтен вводился в липидный бислой липосом с получением мембран с обратимой фотоуправляемой проницаемостью [71]. Подобные мембраны были созданы и на основе азобензол-содержащих полимеров [72]. Для реализации биоканалов использовались фотохромные производные акриламидоазобензол аммония [73], а также фотохромная супрамолекулярная система гостьхозяин (сульфонат каликсарена-виологен-содержащий азобензол) [74]. Получены мембраны также со спиропиранами, химически связанными с ДНК [75]. Реализован фотоуправляемый ионный обменник для извлечения и возвращения в систему катионов кальция и натрия за счет обратимого фотоиндуцированного изменения кислотности спиропирана [76].

управления биологической активностью белка Для использовался фотоизомеризующийся фрагмент полимерных цепей [77]. Фотохромные молекулы азобензола, спиропирана, диарилэтена и фульгида оказались пригодными для [78,79]. управления биоактивностью кинезина Синтезированы нуклеазиды, молекулами функционализированные диарилэтенов, для фотоуправления каталитической активности нуклеиновых кислот [80].

Разработка искусственных фотохромных рецепторов со свойствами, близкими к природным рецепторам, открывают перспективы развития нейробиологии [81]. Для управления нейроактивностью клеток возможно использование азобензольного производного глутамата [82,83].

С целью реализации фотоуправляемого биокатализа внутри живого организма показана возможность создания микроэмульсий, содержащих водные растворы биокаталитических бактерий, которые выбрасываются в организм при воздействии ИК излучения апконверсионных флуорофоров [84].

#### 3. Заключение

Анализ результатов исследований в области разработки и применения фотохромных систем в биомедицинских технологиях показывает, что они являются инновационными и направлены на практическую реализацию разрабатываемых идей.

В большинстве исследований используются ранее созданные фотохромные вещества из классов производных азобензола, спиросоединений и диарилэтенов, но функционализированных для осуществления взаимодействия с биообъектами.

Наибольшие успехи достигнуты в разработке и применении фотохромных средств визуализации биообъектов и биопроцессов.

Определенные перспективы связываются с применением фотохромов в биосенсорике, фотоуправляемых биомемраннах и в реализации процессов доставки лекарств в организме.

Наиболее привлекательными для будущего применения в биомедицинских исследованиях представляются результаты разработки фотохромных нуклеотидов и пептидов, проявляющих фотоуправляемую биологическую и каталитическую активность в биологических объектах.

Основной задачей совершенствования фотохромных биосистем является синтетические изыскания фотохромных биосовместимых водорастворимых веществ, обеспечивающих фотоактивацию в биологическом спектральном диапазоне (650-900 нм).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (Государственное задание № 007-ГЗ/ЧЗЗ6З/26).

#### Список использованных источников

1. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. Москва, «Химия», -1977.-279 с.

2. Photochromic Materials: Preparation, Properties and Applications, H. Tian and J. Zhang ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, - 2016. - 421 p.

3. Barachevsky V.A.//J. Photochem. Photobiol. A. - 2018. - V. 354. - P. 61-69.

4. Bizzarri R., Serresi M., Cardarelli F., Abbruzzetti S. Campanini B., Viappiani K., Beltram F. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V.132. – P. 85–95.

5. Brakemann T., Weber F., Andresen M., Groenhof G., Stiel A.C., Trowitzsch S., Eggeling C., Helmut Grubmuller H., Hell S.W., Wahl M.C., Jakobs S. // J. Biolog. Chem.-2010. – V.285. – N 19. – P.14603-14609.

6. Bourgeois D., Adam V. // Life. - 2012. -V. 64. - N 6. - P. 482-491.

7. Duwé S., De Zitter E., Gielen V., Moeyaert B., Vandenberg W., Grotjohann T., Clays K., Jakobs S., Van Meervelt L., Dedecker P. // ACS Nano. – 2015. – V. 9. – N 10. – P. 9528-9541.

8. Cusido J., Deniz E., Raymo F.// Eur.J.Org. Chem.-2009.- Is.13.- P.2031-2045.

9. Zou Y., Yi T., Xiao S., Li F., Li C., Gao X., Wu J., Yu M., Huang C. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. –V. 130. – P. 15750–15751.

10. Piao X., Zou Y., Wu J., Li C., Yi T. // Org. Lett. – 2009. - V. 11. - No.17. – P.3819-3821.

11. Pang S.-C., Hyun H., Lee S., Jang D., Lee M. J., Kang S. H., Ahn, K.-H. // Chem. Commun. – 2012. –V. 48. – N 31. – 3745-3747.

12. Hu F., Jiang L., Cao M., Xu Z., Huang J., Wu D., Yang W., Liu S.H., Yin J. // RSC Adv. -2015. – V.5. – P.5982-5987.

13.Deniz E., Tomasulo M.,Cusido J.,Sortino S.,Raymo F.M. // Langmuir.-2011.-V.27.-P.11773-11783.

14. Peng H.-S., Chiu D.T. // Chem. Soc. Rev. – 2015. – V. 44. – P. 4699-4722.

15. Kim B., Lee T.S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2016. - V.8. - N 50. - 34770-34776.

16. Osakada Y., Lindsey Hanson L., Cui B. // Chem. Commun. -2012.-V.48.-P. 3285-3287.

17. Manioglu S., Atis M., Aas M., Kiraz A., Bayraktar H. ET // Chem. Commun. - 2014. – V.50. – P. 12333-12336.

18. Li X., Lin L., Kanjwal M.A., Chronakis I.S., Liu S., Chen Y. // Coll. Surf. B: Biointerfaces. – 2012. – V. 89. – P. 67–72.

19. Xiong Y., Jentzsch A.V., Osterrieth J.W.M., Sezgin E., Sazanovich I.V., Reglinski K., Silvia Galiani S., Parker A.W., Eggeling C., Anderson H.L. // Chem. Sci. – 2018. – V. 9. – P. 3029-3040.

20. Zhu L., Zhao Y. // J. Mater. Chem. C. - 2013. - V. 1. - P.1059-1065.

21. Wang L., Li Y., You X., Xu K., Feng Q., Wang J., Liu Y., Li K., Hou H. // J. Mater. Chem. C. - 2017. – V.5. – P. 65-72.

22. Boyer J.-C., Carling C.-J., Gates B.D., Branda N.R.// J. Am. Chem. Soc. – 2010. – V. 132. – P. 15766–15772.

23. Boyer J.-C., Carling C.-J., Chua S.Y., Wilso D., Johnsen B., Baillie D., Branda N.R. // Chem. Eur. J. – 2012. – V. 18. – P. 3122 – 3126.

24. Paramonov S.V., Lokshin V., Fedorova O.A. // J. Photochem. Phobiol. C. – 2011.-V.12. – N 3. – P. 209-236.

25. Барачевский В.А. //Обзорный журнал по химии.-2012.-V.2.-N 4.- P.1-46.

26. Sahoo P.R., Prakash K., Kumar S. // Coord. Chem. Rev. – 2018. – V. 357. – P.18–

49.

27. Shiraishi Y., Sumiya S., Hirai T. // Chem. Commun.- 2011. - V. 47. - P.4953.

28. Sahoo P., Prakash K., Kumar S. // Supramol. Chem. – 2017. – <u>V. 29. – Is. 3</u>. – P. 183-192

29. Fu Y., Fan C., Liu G., Pu S. // Sensors and Actuators B. – 2017. – V. 239. – P. 295– 303.

30. Natali T., Giordani S. // Chem. Soc. Rev. - 2012. - V. 41. - P. 4010-4029.

31.Avella-Oliver M., Morais S., Puchades R., Maquieira A. // Trends Analyt. Chem. - 2016. - V. 79. - P. 37-45.

32.James T.D. // Sci. China Chem. – 2017. – V. 60. – P.1-2.

33.Alvarez-Lorenzo C., Bromberg L., Concheiro A. // Photochem. Photobiol. – 2009. – V. 85. – P. 848–860.

34. Jia S., Fong W.-K., Graham B., Boyd B. // Chem. Mater. – 2018. – V.30. – P. 2873–2887.

35. Yagai S., Karatsu T., Kitamura A.//Chem. Eur. J.-2005.-V.11.- P. 4054-4063.

36. Kang H., Liu H., Zhang X., Yan J., Zhu Z., Peng L., Yang H., Kim Y., Tan W. // Langmuir. – 2011. – V. 27. – N 1. – P. 399–408.

37. Xiao W., Chen W.-H. , Xu X.-D. , Li C., Zhang J., Zhuo R.-X., Zhang X.-Z. // Adv. Mater. – 2011. –V. 23. – P. 3526–3530.

38. Lee S.Y., Lee H., In I., Park S.Y. // Eur. Polym. J. -2014. - V. 57. - P.1-10.

39. Wang X., J., Liu G., Tian J., Wang H., Gong M., Liu S. // J. Am. Chem. Soc. – 2015. – V. 137. – P. 15262–15275.

40. Tong R., Hemmati H.D., Langer R., Kohane D.S. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. – P. 8848–8855.

41. Fleming C., Remon P., Li S., Simeth N.A., Konig B., Grøtli M., Andreasson J. // Dyes and Pigments. – 2017. – V. 137. – P. 410-420. 42. Hammerich M., Schutt C., Stahler C., Lentes P., Rohricht F., Hoppner R., Herges R. // J. Am. Chem. Soc. – 2016. – V. 138. – P. 13111–13114.

43. Molecular Switches.Feringa B.L. ed., Wiley–VCH Verlag GmbH.-2001.–441p.

44. Dugave C., Demange L. // Chem. Rev.-2003.-V. 103. -P. 2475-2532.

45. Popova G., Bobrov M., Vantsyan M. // J. Photochem. Photobiol. A.-2008.- V. 196. - P. 246-253.

46. Ercole F., Davis T.P., Evans R.A. // Polym. Chem. – 2010. – V. 1. – P. 37–54.

47. Ciardelli F., Bertoldo M., Bronco S., Pucci A., Ruggeri G., Signori F. // Polym Int. – 2013. – V. 62. – P. 22–32.

48. Photoswitching Proteins. Methods and Protocols. Cambridge S., Springer Science+Business Media. New York. – 2014. – 278 p.

49. Zhang J., Wang J., Tian H. // Mater. Horiz. – 2014. – V. 1. – P. 169-184.

50. Dohno C., Uno S., Nakatani K. // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – V.129. –P. 11898-11899.

51. Wang X., Huang J., Zhou Y., Yan S., Weng X., Wu X., Dengand M. , Zhou X. //Angew. Chem., Int. Ed. –2010. – V. 49. – 5305-5309.

52. J. Andersson, S. Li, P. Lincoln and J. Andreasson. //J.Am.Chem. Soc.–2008. V.130.– P.11836-11837.

53. Hammarson M., Andersson J., Li S., Lincoln P., Andreasson J. // Chem. Commun. – 2010. –V. 46. –P. 7130-7132.

54. Young D. D., Deiter A. // ChemBioChem. - 2008. - V. 9. - P. 1225-1228.

55. Mammana A., Carroll G. T., Areephong J., Feringa B. L. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – V. 115. – P. 11581-11587.

56. Pace T. C. S., Muller V., Li S., Lincoln P., Andreasson J. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2013. – V. 52. –P. 4393-4396.

57. Asanuma H., Ito T., Yoshida T., Liang X., Komiyama M. // Angew. Chem., Int. Ed. –1999. – V. 38. – P. 2393-2395.

58 Kang H., Liu H., Phillips J. A., Cao Z., Kim Y., Chen Y., Yang Z., Li J., Tan W. // Nano Lett. – 2009. – V. 9. – P. 2690-2696.

59. Yuan Q., Zhang Y., Chen Y., Wang R., Du C., Yasun E., Tan W. // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. – 2011. – V. 108. - P. 9331-9336.

60. Phillip J. A., Liu H., O'Donoghue M. B., Xiong X., Wang R., You M., Sefah K., Tan W. // Bioconjugate Chem. – 2011. – V. 22. – P. 282-288.

61. Zhou M., Liang X., Mochizuki T., Asanuma H. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2010. – V. 49. – P. 2167-2170.

62. You M., Wang R.-W., Zhang X., Chen Y., Wang K., Peng L., Tan W. // ACS Nano. – 2011. – V. 5. – P. 10090-10095.

63. Singer M., Jaschke A. // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - V. 132. - P. 8372-8377.

64. Cahova H., Jaschke A.//Angew.Chem.,Int.Ed. - 2013. - V. 52. - P. 3186-3190.

65. Beharry A. A., Woolley G. A. // Chem. Soc. Rev.-2011.-V.40. - P.4422-4437.

66. Zhang F., Timm K. A., Arndt K. M., Woolley G. A. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2010. –V. 49. – P. 3943-3946.

67. Sadovski O., Beharry A. A., Zhang F., Woolley G. A. // Angew. Chem., Int. Ed. – 2009. –V. 48. – P. 1484-1486.

68. Yang Y., Hughes R. P., Aprahamian I. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. –V. 134. –P. 15221-15224.

69. Bleger I D., Schwarz J., Brouwer A. M., Hecht S. // J. Am. Chem. Soc. – 2012. – V. 134. –P. 20597 -20600.

70. Fujimoto K., Kajino M., Sakaguchi I., Inouye M. // Chem.-Eur. J. - 2012. - V. 18. - P. 9834-9840.

71. Bai Y., Louis K.M., Murphy R.S. // J. Photochem. Photobiol. A. – 2007. – V. 192. – P. 130–141.

72. Minoura N., Idei K., Rachkov A., Choi Y.-W., Ogiso M., Matsuda K. // Macromolecules.-2004. – V. 37. – P. 9571-9576.

73. M. R. Banghart, A. Mourot, D. L. Fortin, J. Z. Yao, R. H. Kramer and D. Trauner, Angew. Chem., Int. Ed. -2009.-V. 48. –P. 9097-9099.

74. Y.-L. Ying, J. Zhang, F.-N. Meng, C. Cao, X. Yao, I. Willner, H. Tian and Y.-T. Long // Sci. Rep. -2013.-V.3. –P.1662-1668.

75. Jonsson F., Beke-Somfai T., Andreasson J., Norden B. // Langmuir. – 2013. –V. 29. -P. 2099–2103.

76. Mistlberger G., Xie X., Pawlak M., Crespo G.A., Bakker E. // Anal. Chem.– 2013. –V. 85. –P. 2983–2990.

77. Hoppmann C., Schmieder P., Heinrich N., Beyermann M. // ChemBioChem. - 2011. – V. 12. – P. 2555 – 2559.

78. Ishikawa K., Tamura Y. Maruta S. // J. Biochem. – 2014. – V. 155. – N 3. – P.195– 206.

79. Kamei T., Fukaminato T., Tamaoki N. // Chem. Commun. – 2012. –V. 48. – P. 7625–7627.

80. Singer M., Jaschke A. // J. Am. Chem. Soc. - 2010. - V. 132. - P. 8372-8377.

81. Feliciano M., Vytla D., Medeiros K.A., Chambers J.J. // Bioorgan.Medicin. Chem. -2010. – V.18. – P.7731–7738.

82. Volgraf M., Gorostiza P., Szobota S., Helix M.R., Isacoff E.Y., Trauner D. // J. Am. Chem. Soc. – 2007. –V. 129. –P. 260-261.

83. Stawski P., Sumser M., Trauner D.A // Angew. Chem. Int. Ed. – 2012. –V. 51. – P. 5748 –5751.

84. Chen Z., Zhou L., Bing W., Zhang Z., Li Z., Ren J., Qu X. // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – V. 136. – P. 7498- 7504.

## КОЛЛОИДНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

В.Ф. Разумов

ФГБУН Института проблем химической физики Российской академии наук, пр. академика Семенова, д. 1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Представлен обзор современного состояния исследований и перспектив различных функциональных наноматериалах нового применения В класса люминофоров - коллоидных квантовых точек (ККТ), люминесцентные свойства которых задаются средним размером наночастиц кристаллического полупроводника, измененяемого в пределах 2-10 нм, при этом ширина спектра люминесценции отдельно взятой наночастицы при комнатной температуре составляет всего 20-30 нм, а положение спектра может варьироваться в пределах порядка 100 нм относительно ширины запрещенной зоны массивного полупроводника. Таким образом, достаточно ограниченный набор люминесцентных квантовых точек на основе полупроводников типа А<sup>II</sup>В<sup>VI</sup>, А<sup>III</sup>В<sup>V</sup> или А<sup>IV</sup>В<sup>VI</sup> легко перекрывают спектральный диапазон от 350 до 3500 нм путем варьирования их размера. В отличие от органических молекулярных люминофоров ККТ потенциально обладают значительно большей термической устойчивостью и фотостабильностью и кроме того имеют целый ряд функциональных преимуществ благодаря уникальной возможности варьирования своих спектральных характеристик и поэтому уже сейчас находят применение в светоизлучающих диодах, дисплеях, солнечных батареях, оптических усилителях, лазерах, в хемо- и биосенсорах, в биомедицинской диагностике. Более отдаленная перспектива использования ККТ связана с молекулярной электроникой и квантовым компьютингом. В ККТ был обнаружен целый ряд новых физических явлений, таких как квантово-размерный эффект, многоэкситонная генерация, эффект мерцания флуоресценции, неоднородное спектральное уширение и др.

УДК 541.64:547(39+257.1.3)

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ФОТОХРОМНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМ<sup>\*</sup>

В.П. Грачев<sup>1</sup>, А.С. Джалмуханова<sup>1</sup>, М.Л. Бубнова<sup>1</sup>, С.А. Курочкин<sup>1</sup>, В.А. Барачевский<sup>2</sup>, Н.Л. Зайченко<sup>3</sup>, С.М. Алдошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, проспект академика Семенова, д.1, 142432, Черноголовка, Россия <sup>2</sup>Центр Фотохимии РАН, ул. Новаторов, д.7а, 119421 Москва, Россия <sup>3</sup>Институт химической физики РАН, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия

В связи с перспективами использования фотохромных соединений (ФС) в различных областях техники, в частности для создания солнцезащитных средств, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от освещенности, а также устройств оптической памяти, особое значение имеют свойства полимерных матриц, в которых размещаются фотохромные соединения. Одной из главных проблем является неприемлемое в практическом аспекте замедление фотохромных превращений в стеклообразных полимерных средах вследствие недостаточной молекулярной подвижности.

Увеличить молекулярную подвижность можно путем модифицирования полимерной матрицы, приводящего к увеличению свободного объема. С этой целью проводилась сополимеризация метилметакрилата с высшими алкилметакрилатами, имеющими объемные заместители [1]. Однако возможности роста свободного объема за счет увеличения длины бокового заместителя сомономера ограничены из-за гидрофобного взаимодействия между углеводородными усиления звеньями заместителей, что приводит к образованию упорядоченных структур и понижает сегментальную подвижность макромолекул [2]. Свободный молекулярный объем в полимере может быть увеличен также путем введения в стеклообразную полимерную матрицу макромолекул разветвленных или сверхразветвленных полимеров. Скорость фотохромных превращений в матрицах разветвленных, а также линейных полиакрилатов, находящихся при комнатной температуре в высокоэластическом состоянии, в 5—10 раз выше, чем в стеклообразных полимерах на основе метакрилатов [3-5]. В дальнейшем было показано [6-7], что эффективность фотохимических реакций молекул фотохромного соединения возрастает в стеклах полиметилметакрилата, модифицированных линейными и разветвленными полиэтилакрилатами (ПЭА). Максимальный эффект проявляется в присутствии добавок линейного ПЭА, повышенной образующего зоны с молекулярной подвижностью. Однако эластомеров в качестве очагов с повышенной молекулярной использование подвижностью ограничено концентрацией вводимой добавки (около 3 %), т.к.

<sup>&</sup>lt;sup>\*</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Программы президиума РАН 1.8П. Исследования проводились с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

превышение указанного предела приводит к существенному снижению оптических характеристик стеклообразного полимера.

Представляется перспективным в качестве матриц для получения фотохромных полимеров использовать эластомеры, в частности полиуретаны. Полиуретаны характеризуются высоким уровнем адгезии к различным материалам, и на их основе могут быть организованы фотохромные слои для многослойных энергосберегающих пленочных покрытий на остеклении жилых и производственных помещений, транспортных средств и др., а также для камуфляжных покрытий.

В данной работе сделана попытка создания поверхностного слоя фотохромного соединения, ковалентно связанного с молекулами полимера, на полиуретановой матрице. Предполагается, что реакции перехода фотохромного соединения под действием активирующего ультрафиолетового облучения в окрашенную мероцианиновую форму и обратного перехода в спироформу будут проходить без ограничивающего молекулярную подвижность влияния полимера.

В качестве матрицы для прививки к его поверхности фотохромных соединений был использован полиуретановый форполимер с концевыми изоцианатными группами (ПУ-NCO) [8]. При нанесении раствора гидроксилсодержащего фотохромного соединения на такую матрицу, предположительно, на поверхности матрицы будет протекать реакция уретанообразования:

$$\Pi Y-NCO + \Phi C-OH \xrightarrow{kat} \Pi Y-NH-C-O-\Phi C$$

В работе исследованы скорости реакции фотохромных превращений спирооксазина (1,3-дигидро-9'-гидрокси-1,3,3-триметилспиро[2H-индол-2,3'-[3H]нафто[2,1-b][1,4]оксазин]) – (ФС-1), специально синтезированного в ИХФ РАН, в полиуретановых матрицах различного состава.

Для синтеза форполимеров был выбран изофорондиизоцианат (ИФДИ) и олигодиол - полифурит (ПФ-1000), который характеризуется высоким пропусканием в УФ области выше 240 нм.



На основе ИФДИ, ПФ-1000 и бутандиола в качестве удлинителя цепи при T=55-65 °С (время реакции 3 ч) был синтезирован в присутствии катализатора (дибутилдилаурината олова) линейный форполимер с избытком NCO- групп (ПУ-1).

В качестве подложки для получения фотохромных полимерных пленок использовали оптическую поликарбонатную (ПК) пленку толщиной 200 мкм. На поверхность поликарбонатной пленки наливали раствор форполимера ПУ-NCO в толуоле и сушили при T=80°C в течение 10 мин. Фотохромные соединения наносились на поверхность ПУ-NCO из раствора. В качестве растворителя использовалась смесь

гептан:ацетон в соотношении 2,5:1. После обработки поверхности раствором фотохромного соединения пленки выдерживались при T=80 °C в течение 14 часов для проведения реакции ковалентного связывания ФС-1 с полимером и полного удаления растворителя, что проверялось периодическим взвешиванием в процессе сушки. Толщина полиуретанового покрытия на подложке составляла от 10 до 20 мкм.

На рисунке 1 приведены спектры пленки из ПК, ПК с нанесенным слоем ПУ-1 (ПК+ПУ-1) и пленок с нанесенным на поверхность фотохромным соединением ([ФС-1] = 0,2 %вес.) (ПК+ПУ-1+ФС). Видно, что в видимой области выше 400 нм поглощение практически отсутствует. При облучении УФ-светом пленки с фотохромным соединением В нанесенным на них окрашиваются. фотоиндуцированном состоянии максимум поглощения для ФС-1 составляет 600 нм (рисунок 2).





Рисунок 1 - УФ-спектр пленок: ПК (1); ПК+ПУ-1 (2); ПК+ПУ-1 + ФС-1 (3)

Рисунок 2 - Спектр пленки с ФС-1 до облучения (1) и после облучения (2)

Чтобы проверить степень связанности фотохромных соединений с ПУ-1, поверхность пленки №4 была пятикратно протерта ватным тампоном, смоченным этиловым спиртом, в котором хорошо растворяется ФС-1. Обработка поверхности спиртовым тампоном практически не повлияла на величину равновесного значения оптической плотности (DD) в процессе облучения нефильтрованным УФ-светом (рисунок 3), что указывает на ковалентное присоединение фотохромного соединения с полимером ПУ-1.



Рисунок 3 - Кривые окрашивания при облучении УФ-светом и темнового обесцвечивания исходной пленки с хроменом ФС-2 (1) и после обработки тампоном со спиртом (2)

Скорость окрашивания и обесцвечивания после обработки поверхности спиртом возросла. Это, видимо, связано с набуханием пленки в спирте, в результате чего возросла молекулярная подвижность и увеличилась скорость как прямой реакции перехода спиросоединений в мероцианиновую форму, так и обратной.

В процессе работы выяснилось, что растворители, из которых наносились ФС, растворяют полиуретановую пленку, снижая её оптические характеристики. С целью получения устойчивой к воздействию растворителей ПУ матрицы в состав полимеризационной композиции было решено ввести сшивающий агент с функциональностью 3 или более. В качестве одного из таких агентов был выбран продукт частичной циклотримеризации ИФДИ - олигоизоцианурат ОИЦ-ИФДИ, структуру которого схематически можно отобразить следующим образом (I):



**(I)** 

На основе ОИЦ-ИФДИ с конверсией NCO-групп 30 % и олигодиола ПФ-1000 были синтезированы форполимеры и получены по вышеописанной методике фотохромные пленки ПУ-ОИЦ 1.

Сопоставление результатов спектрально-кинетического анализа плёнок, полученных на разных матрицах, показало, что скорости фотохимических реакций ФС-1 ковалентно связанного с полимерной матрицей на основе ОИЦ значительно ниже, чем на матрице ПУ-1 на основе ИФДИ (таблица 1). Причина такого поведения пленок может быть связана с высокой степенью жесткости полимерной матрицы на основе полифункционального сшивающего агента ОИЦ.

Объект исследования	λ <sub>A</sub> <sup>макс</sup> , (D <sub>A)</sub> нм	$\lambda_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Makc}},$ $(\Delta D_{\mathrm{B}}^{\mathrm{\phiot}})$ HM	$\Delta D_B{}^{\varphi \text{ot}}\!/D_A$	k <sub>А-В</sub> , с <sup>-1</sup>	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub>	τ <sub>1/2</sub> , c
Пленка ПУ-1	345 (1,89)	600 (0,147)	0,077	$k_1=0,193+k_2=0,0336$	1,8	6
Пленка ПУ-ОИЦ_1	347 (2,2)	600 (0,15)	0,07	$k_1=0,019$ $k_2=1,2*10^{-3}$	0,32	230

Таблица 1 - Спектрально-кинетические характеристики образцов фотохромных полимерных пленок

Примечание:  $\lambda_B^{\text{макс}}$  – длины волн максимумов полос поглощения фотоиндуцированной В формы,  $\Delta D_B^{\phi o \tau}$  – фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы В;  $\tau_{1/2}$  – время, за которое максимальная оптическая плотность в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы В снижается в два раза в темноте; переход в окрашенное

состояние под действием УФ-облучения (A-B) описывается биэкспоненициальным уравнением  $D(t) = A_1 \times e^{-k_1 \times t} + A_2 \times e^{-k_2 \times t}$ , константы скорости которого  $k_{A-B}$ , предэкспоненты –  $A_{A-B}$ .

Чтобы снизить жесткость полимерной матрицы, были синтезированы ПУ с использованием других разветвителей полимерной цепи. В качестве сшивающих агентов апробированы тетрафункциональный 3,5-диэтил-2,4/2,6-толуолдиамин (Этакюр-100) – пленка ПУ-NH и триэтаноламин, содержащий 3 гидроксильных группы – пленка ПУ-OH (таблица 2).

Таблица 2 - Спектрально-кинетические характеристики образцов фотохромных полимерных пленок

Объект исследования	λ <sub>А</sub> <sup>макс</sup> , нм (D <sub>A</sub> )	$\lambda_{B}^{\text{Makc}}, \text{HM}$ $(\Delta D_{B}^{\phi \text{ot}})$	$\Delta D_B^{\text{pot}}/D$	k <sub>BA</sub> , c <sup>-1</sup>	$A_1/A_2$	τ <sub>1/2</sub> , c
Пленка ПУ-ОН_1	347 (1,82)	347         600           (1,82)         (0,054)		k <sub>1</sub> =0,169 +k <sub>2</sub> =0,014	2,38	12,0
Пленка ПУ-NH_1	347 (2,31)	600 (0,062)	0,027	k <sub>1</sub> =0,17 +k <sub>2</sub> =0,021	2,4	8,5
Пленка ПУ-ОН_2	346 (1,53)	600 (0,054)	0,03	k <sub>1</sub> =0,169 +k <sub>2</sub> =0,014	2,38	12,0
Пленка ПУ-NH_2	347 (2,30)	600 (0,070)	0,030	k <sub>1</sub> =0,16 +k <sub>2</sub> =0,018	2,35	10,3

Скорость фотохимической реакции темнового обесцвечивания ( $\tau_{1/2}$ ) в полимере ПУ-NH\_1 (таблица 2) несколько выше, чем в полимере ПУ-OH\_1 и существенно выше, чем в полимере на основе ОИЦ (таблица 1).

Тот факт, что кинетические кривые не описываются одной экспонентой, указывает на распределение ФС-1 в областях с различной молекулярной подвижностью. Видимо, молекулы фотохрома расположены не только на поверхности полимерной пленки, а распределены и в объеме полимера.

Для проверки сделанного предположения были изготовлены образцы пленок, в которых  $\Phi$ C-1 был введен в объем полимерной матрицы (таблица 2, образцы ПУ-OH\_2 и ПУ-NH\_2). Константы скорости темновой релаксации и время, в течение которого оптическая плотность снижается в 2 раза ( $\tau_{1/2}$ ), практически совпадают с величинами, характеризующими образцы, в которых раствор  $\Phi$ C-1 наносился на поверхность пленки – образцы ПУ-OH\_1 и ПУ-NH\_1. Видимо, при нанесении раствора C $\Phi$ -1 на поверхность ПУ пленка набухает в растворителе,  $\Phi$ C диффундирует в объем полимера и реакция ковалентного присоединения его по –NCO группам происходит преимущественно в объеме. А зависимость скорости фотохимических реакций  $\Phi$ C-1 от характера полимера свидетельствует о сильном влиянии полимерной матрицы на раскрытие спиранового цикла и подтверждает сделанный вывод.

24

Представляло интерес оценить, насколько эффективность фотохимических реакций коррелирует с механическими свойствами полимерной матрицы

Вязкоупругие И термомеханические свойства полиуретановых матриц исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) с использованием прибора DMA 242 C (фирмы Netzsch-Gerätebau GmbH, Германия). Измерения проводили в режиме одноосного растяжения на специально изготовленных образцах ПУ пленок толщиной 0,2-0,3 мм при непрерывном сканировании температуры от –170 до 160°С со скоростью 2°/мин в атмосфере гелия при четырех фиксированных частотах 0.1, 1, 5 и 10 Гц. В таблице 3 приведены величины динамических модулей упругости (E') при температурах -110°C и 20°C и температуры релаксационных переходов, определенные по максимуму тангенса угла механических потерь (tgd) и по перегибу на кривых температурных зависимостей модулей упругости E'=f(T) при частоте нагружения 1 Гц.

Таблица 3 - Термические и вязкоупругие характеристики полимерных пленок, измеренные методом ДМА при частоте 1 Гц

			<b>T</b> <sub>1</sub> ,	T₂, ⁰C	T <sub>3</sub> , °C		T4, °C	
Шифр обр.	Е' (T=-110°С) МПа	Е' (T=20°С) МПа	°С (по пику <i>tg Ø</i> )	(по пере- гибу Е')	(по пере- гибу Е')	(по пику <i>tg 0</i> )	(по пере- гибу Е')	(по пику <i>tg 0</i> )
ПУ-NН	3679	770	-150	-68	35	51	102	_
ПУ-ОН	2913	432	-154	-66	22	51	69	76
ПУ-ОИЦ	2906	389	-148	-61	_	52	69	93

Динамический модуль упругости ПУ-ОИЦ оказался самым низким из трех сшитых полимерных матриц. Следовательно, не механические свойства матрицы являются причиной низкой скорости фотохимических реакций ковалентно связанного с полимером в ПУ-ОИЦ фотохромного соединения.

Были изготовлены образцы пленок, в которых фотохромное соединение не связано ковалентно с макромолекулами полимера. Для этого предварительно на ПК подложке были синтезированы при эквивалентном соотношении — NCO и — OH групп матрицы полиуретанов, в которые затем вводился из раствора ФС-1.

Спектрально-кинетические исследования полученных пленок показали, что скорости фотохимических превращений ФС-1 (таблица 4) полностью коррелируют с механическими свойствами полимерных матриц (таблица 3).

Низкие значения констант скорости темновой релаксации ковалентно связанного с молекулами полимера ФС-1 в полиуретановых матрицах, отвержденных ОИЦ, могут быть обусловлены локализацией фотохромного соединения в зонах с пониженным свободным объемом и ограниченной подвижностью. Такими зонами, возможно, являются связанные звездообразно с полимерной сеткой молекулы ОИЦ, на которые, с высокой степенью вероятности, садятся молекулы ФС-1, так как избыток -

NCO групп после формирования форполимера сконцентрирован именно на молекулах ОИЦ.

Образец	λ <sub>A</sub> <sup>макс</sup> , HM (D <sub>A</sub> )	$\lambda_{\mathrm{B}}^{\mathrm{Makc}},\mathrm{HM}$ $(\Delta \mathrm{D}_{\mathrm{B}}^{\mathrm{\phiot}})$	$\Delta D_B^{\varphi \text{ot}}/D_A$	k <sub>B-A</sub> <sup>термо</sup> , с <sup>-1</sup>	A <sub>B-A</sub>	$\tau_{1/2}, c$
Пленка ПУ-NH_3	344, (2,3)	600, (0,329)	0,14	$k_1=0,20+k_2=0,03$	$A_1/A_2=2,3$	8,1
Пленка ПУ-ОН 3	344, (2,25)	600 (0.147)	0,065	$k_1=0.20+k_2=0.03$	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub> =3,8	5,7
Пленка ПУ- ОИЦ_3	344, (1,83)	600 (0,138)	0,075	k <sub>1</sub> =0.27 +k <sub>2</sub> =0.032	A <sub>1</sub> /A <sub>2</sub> =5,2	3,5

Таблица 4 - Спектрально-кинетические характеристики образцов фотохромных полимерных пленок, в которых ФС-1 не связан ковалентно с полимером

#### Выводы

Показано, что при наличии избытка изоцианатных групп в слоях синтезируемых полиуретанов, обработка их поверхности раствором ФС приводит к ковалентному связыванию ФС с полимером.

При нанесении раствора ФС на поверхность полимерной пленки происходит набухание пленки и внедрение ФС вглубь полимерной матрицы. В результате, ФС распределено не столько на поверхности, сколько в объеме полимера.

При ковалентном связывании с полиуретановой матрицей ФС может локализоваться в зонах с пониженным свободным объемом и испытывать стерические ограничения для фотохимических превращений, а при свободном распределении в полимерной матрице скорости темновой релаксации ФС полностью коррелируют с модулем упругости полимера.

#### Список использованных источников

1. 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 сополимеров (мет)акрилатов для фотохромных композиций // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1508.

2. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М. Химия, 1980.

3. Королев Г.В., Бубнова М.Л., Синтез, свойства и практическое применение гиперразветвленных полимеров // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49. № 7. С. 1357.

4. С. В. Курмаз, И. С. Кочнева, Е. О. Перепелицина, Г. В. Королев, В. П. Грачев, С. М. Алдошин, Фотохромные превращения спиропирана в матрицах линейных и разветвленных полиметакрилатов // Изв. АН. Сер. хим., 2007, 191 [Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2007, 56, 197].

5. С.В. Курмаз, И.С. Кочнева, В.В. Ожиганов, В.П. Грачев, С.М.Алдошин, О возможности применения полиакрилатов линейного и разветвленного строения для

локальной модификации стеклообразных полимерных матриц // Докл. АН, 2007, 417, 646 [Dokl. Chem. (Engl. Transl.), 2007].

6. В.П. Грачев, Г.М. Бакова, С.В. Курмаз, Л.И. Махонина, Е.А. Юрьева, С.М. Алдошин, Спектрально-кинетические характеристики формилзамещенного спиропирана в полиметилметакрилате, модифицированном эластомерами Высокомолекуляр. соединения, Сер. А, 2011, 53, № 9 [Polym. Sci., Ser. A (Engl. Transl.), 2011, 53, No. 9].

7. 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.

8. Грачев В.П., Джалмуханова А.С., Юрьева Е.А., Курочкин С.А., Барачевский В.А., Горелик А.М., Зайченко Н.Л., Алдошин С.М. Модифицирование полимерных поверхностей на основе полиуретанов фотохромными соединениями. Известия Академии наук. Серия химическая, 2018. №3, С.535-541.

## ФОТОХРОМНЫЕ ГИБРИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ФОТОИНДУЦИРОВАННОЙ МОДУЛЯЦИЕЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

А.М. Горелик<sup>1</sup>, О.В. Венидиктова<sup>1</sup>, А.О. Айт<sup>1</sup>, В.А. Барачевский<sup>1,2</sup>

 <sup>1</sup>Центр фотохимии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Новаторов, д. 7а, 119421, Москва, Россия
 <sup>2</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Фотохромные органические соединения привлекают значительный интерес, поскольку на их основе возможно создание различных устройств и материалов, меняющих свои свойства под действием света. Так, на основе органических фотохромов производят линзы для солнцезащитных очков, красители для денежных знаков, оптические метки [1-3]. Развитие данного направления имеет значение и для разработки оптических устройств записи, считывания и хранения информации, лекарственных препаратов с фотоуправляемой фармакологической активностью, а также нелинейных оптических устройств [4,5].

Наиболее перспективными фотохромными соединениями являются бензо- и нафтопираны (хромены) поскольку они, в первую очередь, обладают большей фотохимической стабильностью по сравнению с другими классами органических фотохромов, таких как, например, спиропираны и спирооксазины. В циклической (закрытой) форме они бесцветны, но под действием УФ излучения или солнечного света происходит разрыв С-О связи пиранового кольца, в результате чего образуется окрашенная мероцианиновая форма молекулы, способная к обратимому фотоиндуцированному или термическому изменению спектральных характеристик.

Получение гибридных соединений, содержащих в молекуле нафтопирановый фрагмент, способный к фотохромным превращениям, и фрагмент перинафтенона, обладающий люминесцентными свойствами, позволяет влиять на флуоресценцию посредством фотохромных превращений в молекуле. Подобная фотоиндуцированная модуляция флуоресценции могла бы привести к созданию оптических переключателей высокой чувствительности.

Спектральные и кинетические свойства соединений в большой степени зависят от природы заместителей и их взаимной конфигурации. Нами были синтезированы четыре гибридных соединения **3a-d**, исходя из 3-метил-6-идроксиперинафтенона (**1**), обладающего люминесцирующими свойствами в качестве субстрата, и различных 1,1диарил-2-пропин-1-олов (**2a-d**) в качестве реагента (схема 1). В реакции конденсации получения бензо- и нафтохроменов чаще всего используется в качестве катализатора толуолсульфокислота. В случае получения люминесцирующих фотохромов нами были использованы иные, более эффективные катализаторы, такие как пиридиний птолуолсульфонат (PPTS) или пиридиний трифторметил-метансульфонат (PTFMS) в присутствии в качестве водоотнимающего средства триметоксиметана (TMM) (схема 1). Низкая растворимость соединения **1** в тетрагидрофуране, обычно используемом для подобного рода реакций, привела к необходимости проводить реакцию в дихлорэтане при кипячении, предварительно помещая раствор соединения **1** в ультразвуковую ванну для диспергирования.

Структуры полученных соединений - 6-метил-10,10-дифенил-10H-11-оксобензо[de]антрацен-4-она (**3a**), 6-метил-10,10-ди(4-метоксифенил)-10H-11-оксобензо[de]антрацен-4-она (**3b**), 6-метил-10-(2-фторфенил),10-(4-метоксифенил)-10H-11-оксо-бензо[de]антрацен-4-она (**3c**), 6-метил-10-ферроценил,10-фенил-10H-11-оксобензо[de]антрацен-4-она (**3d**) подтверждены данными спектров ПМР и массспектрами.





Пропаргиловые спирты **2а-d** были получены, исходя из соответствующих бензофенонов и бензоилферроцена, по различным методикам, часто используемым в реакциях подобного рода [6]. Так, 1,1-(4,4`-диметоксифенил)-2-пропин-1-ол (**2b**) и 1- (о-фторфенил)-1-(4-метоксифенил)-2-пропин-1-ол (**2c**) были выделены из реакции 4,4`диметоксибензофенона и 2-фторфенил-4-метоксибензофенона соответственно с этилендиаминовым комплексом ацетилида лития в безводном диметилсульфоксиде. Соединение **2a** является коммерческим продуктом, 1-ферроценил-1-фенил-2-пропин-1-ол (**2d**) получен при прибавлении бензоилферроцена к суспензии ацетилида калия.

Все полученные соединения проявляют фотохромные свойства, что отражается как в спектрах поглощения, так и в спектрах люминесценции закрытой и открытой (мероцианиновой) формы молекул. Обратимую фотореакцию для гибридных

соединений можно представить как образование нелюминесцирующей раскрытой хиноидной формы В из люминесцирующей закрытой формы А (схема 2).



Схема 2

Предполагается, что именно по этой причине флуоресценция после облучения и установления равновесия между формами А и В имеет по значениям интенсивности меньшие значения.

Спектрофотометрические измерения растворов в толуоле проводили на спектрофотометре «CARY 50-bio» и спектрофлуориметре «CARY Eclipse» при облучении светом ксеноновой лампы LC-4 фирмы «Hamamatsu».

В электронных спектрах поглощения фотоиндуцированных форм большие значения плотности соответствуют гибридному соединению, замещенному двумя донорными метоксигруппами (соединение **3b**), меньшие – фторметоксизамещенному **3c** и незамещенному **3a**. Наибольшие длины волн максимумов фотоиндуцированного двухполосного поглощения имеет соединение с ферроценильным заместителем **3d** – 528 нм и 700 нм (рисунки 1 и 2, кр.3), что характерно для хроменов, содержащих ферроценильный заместитель [7].



Рисунок 1 - Электронные спектры поглощения фотоиндуцированных форм соединений **3a** (2), **3b** (1), **3c** (4), **3d** (3) в толуоле



Рисунок 2 - Разностные спектры поглощения фотоиндуцированных форм соединений **За** (2), **3b** (1), **3с** (4), **3d** (3) в толуоле

Введение в гибридную молекулу двух метоксигрупп (соединение **3b**) приводит к появлению фотоиндуцированной полосы поглощения в области 540 нм (рисунок 3, кр.2). Темновое обесцвечивание для всех изученных соединений, как и для соединения **3b**, не приводит к исходным значениям плотности поглощения (рисунок 3, кр.3), что достигается дополнительным облучением растворов видимым светом (рисунок 3, кр.4).

Отсутствие сдвига длины волны максимума люминесценции свидетельствует о том, что открытая форма гибридных соединений не обладает люминесценцией, поэтому при УФ облучении и темновой релаксации интенсивность люминесценции снижается вследствие протекания фотохромной реакции (схема 2). При этом, наблюдается энергии возможно, И индуктивный резонансный перенос фотовозбуждения от люминесцирующего исходного соединения к фотоиндуцированной мероцианиновой форме, способствующий тушению флуоресценции.



Рисунок 3 - Электронные спектры поглощения (1-4) и люминесценции (5-8) соединения **3b** в толуоле на длине волны возбуждения 458нм до облучения (1,5), во время облучения через светофильтры УФС-1 (2,6) и ЖС-16 (4,8), при темновой спонтанной релаксации (3,7)

Изменение интенсивности флуоресценции соединения **3d** при фотомодуляции на длине волны фотовозбуждения 532 нм (рисунок 4, кр.7) незначительна (рисунок 4, кр.4-6) поскольку интенсивность поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы (рисунок 4, кр.1-3) мала.



Рисунок 4 - Спектры поглощения (1-3), возбуждения флуоресценции при измерении на длине волны 532нм (7) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 354нм (4-6) соединения **3d** в толуоле до облучения (1,4), после облучения ультрафиолетом (2,5) и темновой релаксации (кр.3,6)

Кинетические исследования фотохромных превращений этих соединений продемонстрированы на примере фторсодержащего соединения **3c** (рисунок 5). Облучение УФ активированного раствора (рисунок 5, кр. 1) видимым светом (рисунок 5, кр. 4) ускоряет процесс спонтанной темновой релаксации (рисунок 5, кр. 2). Облучение раствора нефильтрованным светом ксеноновой лампы в течение примерно 10 минут приводит к почти полному разложению гибридного соединения (рисунок 5, кр. 3).



Рисунок 5 - Кинетические кривые соединения **3с** в толуоле при облучении на длине волны 545нм: фотоокрашивание раствора при УФ облучении через светофильтр УФС-1 (1), темновая спонтанная релаксация (2), деградация при облучении полным светом ксеноновой лампы (3), фотообесцвечивание при облучении через светофильтр ЖС-16 (4)

Исследование цикличности фотоокрашивания и фотообесцвечивания растворов гибридных соединений показало, что данный класс соединений сохраняет свои фотохромные свойства, хотя и происходит затухание амплитуды фотоокрашивания. Типичная кинетика приведена на рисунке 6 для незамещенного соединения **За** в толуоле.



Рисунок 6 - Кинетическая кривая циклического фотоокрашивания (1) и фотообесцвечивания (2) соединения **За** в толуоле, зарегистрированная на длине волны 515 нм

Проведенные квантово-химические расчеты подтверждают полученные экспериментальные данные.

Таким образом, в результате выполненного исследования синтезировано 4 новых гибридных соединения, содержащих в молекуле бензопирановый и перинафтеновый фрагменты. Показано, что все они проявляют фотохромные превращения, эффективность которых зависит от природы заместителей, а также флуоресцентные свойства исходной хроменовой формы. Фотохромные превращения обуславливают модуляцию флуоресценции, интенсивность которой падает вследствие фотодеградации фотохромных соединений. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания на основе подобных гибридных соединений флуоресцентных фотопереключателей.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (Государственное задание № 007-ГЗ/ЧЗЗ6З/26).

#### Список использованных источников

1. Gemert, V.B. Naphtopyrans (Chromenes). NewYork, PlenumPresss, 1999. –Vol.1. – 111-141 p.

2. Crano J., Flood, T., Knowles, A., Kumar, A., VanGemert, B. Photochromic compounds: Chemistry and application in ophthalmic lenses//Pure and Applied Cemistry. - 1996. –Vol.68. – P.1395-1398.

3. Evans R.A., Hanley, T.L., Skidmore, M.A. The generic enhancement of photohromic dye switching speeds in a rigid polymer matrix//Nature Materials. -2005. –Vol. 4. – P.249-253.

4. Berkovic G., Krongauz, V., Weiss, V. Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches//Cemical Revies. -2000. –Vol.100. - № 5. - P.1741-1753.

5. Delaire J., Nakatani, K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials// Chemical Reviews. –2000. – Vol.100. -№ 5. – P.1817-1845.

6. Hepworth J.D., Heron B.M. Photochromic naphthopyrans. /Functional Dyes. Chapter 3. Elsevier B.V. – 2006. –P. 90.

7. Anguille R., Brun P., Anguille S. New ferrocenyl-naphthopyrans with original photochromic behavior//Heterocyclic Communications. -1998. –Vol.4. - № 1. – P. 63-69.

### ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ, ЗАВИСЯЩИМИ ОТ ДЛИНЫ ВОЛНЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Н.Л. Зайченко, А.И. Шиенок, Л.С. Кольцова, А.В. Любимов, И.А. Матвеева, В.Т. Шашкова, И.Р. Мардалейшвили, П.П. Левин

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия

В настоящее время органические люминесцентные материалы используются повсеместно в связи с прогрессом искусственного освещения, использованием дисплеев и флуоресцентных биомедицинских инструментов [1]. Кроме того, соединения с множественной люминесценцией, зависящей от длины волны возбуждения, могут быть использованы для создания нового поколения так называемых «умных» материалов для молекулярной электроники и защитных технологий. Но, хотя существует несколько подходов к дизайну молекул с множественной люминесценцией, часть из них имеет демонстрационный характер, так как связана с протонированием или депротонированием соединений в растворах, и только ограниченное число соединений демонстрирует свойства также в полимерных матрицах [2]. Поэтому разработка дизайна нового типа соединений с множественной люминесценцией или характеризующихся комбинацией люминесценции И поглощением (окрашиванием), зависящих от длины волны возбуждения И реализующихся в полимерных матрицах, является весьма актуальной задачей и соответствует современному уровню мировых исследований.

#### Экспериментальная часть

Гибридное соединение (1) было синтезировано по методу [3]. Соединения (2)-(5) были получены методом конденсации 4,4'-анизила с соответствующим замещенным 2-гидроксибензальдегидом или 2-гидроксинафтальдегидом и 4,4'оксидианилином в ледяной уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония [4]

Для приготовления растворов исследуемых соединений использовали органические растворители фирмы Acros марки "для спектроскопии". Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре MultiSpec-1501. Люминесцентные измерения выполнены на спектрофлуориметре Perkin Elmer LS 55. Спектры поглощения, кинетику образования и исчезновение продуктов фотолиза регистрировали во временном диапазоне <sup>3</sup> 10 нс на установке наносекундного лазерного фотолиза с регистрацией электронного поглощения [5] Для приготовления образцов. содержащих гибридные соединения, пленочных использовали промышленный гранулированный ПММА марки ЛСО-М со средневзвешенной молекулярной массой  $M_W = 135\ 000$ , промышленный порошкообразный ПВБ марки РЛ и промышленный порошкообразный ПЭВП с  $M_W = 100\ 000$ . Приготовление пленочных образцов осуществлялось введением в 5% раствор ПММА в толуоле расчетных количеств раствора гибридного соединения в том же растворителе с последующим отливанием пленок на горизонтальной стеклянной поверхности. Приготовление пленок ПВБ отличалось использованием растворов полимера и соединения в метаноле. Образцы пленок ПЭ и соединения (2) получены из расплава полимера при температуре 483 К с дальнейшим прессованием пленок толщиной 50 мкм.

Пластины, полученных фотополимеризацией олигомеров, содержали соединения в концентрации 10<sup>-5</sup>–10<sup>-3</sup> моль/л.

При получении пластин были использованы следующие олигомеры:

ФГА – диакрилат оксипропилированного бисфенола А



ОУМ – олигоуретанметакрилат



#### Обсуждение результатов

Для решения поставленной задачи было использовано несколько синтетических подходов. Первый подход – синтез гибридных соединений, объединяющих фотохромный и люминесцирующий фрагменты.



В исследуемом соединении могут протекать фотохимические процессы, представленные на схеме 1, – внутримолекулярный перенос протона в возбужденном состоянии молекулы (ВППВС) в *о*- гидроксиазометиновом фрагменте, ведущий к образованию A<sup>Kt\*</sup>, который испускает люминесценцию при возвращении в исходное состояние A<sup>E</sup>, и раскрытие спиро-связи в закрытой неокрашенной спироциклической форме A<sup>E</sup> с последующим образованием после цис-транс изомеризации окрашенной мероцианиновой формы B<sup>E</sup>.



Оба фотопроцесса протекают в указанном соединении конкурентно, как было показано нами методом наносекундного лазерного фотолиза. [5]

Соединение (1) в метаноле демонстрирует зависимость соотношения указанных фотопродуктов от длины волны возбуждающего света, чего не наблюдается в толуоле.
Нами показано [6], что в толуоле и метаноле оно находится в разных формах - в толуоле в форме  $A^{E}$ , а в растворе метанола в результате смещения равновесия в гидроксиазометиновом фрагменте в сторону  $K_{C}$  (схема 2) исключительно в форме  $A^{Kc}$ .



Схема 2

В экспериментах по лазерному фотолизу (1) в метаноле при возбуждении светом 337 нм наблюдаются два промежуточных продукта с максимумами поглощения при 490 нм ( $A^{Kt}$ ) и 590 нм ( $B^{E}$ ) и константами спада= $2.8 \cdot 10^3 \text{ c}^{-1}$  и 37 с<sup>-1</sup> соответственно. При возбуждении светом 420 и 470 нм наблюдается только один промежуточный продукт  $A^{Kt}$  с теми же спектрально-кинетическими характеристиками, так как в этой спектральной области поглощает азометиновый заместитель и не поглощает хроменовый фрагмент, а между ними нет  $\pi$ -сопряжения в исходном состоянии молекулы. Таким образом, при возбуждении светом 337 нм наблюдаются окрашивание раствора в синий цвет и зеленая люминесценция ( $\lambda^{em}_{max} = 550$  нм), а при возбуждении светом 420 и 470 нм наблюдается только зеленая люминесценция.

Из спектров поглощения соединения (1) в полимерных пленках ПММА и ПВБ видно, что в полимерах фиксируется соотношение енольного и кето- таутомеров, которое характерно для растворителя, используемого при приготовлении пленок. Таким образом, для соединения (1) в ПММА и ПЭ наблюдается преобладание енольной формы, а в ПВБ - кето-формы азометинового фрагмента.

Квантовые выходы люминесценции (1) в толуоле при  $\lambda_{B036} = 390$  нм и метаноле при  $\lambda_{B036} = 470$  нм составляют 0.0011 и 0.0016 соответственно. При переходе к пленкам наблюдается увеличение эффективности люминесценции (ПММА,  $\phi = 0.20$ , ПВБ, ,  $\phi = 0.18$ , при  $\lambda_{B036} = 390$  нм). [7]

При наносекундном лазерном фотолизе светом 337 нм пленок ПММА соединения (1) наблюдается образование тех же короткоживущих продуктов -  $B^E(\lambda max=570 \text{ нм})$  и  $A^{Kt}$  ( $\lambda max = 470 \text{ нм}$ ). Но при переходе от растворов к ПММА резко изменились выходы фотопродуктов и значения констант скоростей их термического спада - наблюдается ускорение спада  $B^E$  и замедление спада  $A^{Kt}$ . Ускорение спада формы  $B^E$  можно объяснить образованием в полимерной матрице короткоживущего изомера открытой формы. В пленках соединения (1) в ПВБ наблюдается такое же преобладание  $A^{Kc}$ , как и в растворе метанола, и сохраняется зависимость соотношения фотопродуктов от длины волны возбуждающего света.

Второй использованный в работе подход – синтез новых гидроксиимидазолов (2)-(5) - соединений, в которых возможен ВППВС, а значит, возможна множественная люминесценция [2].



Имидазолы (2) и (3) в растворе хлористого метилена характеризуются одной синей люминесценцией с максимумами при 460 и 480 нм. в хлористом метилене наблюдаются Две полосы эмиссии - зеленая (490 - 510 нм) и синяя (450 нм) появляются в растворах (4) и (5) при введении нитро-группы. Соотношение между этими полосами зависит от длины волны возбуждения. В этаноле для (4) и (5) наблюдаются три полосы люминесценции с максимумами при 400 нм (фиолетовая,  $\lambda_{возб}$  = 305 нм), 500 нм (зеленая,  $\lambda_{возб}$  = 400 нм) и 550 нм (желто-зеленая,  $\lambda_{возб}$  = 490 нм) в зависимости от длины волны возбуждения (1).

Полоса эмиссии с максимумом при 400 нм относится к люминесценции енольной формы (Е), полоса с максимумом при 500 нм – к люминесценции от кетона (К), образовавшегося в результате ВППВС, полоса с максимумом эмиссии 550 нм принадлежит структуре с системой сопряженных связей и разделением зарядов (Z), которая может стабилизироваться в полярных средах (схема 4).



#### Схема 4

Для соединений (2) и (3) в диапазоне концентраций  $10^{-3}$  - $10^{-5}$  моль/л в пленках ПММА и ПВБ, а также в пластинах, полученных фотоотверждением акриловых композиций, наблюдается одна полоса синей люминесценции с максимумом при 465-470 нм и максимумом возбуждения люминесценции при 330 -340 нм. В случае соединений (4) и (5) в тех же полимерных средах можно получить разный набор полос эмиссии. Так в пленке ПММА, содержащей (4) при концентрации 7 × 10<sup>-5</sup> моль/л наблюдается спектр эмиссии с максимумами около 420 (фиолетовая) и 500 нм (зеленая), как в разбавленном растворе хлористого метилена (рисунок 1).



Рисунок 1 - Спектры люминесценции соединения (4) в растворе хлористого метилена,  $c = 2.5 \times 10^{-6}$  моль/л, Em:  $\lambda_{B036} = 310, 320, 350, 370, 520$  нм (1–5), Ex:  $\lambda_{per} = 450, 500$  нм, 550 нм (6–8);  $c = 5 \times 10^{-5}$ моль/л, Em:  $\lambda_{B036} = 370$  нм (9), Ex:  $\lambda_{per} = 500$  нм (10)

В пластинах, полученных из гидроксилсодержащего олигомера ΦГА и содержащих соединение (5) в концентрации 10<sup>-4</sup>–10<sup>-5</sup> моль/л, сохраняется множественная люминесценция, наблюдавшаяся в спиртовом растворе (5), и существует возможность ее переключения путем изменения длины волны возбуждающего света (рисунок 2).



Рисунок 2 - Спектр люминесценции (5) в образце гидроксилсодержащего полимера пластины ΦГА толщиной 1 мм: [*c*] = 10<sup>-3</sup>моль/л,

Em:  $\lambda_{B036} = 370, 490$  нм (1, 2), Ex:  $\lambda_{per} = 560$  нм (3) и [*c*]=  $10^{-4}$  моль/л, Em:  $\lambda_{B036} = 370, 420, 490$  нм (4–6), Ex:  $\lambda_{per} = 440, 500, 560$  нм (7–9)

В пластине, полученной фотоотверждением уретанового олигомера ОУМ и содержащей соединение (5), тоже наблюдается возможность переключения эмиссии с

максимумом  $\lambda = 500$  нм ( $\lambda_{\text{возб.}} \le 400$  нм) на более слабую с максимумом  $\lambda = 530$  нм ( $\lambda_{\text{возб.}} \ge 400$  нм).

Третий использованный в работе подход – синтез люминесцирующий диады (6) в молекуле которой люминесцирующий гидроксизамещенный 2,4,5– триарилимидазольный фрагмент сочетается с еще одним люминофором - 8 азометином 7-гидроксикумарина, что дает возможность проявления различных комбинаций люминесцентных откликов на световое возбуждение в зависимости от условий возбуждения и среды.



В хлористом метилене при коротковолновом возбуждении (до 340 нм) наблюдается дуальная эмиссия с максимумами при 458 нм (синяя) и 545 нм (зеленая), а при длинноволновом возбуждении в 370 нм наблюдается 1 эмиссия с максимумом при 545 нм (рисунок 3).



Рисунок 3 - Спектры флуоресценции диады (6) при  $\lambda_{B036.} = 330$  (1) и 370 нм (2) и спектры возбуждения флуоресценции при  $\lambda_{per.} = 450$  (3) и 550 нм (4) в хлористом метилене при 293 К

Наблюдаемая для (6) дуальная эмиссия проистекает из-за наличия двух разных флуоресцирующих изомеров, образовавшихся в результате перегруппировки флуорофора. В молекуле (6) возможно протекание двух ВППВС – в имидазольном фрагменте и кумариносалицилидениминовом фрагменте (схема 4).



Обнаружено, что для соединения (6) в ПММА при возбуждении светом 330 нм наблюдается одна эмиссия с максимумом при 545 нм, соответствующая ВППВС в кумариносалицилидениминовом фрагменте. В пленке ПВБ, содержащей соединение (6), при возбуждении светом 330 нм проявляются две люминесценции – с максимумами при 450 и 545 нм (как в EtOH), а при возбуждении светом 450 нм – одна люминесценция с максимумом при 545 нм.

## Выводы

Показана возможность получения полимерных материалов, содержащих органические люминофоры и гибридные соединения, объединяющие фотохромный и люминесценный фрагменты, методами полива пленок из совместных растворов с фотоотверждением полиметилметакрилатом, поливинилбутиралем, а также композиций акрилового ряда. Установлено, что множественная и переключаемая этих соединений наблюдается В полученных люминесценция пленках, ИЗ гидроксилсодержащих полимеров (поливинилбутираля), а также в пластинах, полученных фотоотверждением диакрилата оксипропилированного бисфенола А и олигоуретанметакрилата.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-03-00959) и рамках тем госзаданий 0082-2018-0006, 0082-2014-0015.

### Список использованных источников

1. Krasovitskii B. M. Organic luminescent materials. Wiley-VCH, 1998.

2. Mukherjee S., Thilagar P. Organic white-light emitting materials //Dyes and Pigments.-2014.-v.10.-P.2-27.

3. Шиенок А. И., Ивашина Н. А., Кольцова Л. С., Зайченко Н. Л. Одностадийный синтез новых фотохимически бифункциональных соединений из класса спиропиранов //Изв. АН Сер. хим.- 2008.- №11.- С .2387 – 2389.

4. Любимов А. В., Любимова Г. В., Шиенок А. И. Замещенные тетраарилимидазолы – синтез и люминесцентные свойства //Евразийский Союз Ученых.- 2017.- № 7.- С. 19-21.

5. Левин П. П., Зайчекно Н. Л, Шиенок А. И, Кольцова Л С., Мардалейшвили И.Р., Татиколов А. С. Кинетика фотохимических реакций азометина спиронафтопирана при фотовозбуждении светом с разными длинами волн //Химия высоких энергий.- 2011.-т. 45,.№ 2.- С. 1–5.

6. Мардалейшвили И. Р., Кольцова Л. С., Зайченко Н. Л., Систер В. Г., Шиенок А. И., Левин П. П., Татиколов А. С. Спектрально-люминесцентные свойства гидроксиазометинов индолиновых спиропиранов //Химия высоких энергий.- 2012.т.46.- №3.- С. 205-210.

7. Мардалейшвили И. Р., Кольцова Л. С., Зайченко Н. Л., Шиенок А. И., Левин П. П., Татиколов А. С. Спектрально\_люминесцентные и фотохимические свойства *о*-гидроксиазометинспиропиранов в твердых матрицах //Химия высоких энергий. - 2013.т. 47.- № 5.- С. 331–338. УДК 539.1.044: 535.683

# ПОЛИМЕРНЫЕ ФОТОХРОМНЫЕ КОМПОЗИТЫ И ИХ СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.А. Оптов<sup>1</sup>, М.В. Кудрявцева<sup>1</sup>, А.О. Айт<sup>2</sup>, А.В. Марков<sup>3</sup>, О.В. Венидиктова<sup>2</sup>, А.Л. Иорданский<sup>1</sup>, В.А. Барачевский<sup>2</sup>, А.А. Берлин<sup>1</sup>, О.Ю. Сабсай<sup>1</sup>

 <sup>1</sup>ФГБУН Институт химической физики Российской академии наук, ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия
<sup>2</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Центр фотохимии Российской академии наук, ул. Новаторов, д.7а. к.1, 119421, Москва, Россия
<sup>3</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), пр. Вернадского, д. 86, 119571, Москва, Россия

Полимерные фотохромные композиты (ПФК) на основе фотохромных органических соединений (ФОС) окрашиваются при облучении светом и обесцвечиваются в темноте для изготовления оптических элементов светотехнических приборов, полимерных волокон для одежды и т.п. [1-4].

Данная работа посвящена исследованию возможности получения ПФК методом расплавной технологии и исследованию их спектрально-кинетических характеристик. Процесс получения ПФК с использованием метода механического смешения ФОС в расплаве полимера представляет большой интерес потому, что он позволяет использовать существующее промышленное оборудование.

### Экспериментальная часть

В качестве маркерного фотохромного соединения использовался 1,3,3триметил-6'-нитроспиро[2H-1]бензопиран-2,2'индолин (СП), в котором происходит фотодиссоциация -С-О- связи формы А под действием УФ-излучения и последующая термическая цис-транс-изомеризация с образованием мероцианиновой формы В (схема 1) [1]. Обратное превращение формы В в А осуществляется при облучении видимым светом или спонтанно. Скорость спонтанного обесцвечивания возрастает при повышении температуры. Спиропиран СП синтезирован по методике [5].



Фотоиндуцированные обратимые спектральные изменения в процессе фотохромных превращений этого СП в толуоле представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 - Спектры поглощения СП в толуоле до (1), в состоянии фоторавновесия при УФ облучении через светофильтр УФС-1 (2) и в процессе темновой релаксации (3-9)

Образцы ПФК получали в две стадии. Первая стадия состояла в диффузионном молекулярном допировании ФОС в полимерное связующее, а вторая стадия заключалась в переработке расплава полимерного композита (литьем, экструзией, прессованием). Двухстадийный процесс получения ПФК позволял равномерно распределить ФОС в объеме полимерного связующего и исключить возникновение агрегатов молекул ФОС, снижающих эффективность фотохромных превращений.

Для диффузного внедрения ФОС в полимер использовались несколько способов: из раствора ФОС в поверхностный слой полимерной матрицы при температуре ниже температуры плавления полимера; из порошка ФОС в поверхностный слой полимерной матрицы при температурах ниже температуры плавления полимера; из расплава ФОС в расплав полимера при температурах выше температуры плавления полимера.

В качестве полимерных матриц были использованы образцы промышленных полиолефинов ПЭНП, ПЭВП, ПП и ПК.

Для получения образцов ПФК методом расплавной технологии смесь гранул ПК и СП с заданной концентрацией нагревалась до температуры выше температуры плавления полимерной матрицы в экструзионном оборудовании [6]. Методом горячего формования получали фотохромные пленки заданной толщины и размеров [6].

Спектрально-кинетические исследования фотохромных превращений СП в полимерных матрицах проводили с использованием спектрофотометров Cary 50 bio (Varian) и USB 2000 (Ocean Optics).

Фотохромные и необратимые фотохимические превращения (фотодеградацию) СП исследовали при облучении фильтрованным (через светофильтр УФС-1) и

44

нефильтрованным излучением ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-4 фирмы «Hamamatsu», соответственно.

Эффективность фотоокрашивания образцов ПФК оценивалась соотношением  $\Delta D_B^{\phi om}/D_A$ , т.е. фотоиндуцированным изменением величины оптической плотности в максимуме полосы поглощения мероцианиновой формы **В** СП в видимой области спектра до облучения и в состоянии фоторавновесия к величине оптической плотности в максимуме полосы поглощения исходного соединения **А**, поглощающего активирующее излучение.

## Результаты и их обсуждение

В результате сравнительного спектрального исследования образцов ПФК, полученных с использованием ПК и ПП после пропитки растворами СП в бензоле и 1-метокси-2-пропаноле, показано, что диффузия молекул фотохромного СП из раствора в бензоле (C = 0.2 вес.%) осуществляется более эффективно в случае использования гранул ПП. На рисунке 2 представлены спектры фотоиндуцированного изменения спектра поглощения ПК пленки после контакта с раствором СП в 1-метокси-2-пропаноле в течение 24 часов.



Рисунок 2 - Спектры поглощения ПК пленки, допированной СП из раствора в 1метокси-2-пропаноле в течение 24 часов, до (1) и после УФ облучения через светофильтр УФС-1 (2)

Образцы ПФК с фотохромным соединением СП получали интенсивным перемешиванием ПК гранул (5 г) и порошка СП (0.05 г) в закрытом стеклянном сосуде с различным содержанием СП на поверхности ПК гранул. Затем образцы помещали в сушильный шкаф на 3 часа при температуре 110-115 °C. Пленки толщиной 100 мкм готовили методом горячего прессования при температуре 260 °C. В процессе приготовления образцов происходило диффузионное внедрение и равномерное распределение ФОС в полимерной матрице. Полученные образцы ПФК эффективно

окрашивались под действием УФ света и обесцвечивались в темноте, что показано на рисунке 3 для образца с наименьшей концентрацией СП.

Сравнительное исследование спектрально-кинетических характеристик фотохромных превращений СП в различных полимерных матрицах показало их зависимость от природы полимера (таблица 2).

Диапазон температур при получении ПФК с СП варьировался от 190 до 260°С в зависимости от теплофизических характеристик базовых полимеров.

Из таблицы 1 видно, что все полимеры обеспечивают получение образцов ПФК, проявляющих фотохромные свойства, независимо от температуры плавления полимера и температуры формования вплоть до 260°С. Наибольшая эффективность фотоокрашивания получена для образца ПФК на основе ПП, а наименьшая – для ПК пленки.



Рисунок 3 - Кинетические кривые окрашивания ПФК на основе ПК и СП (С = 0.2 вес.%) при облучении УФ светом через светофильтр УФС-1 (1) и в процессе темнового обесцвечивания (2) при регистрации в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной мероцианиновой формы СП (λ=608 нм)

Таблица 1 - Сравнительные спектрально-кинетические характеристики ПФК с концентрацией ФОС (C = 0.2 вес.%) на основе полимеров различной природы

Полимер	$\lambda_A^{Makc}$ , HM	$\lambda B^{Makc}$ , HM	$\Delta D_B^{\phi om} / D_A$	$ au_{1/2}^{\phi\partial er}, c$
ПЭНП	352	548	0.5	100
ПЭВП	351	549	0.3	115
ПП	346	552	1.7	440
ПК	334	608	0.1	235

Примечание:  $\lambda_A^{Makc}$ ,  $\lambda_B^{Makc}$  – длины волн максимумов полос поглощения исходной и фотоиндуцированной форм ПФК, соответственно;  $D_A$  – величина оптической

плотности в максимуме полосы поглощения исходной формы;  $\Delta D_B^{\phi om}$  – фотоиндуцированное изменение оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы ПФК в состоянии фоторавновесия;  $\tau_{1/2}^{\phi \partial e^2}$  – время изменения величины оптической плотности, измеренной в состоянии фоторавновесия, в 2 раза под действием нефильтрованного излучения.

На рисунке 4 приведены фотоиндуцированные спектральные изменения для образца ПФК на основе ПП и СП.



Рисунок 4 - Спектры поглощения ПП (1) и ПФК на основе ПП со СП (С = 0.2 вес.%) (2-4) до облучения (2), после УФ облучения через светофильтр УФС-1 в состоянии фоторавновесия (3) и последующего облучения видимым светом через светофильтр ЖС-10 (4)

Наибольшей скоростью темновой релаксации окрашенной формы СП характеризуется ПФК на основе ПК, несмотря на жесткость полимерной матрицы. Самая медленная релаксация наблюдается для образца ПФК на основе ПЭВП. Различие кинетических кривых, имеющих многоэкспоненциальный характер, может быть объяснено разницей в свободным молекулярном объеме и пространственной неоднородносью плотности полимерных матриц различной природы [7].

Исследована фотодеградация СП в ПФК под действием нефильтрованного света (таблица 1). Оказалось, что наибольшая устойчивость к необратимым фотопревращениям наблюдается для образца на основе ПП. При воздействии УФ излучения наименьшая фотодеградация обнаружена для образца ПФК на основе ПК (рисунок 5).



Рисунок 5 - Нормированные кинетические кривые фоторазложения СП в ПФК на основе ПЭНП (1), ПЭВП (2), ПП (3), ПК (4) при облучении нефильтрованным светом при регистрации оптической плотности в максимуме полосы поглощения образцов (таблица 1)

Наименьшей устойчивостью к необратимым фотопревращениям под действием как УФ, так и нефильтрованного излучения обладают ПФК на основе ПЭНП и ПЭВП.

С целью исключения гидролитической деструкции ПК в присутствии влаги перед переработкой в расплаве материал сушили в термошкафу при температуре 110°С в течении 2-3 часов. Изотропное распределение ФОС в полимерной матрице обеспечивалось высокими значениями его коэффициентов диффузии в полимере вблизи температуры плавления. Диффузионная подвижность в этом случае возрастала приблизительно на 4 порядка по сравнению с комнатной температурой, т.е. достигала значений порядка 10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с [8]. При 100-микронной толщине образца и указанных оценочных коэффициентах диффузии ФОС время установления равномерной концентрации составляет не более 10 сек, что существенно меньше времени изотермического отжига.

Процесс сушки и длительность переработки ПФК не влияют на эффективность фотоокрашивания образцов. Однако она резко снижается при переходе от ПП к ПК и обусловлена, по-видимому, плотностью упаковки полимерных молекул.

В качестве базовых полимеров использовали ПП и ПК. Время смешения в двухшнековом микроэкструдере в расплаве варьировали от 3 до 10 минут.

Для оценки влияния кислорода, сорбированного в объеме полимерной матрицы на фотостойкость и термостабильность СП готовили образцы ПФК, проводя смешение и равномерное распределение ФОС в полимерной матрице в двухшнековом микроэкструдере при защите зоны загрузки от проникновения кислорода воздуха. При этом незначительно улучшается фотостойкость образцов на основе ПП и ПК только при продувке расплава аргоном в течение 10 мин.

При этом обнаружена необычная зависимость скорости темновой релаксации фотоиндуцированной формы СП в ПФК от продувки аргоном (рисунок 6).

48

Из рисунка 6 видно, что продувка полимерного расплава способствует ускорению темнового обесцвечивания, что, возможно, обусловлено более рыхлой упаковки полимера, образующейся в присутствии аргона, и, следовательно, большим свободным молекулярным объемом по сравнению с ПФК, полученным в присутствии кислорода воздуха.



Рисунок 6 - Нормированные кинетические кривые темновой релаксации фотоиндуцированной формы СП в образцах ПФК на основе ПК (1-4) и ПП (5, 6), полученных в микросмесителе без (2, 4) и при продувке зоны загрузки аргоном в течение 3 мин (1, 5) и 10 мин (3, 6) при регистрации оптической плотности в максимуме полосы поглощения фотоиндуцированной формы СП в видимой области спектра (таблица 1)

### Выводы

В результате выполненного исследования изготовлены образцы ПФК с СП на основе полиолефинов и поликарбоната методом расплавной технологии с приемлемыми фотохромными свойствами. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что по методу расплавной технологии можно получать ПФК с ФОС на базе полимерных термопластов, допускающих переработку в диапазоне температур от 190 до 260°С, при времени смешения и переработки в изделия около 10 мин. Продувка зоны загрузки аргоном незначительно способствует снижению фотодеградации СП в ПФК. Из этого следует вывод, что для получения ПФК с ФОС и изделий из них можно использовать существующее промышленное перерабатывающее оборудование и технологии.

#### Список использованных источников

1. Барачевский В.А. Лашков Г.И. Цехомский В.А. Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977.

2. Feringa B.L., Ed. Molecular Switches. Wiley-VCH Verlag: Berlin, Germany, 2001.

3. Minkin, V. I. Photo-, thermo-, solvo-, and electrochromic spiroheterocyclic compounds// Chem. Rev. C - 2004 - V. 104. - P.2751-2776.

4. Pucci A., Bizzarri R. and Ruggeri G. Polymer composites with smart optical properties. // Soft Matter. – 2011.- V.7. – P.3689-3700. DOI: 10.1039/C0SM01038C.

5. Audic C., Gautron R. Photochromism of indolinospiropyrans. III. Synthesis of labeled compounds.//Bull. Soc. Chim. France. -.1968.- N 5. P.2075-2077.

6. Оптов В.А., Айт А. О., Барачевский В. А., Иорданский А. Л., Глаголев Н. Н., Берлин А. А., Сабсай О. Ю. Заявка на изобретение РФ № RU 2013 123094 A, 2014 // Бюлл. №33. 2014.

7. Such G., Evans R.A., Yee L.H., Davis T.P. Factors influencing photochromism of spiro-compounds within polymeric matrices // J. Macromol. Sci. Part C. - 2003.- V. 43. - N 4.- P. 547–579.

8. Заиков Г. Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984.

# ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ 3,6-ДИТИЕНИЛ-9-ЗАМЕЩЕННЫХ КАРБАЗОЛОВ

К.С. Левченко<sup>1</sup>, К.А. Чудов<sup>1</sup>, Е.А. Шохина<sup>1</sup>, П.А. Чичева<sup>1</sup>, П.С. Шмелин<sup>2</sup>, Е.П. Гребенников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет» проспект Вернадского, д. 78, 119454, Москва, Россия <sup>2</sup>АО «ЦНИТИ «Техномаш», ул. Ивана Франко, д.4, 121108, Москва, Россия

# Введение

Сопряженные (конъюгированные) полимерные соединения (политиофены, полипиролы, производные поли(3,6-)карбазолов и др.) вызывают огромный интерес исследователей в последние десятилетия благодаря их уникальным свойствам. Такие полимеры сочетают в себе свойства электропроводности, свойственной металлам и полупроводниковым материалам, и гибкости, прочности, эластичности, технологичности получения, свойственной традиционным полимерам. Кроме того, для конъюгированных полимеров свойственно явление электрохромизма, обусловленного окислительно-восстановительными процессами. Эти свойства делают их потенциально применимыми для создания «умных» окон, переключаемых зеркал, дисплеев, электролюминесцентных устройств, фотовольтаики и т.д.

Наиболее хорошо известными и применяемыми в электронных устройствах являются политиофены, например PEDOT:PSS. Данные полимеры заняли прочную позицию в области создания гибкой электроники и применяются в качестве прозрачных электродов [1]. Разработка альтернативных электропроводящих полимеров, обладающих большей проводимостью, термической и фотостабильностью и т.п. является весьма актуальной и обуславливает современные тенденции дизайна новых конъюгированных полимеров. В качестве модификаторов политиофенов привлекательны соединения карбазолов. Карбазолы хорошо известны в качестве соединений, обеспечивающих «дырочную» проводимость полимеров в органических солнечных батареях; компонентов электролюминесцентных и электрохромных устройств и др. [2.3].

Введение карбазольных фрагментов в структуру сопряженных полимеров, например, политиофенов, приводит к существенному увеличению термостабильности последних [4]. Создание гибридных молекул на основе тиофенов и карбазолов обеспечивает молекулу способностью к электрохимической окислительной полимеризации с формированием однородных полимерных пленок на поверхности электродов, что является удобным при создании электронных устройств.

В рамках текущей работы были синтезированы как известные [5,6] (4а), так и новые (4b) производные дитиенилкарбазолов.

51

На их основе методом электрохимического окисления на поверхности электрода были получены электрохромные полимерные пленки и изучены их оптические и электрохимические свойства.

### Экспериментальная часть

Синтез исходного 3,6-дитиофен-2-ил-9-(4'-нитрофенил)-карбазола (соединение 4a) был осуществлен согласно схеме, представленной на рисунке 1. На первой стадии исходный карбазол подвергали бромированию с помощью N-бромсукцинимида с выходом 92%. На второй стадии проводили арилирование и алкилирование полученного 3,6-дибромкарбазола 4-фторнитробензолом и метиловым эфиром 4брометилбензойной кислоты в присутствии трет-бутоксида калия. Выход составил 78% и 80% соответственно. На третьей стадии целевой 3,6-(дитиофен-2-ил)-9-(4нитрофенил)-9H-карбазол (4a) или метиловый эфир 4-[1-(3,6-дитиофен-2-ил-карбазол-9-ил)-этил]- бензойной кислоты (4b) были получены реакцией кросс-сочетания производных (3a,b) 3,6-дибром-9H-карбазола и 2-тиенилбороновой кислоты в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*10H<sub>2</sub>O. Продукты были выделены с выходом 87% и 85% соответственно.



Рисунок 1 - Схема синтеза соединений 4a,b. (i)NBS, ДМФА,(ii) Для **3a**: 4-t-BuOK, 4нитрофторбензол, ДМФА; для **4a**: метиловый эфир 4-брометилбензойной кислоты, ДМФА (iii) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\*10H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN, кипячение

Структуры всех полученных соединений и полупродуктов подтверждены методами ЯМР анализа (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup> C) и масс спектроскопией.

Электрохимическая активность полученных соединений была исследована методом циклической вольтамперометрии. Электрохимическую полимеризацию проводили в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом был выбран стеклоуглерод или ITO. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод, в качестве противоэлектрода - платиновый электрод. Полимеризацию полученных мономеров осуществляли в 0,1М растворе перхлората лития в ацетонитриле методом циклирования со скоростью 100 мВ/с. Концентрация мономеров составляла 0.1

ммоль/л. Полимерные пленки получали электрохимической полимеризацией на поверхности ITO электрода [7].

Результаты исследования электрохимической активности полученных соединений представлены на рисунках 2 и 3. Было обнаружено, что при циклировании 0-1400 изменении напряжения В диапазоне мB) (циклическом на вольтамперометрической кривой наблюдается при каждом новом цикле рост значений «отпускании» потенциала наблюдается отрицательный тока. При ток, ЧТО рост электропроводящей пленки и протекании окислительноподтверждает восстановительных процессов на ней. В результате эксперимента были получены электропроводящие пленки на основе соединений 4а и 4b. Рост пленок соединения 4b (рисунок 3) происходит лучше при более низких потенциалах (от 200 мВ), чем для соединения 4а (рисунок 4) (от 400 мВ). Данный факт можно объяснить стабилизирующим акцепторным эффектом 4-нитрофенильного заместителя в положение 9 карбазола, затрудняющего окисление более электронодефицитного 3,6дитиофен-2-ил карбазола. Для соединения 4b наблюдалось образование более однородной и прочной пленки по отношению к механическому воздействию.



Рисунок 2 – Циклическая развертка соединения **4a** в растворе 0,1М перхлората лития в ацетонитриле со скоростью сканирования 100мВ/с. Рабочий электрод ITO (S=0,3см<sup>2</sup>), Рt- противоэлектрод, Ag/Ag<sup>+</sup>- электрод сравнения



Рисунок 3 – Циклическая развертка соединения 4-[1-(3,6-Ди-тиофен-2-ил-карбазол-9ил)-этил]-бензойной кислоты метилового эфира (1,5 мМ) в растворе 0,1М перхлората лития в ацетонитриле со скоростью сканирования 100мВ/с. Рабочий электрод ITO (S=0,3см<sup>2</sup>), Рt- противоэлектрод, Ag/Ag<sup>+</sup>- электрод сравнения

В соединении 4b акцепторный фрагмент на основе эфира бензойной кислоты отделен от карбазольной системы метиленовым фрагментом, который нарушает их сопряжение (перенос электронной плотности). Потенциостатический рост пленки при 2,2 В в течение 1 мин, обусловленный электрохимической полимеризацией, дает однородный равномерно окрашенный слой сине-серого цвета. Смена полярностей электродов приводит к быстрому (менее 1с) обесцвечиванию с образованием бледножелтого цвета, как показано на рисунке 4. Следует отметить, что окисленный и стабильны восстановленный полимер сохраняют свою окраску без И поддерживающего напряжения. Проводимость поверхности тонкого слоя (<0,1мкм) сопоставима с проводимостью самого ITO. При более толстых пленках наблюдается снижение проводимости. Четкую линейную зависимость проводимости от толщины пленки (функции времени электрополимеризации) установить не удалось. Очевидно, это обусловлено неоднородностью проводимости самого ІТО и неравномерностью роста пленок. При электрополимеризации в течение 3 мин проводимость поверхности падает примерно в 2-4 раза (с 70 Ом/см до 180-310 Ом/см).





а) окисленное; б) восстановленное

Рисунок 4 – Два состояния полимерной пленки соединения Б

Также исследовались оптические свойства полученных полимерных пленок на основе соединений **4a** и **4b**. Спектры поглощения полученных соединений в зависимости от приложенного напряжения представлены на рисунках 5 и 6.

При приложении напряжения в диапазоне 0-2 В у соединений **4a** и **4b** наблюдаются похожие изменения в УФ и видимой части спектра. Оптическая плотность в диапазоне от 350 нм до 450 нм с максимумом при ~400 нм падает практически в два раза, а в области 475-750 нм наблюдается существенный рост оптической плотности, соединения становятся непрозрачными в этом диапазоне.



Рисунок 5 – Спектр поглощения в зависимости от приложенного напряжения соединения **4a** 



Рисунок 6 – Спектр поглощения в зависимости от приложенного напряжения соединения **4b** 

Полимерные пленки на основе **4b** оказались более прозрачными в восстановленном состоянии по сравнению с **4a**, ярко-желтая окраска которого, вероятно, обусловлена наличием хромофорной нитро группы.

### Выводы

Таким образом, в результате выполнения данной работы были синтезированы два соединения, относящихся к классу дитиенилкарбазолов, а именно, 9 – (4 – нитрофенил) – 3,6 – дитиофен – 3 – ил – 9Н – карбазол и ранее не описанный метиловый эфир 4-[1-(3,6-дитиофен-2-ил-карбазол-9-ил)-этил] бензойной кислоты, для использования их в качестве мономеров для получения электропроводящих полимерных пленок. На основе синтезированных соединений были получены электропроводящие пленки, изучены их оптические и электрохимические свойства, выявлено влияние акцепторной группы в 9 – положении карбазола на способность к полимеризации всей карбазольной системы. Полимер на основе **4b** оказался более стабильным в сравнении с **4a** при циклировании в одинаковых условиях.

Таким образом, была показана возможность получения электропроводящих пленок синтезированных соединений с помощью метода электрохимического осаждения. Результаты работы могут быть использованы для создания «умных» окон, переключаемых зеркал и дисплеев.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) в рамках проекта № 18-33-01253.

# Список используемых источников

1. Desalegn Alemu, abc Hung-Yu Wei, d Kuo-Chuan Hod and Chih-Wei ChuEnergy Environ. Sci., 2012, 5, – P. 9662-9671.

2. Ozlem Usluer, Serafettin Demic, Daniel A. M. Egbe, Eckhard Birckner, Cem Tozlu, Almantas Pivrikas, Alberto Montaigne Ramil, Niyazi Serdar Sariciftci. Adv. Funct. Mater. 2010, 20, – P. 4152–4161.

3. Joanna Cabaj,Krzysztof Idzik, Jadwiga Sołoduchoa, Chyla. Tetrahedron 62 (2006). - P. 758–764.

4. Vinich Promaraka, Somsak Ruchirawat. Tetrahedron 63 (2007). – P. 1602–1609.

5. Bin Hu Effects on the electrochemical and electrochromic properties of 3,6 linked polycarbazole derivative by the introduction of different acceptor groups and copolymerization // Organic Electronics  $-2013 - N_{2}14 - P$ . 1521–1530;

6. Isabelle Le´vesque Synthesis and Thermoelectric Properties of Polycarbazole, Polyindolocarbazole, and Polydiindolocarbazole Derivatives // Chem. Mater. – 2007 - № 19 – P. 2128-2138;

7. Fatma Baycan Koyuncu A new multi-electrochromic 2,7 linked polycarbazole derivative: Effect of the nitro subunit // Organic Electronics – 2011 - №12 - P. 1701–1710.

# НОВЫЕ ТЕРМОСТОЙКИЕ МАТЕРИАЛЫ С НИЗКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЦИКЛОБУТЕНА

К.С. Левченко<sup>1</sup>, К.А. Чудов<sup>1</sup>, Н.О. Порошин<sup>1</sup>, П.С. Шмелин<sup>2</sup>, В.П. Зубов<sup>1</sup>, Е.П. Гребенников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», пр-кт Вернадского, д. 78, 119454, Москва, Российская Федерация <sup>2</sup>Акционерное общество «ЦНИТИ «Техномаш», ул. Ивана Франко, д.4, 121108, Москва, Российская Федерация

# Введение

Высокий интерес к материалам на основе бензоциклобутена (БЦБ) обусловлен комплексом уникальных физико-химических свойств: низкой диэлектрической постоянной (2,65), высоким напряжением пробоя (5,3 MB/см), высокой термической стабильностью (потеря веса < 1,7 %/ч при t=350°C), низким поглощением влаги, в сочетании с хорошими механическими свойствами (предел прочности, модуль упругости, относительное удлинение при разрыве).

Новые фото- и термоотверждаемые материалы на основе производных бензоциклобутена в электронике и микроэлектронике могут играть исключительно важную роль для создания изоляционных структур в кремниевых, арсенид-галлиевых и керамических устройствах, в том числе СВЧ диапазона, изоляции мезоструктур с низкотемпературным (не более 300°С-400°С) нанесением, изоляции лазерных структур в квантовых каскадных лазерах, изоляционных слоев в многофункциональных высокоплотных электронных модулях, созданных по технологии 3D-микросистем, полимерных изоляторов для оптронов (в т.ч. с возможностью фотоотверждения), изоляторов в устройствах микромоторов и микрогенераторов, многослойных обеспечивающих волноводных структур, сопряжение с оптоэлектронным интерфейсом для оптических входов-выходов «системы на кристалле», покрытий высокочастотных печатных плат для телекоммуникаций, фоторезистов лля плазмохимического и ионного травления.

### Экспериментальная часть

В рамках работы было рассмотрено два принципиально разных способа получения бензоциклобутена. Выбор данных способов был обусловлен адаптацией процесса получения под различные технологические требования к оснащению производственной лаборатории. Первый способ основан на многостадийном лабораторном синтезе из дешевого сырья, такого как нитротолуол, параформ, феноксид натрия, ДМСО и т.д. и дает возможность получать труднодоступный лимитирующий прекурсор, 2-бромфенэтилбромид, дающий в условиях литирования целевой бензоциклобутен с высокими выходами. Данный способ не требует наличия

58

серьезного технологического оснащения лаборатории и может быть применим при необходимости наработки небольших количеств целевого бензоциклобутена.

Первый способ основан на многостадийном лабораторном синтезе из дешевого сырья без использования пиролиза. Схема синтеза представлена на рисунке 1.



Рисунок 1 - Схема синтеза бензоциклобутена по методике 1

Второй способ заключается в пиролизе производных о-ксилола, таких как 2метилбензолсульфонат и 2-хлорметилтолуол. Данный способ является более технологичным и требует наличия вакуумного или глубоковакуумного оборудования. Пиролиз 2-хлорметилтолуола известен в литературе и имеет несколько недостатков. Во-первых, в результате реакции происходит выделение легколетучего хлороводорода, который требует наличия специальных фильтрующих систем, что усложняет технологическую схему и затрудняет контроль над вакуумным оборудованием. Неэффективное улавливание хлороводорода, например, как описано в патенте [1], приводит к выведению из строя вакуумного оборудования. Температуры проведения процесса 675-800°С. В этих условиях конверсия продукта составляет от 30 до 70%. Для метансульфонового производного характерно выделение в качестве побочного продукта метансульфоновой кислоты, которая улавливается низкотемпературными ловушками намного более эффективно в силу своих специфических физических свойств (T<sub>пл</sub>=20°С, T<sub>кип</sub>=167°С/10 мм.рт.ст.). Поскольку метансульфоновая группа является более эффективной уходящей группой в сравнении с хлором, процесс протекает эффективно при более низких температурах (от 400 °C). Схема синтеза представлена на рисунке 2.

В результате выполнения работы были разработаны и созданы экспериментальные установки для получения бензоциклобутена пиролитическим разложением 2-хлорметилтолуола с вертикальным и горизонтальным исполнением.



Рисунок 2 - Схема синтеза бензоциклобутена из различных исходных реагентов

Основными проблемами, с которыми пришлось столкнуться, были осмоление продуктов в приемной колбе и на поверхности пиролитической зоны, а также присутствие большого количества продуктов димеризации и полимеризации, и летучих компонентов с близкой к целевому продукту температурой кипения. Для решения этих проблем была проведена модификация разработанных пиролитических установок, направленная на оптимизацию процесса синтеза бензоциклобутена, и отработаны параметры получения бензоциклобутена, такие как давление, скорость подачи реагентов, присутствие/отсутствие инертного газа, использование перегретого водяного пара в качестве разбавителя системы, предотвращающего полимеризацию, углы наклона пиролитической зоны, температуры, системы охлаждения и их влияние на состав пиролитических смесей и выходы целевых продуктов.

Повышение скорости подачи исходного 2-хлорметилтолуола и повышение температуры нагрева перегонной колбы приводили к значительному повышению давления в системе (>30 мм.рт.ст.), однако к существенным улучшениям выхода продукта это не приводило. Исходный реагент и продукты пиролиза задерживались в пиролитической трубке слишком долго и подвергались дальнейшей термодеструкции. Частично решением данной проблемы оказалось изменение угла наклона пиролитической колонки и существенное разбавление системы аргоном. Изменение температуры обогреваемой зоны выше 400-450°С приводило к протеканию процесса пиролиза, при этом в случае пиролиза 2-хлорметилтолуола в продуктах пиролиза содержалось существенное количество исходного 2-хлорметилтолуола (до 80%). Дальнейшее повышение температуры (600-700°С) снижало содержание исходного реагента до 30%, но способствовало увеличению продуктов осмоления и обугливания. Увеличение скорости продувки аргоном и снижение температуры пиролиза способствовало уменьшению конверсии.

Использование вакуумного масляного насоса дало возможность существенно увеличить скорость подачи исходного сырья без влияния на давление в системе и поддержания его от 0,05 до 0,2 мм.рт.ст. (в зависимости от скорости подачи). Использование глубоковакуумного режима способствует уменьшению осмоления продуктов пиролиза и накапливанию в пиролитической зоне и за ней продуктов обугливания, а также уменьшает зависимость хода процесса от угла наклона пиролитической колонки.

60

# Направления применения материалов на основе бензоциклобутена

Большинство полимеров на основе бензоциклобутена используются в качестве изолирующих диэлектрических слоев [2-4]. Совокупные характеристики этих материалов делают их незаменимыми в качестве изолирующих термостабильных материалов с низкой диэлектрической постоянной, приемлемыми механическими свойствами, необходимой гидрофобностью и др. в военной, космической и авиационной отраслях, где требуются высокая надежность и долговечность используемых оптических и электронных элементов. Способность к селективному нанесению и формированию покрытий с высоким разрешением (до нескольких микрон) делает материалы на основе бензоциклобутена более привлекательными по сравнению с традиционным диоксидом кремния.

Описано [5] применение материалов на основе БЦБ для изготовления датчика по технологии MEMS-on-CMOS, применимого в робототехнике. БЦБ является в данном случае одновременно и диэлектриком, и адгезивом. Возможным направлением применения производных бензоциклобутена в светоизлучающих устройствах является формирование материала с дырочной проводимостью на основе сложных производных бифенила с добавлением до 10% молекул винилзамещенного бензоциклобутена [6]. Молекулы БЦБ при полимеризации сшивают полимерные цепочки бифенила в единую пространственную сетку, формируя нерастворимый устойчивый материал с гладкой поверхностью. Разработанный лабораторный прототип органического светодиода с применением такого слоя продемонстрировал высокие технические характеристики – значение КПД 10,4% и яркость 350 Кд/м<sup>2</sup>. Использование БЦБ в OLED-устройствах также продемонстрировано в работах [7,8]. Способность к контролируемому термическому раскрытию циклобутенового кольца позволяет использовать процедуру послойного нанесения органических функциональных слоев стандартными методами (например, центрифугированием) с последующей термоинициируемой сшивкой образовавшихся многослойных структур. При этом каждый новый слой ковалентно связан с предыдущим, что обеспечивает более плотный контакт функциональных слоев и исключает возможность отслаивания в процессе эксплуатации.

Проводятся масштабные прикладные исследования применения бензоциклобутена при создании светоизлучающих диодов на основе нитрида галлия. Основной задачей бензоциклобутена в многослойных структурах светодиодов является формирование промежуточного слоя с градиентным показателем преломления для уменьшения полного внутреннего отражения в светоизлучающих слоях на основе нитрида галлия [9-11]. За счет этого увеличивается эффективность создаваемого устройства в среднем на 20-25%.

В ряде работ рассматривается возможность использования материалов на основе БЦБ при создании оптических волноводных структур. Наряду с хорошими механическими свойствами, термостабильностью и т.д., материалы на основе бензоциклобутена обладают высокой оптической прозрачностью. В ряде работ [12-15] отмечается, что оптические потери на длине волны 1300 нм для используемого DVS-BSB составляют 0,04-0,81дБ/см или 0.86 дБ/см на 1,55 мкм. С помощью

61

фотолитографии были также изготовлены одномодовые волноводы на основе БЦБ со средними потерями при распространении 2 дБ/см [16].

В работе [17] материал на основе бензоциклобутена использовался для интеграции резонатора Фабри-Перо с волноводным фотодетектором на кремниевой подложке. Устройство может быть легко интегрировано с другими фотоэлектрическими устройствами и имеет большой потенциал для технологий, основанных на волновом мультиплексировании.

Одной из наиболее обширных и перспективных областей применения материалов на основе БЦБ является создание высокоплотных электронных модулей, где эти материалы могут применяться и в качестве диэлектриков, и адгезивов и т.д [18-20].

Также материалы на основе бензоциклобутена зачастую используются в качестве адгезивов и связывающих слоев между материалами разной природы в различных электронных устройствах. Преимущества полимеров на основе БЦБ заключаются в следующем: низкая температуры склеивания, сниженные требования к чистоте поверхности пластины, совместимость материала со стандартными методами обработки пластин CMOS, возможность использования любого типа подложек [21]. В работах [22-24] бензоциклобутен использовался в качестве адгезива в составе фотонных кристаллов на основе ниобата лития на кремниевой подложке, в работах [25,26] – в качестве полимерного связующего для упаковки трехмерных микрокомпонентов для микроэлектромеханических систем (МЭМС). В работе [27] полимер на основе БЦБ был использован в качестве буферного слоя для облегчения осаждения диэлектрика на графен. Продемонстрировано, что использование БЦБ помогает сохранять свойства графена и может в значительной степени влиять на графеновую электронику. В работе [28] бензоциклобутен использовали в качестве связующего компонента для интеграции фотоприемника на микросхему по технологии КНИ (кремний на изоляторе). При помещении фотоприемника на решетчатый соединитель со слоем БЦБ эффективность поглощения активного слоя InGaAs фотоприемника увеличивалась из-за эффектов отражения слоев БЦБ и двуокиси кремния.

Материалы на основе БЦБ применяются в составе солнечных батарей. В работе [29] упоминается о материале на основе бензоциклобутена, конъюгированном с фуллеренами, использующемся для создания функциональных акцепторных слоев солнечных ячеек. Также материалы на основе бензоциклобутена используются в качестве диэлектриков при создании полосовых фильтров [30,31], детекторов терагерцового излучения [32]. Внедрение фрагмента бензоциклобутена в структуру полиамидов, выпускаемых под маркой Kevlar®, способствует улучшению механических свойств (увеличению прочности, модуля упругости и т.д.) [33]. Введение производного бензоциклобутена в структуру полиэтилентерефталата может влиять на температуру стеклования, деградации, адгезию и т.д.

### Выводы

Авторами статьи разработано 2 методики синтеза бензоциклобутена. Разработанные методики позволяют получать бензоциклобутен из дешевых компонентов, что впоследствии позволит значительно удешевить производство композиционных составов на основе бензоциклобутена.

Анализ применения материалов на основе бензоциклобутена показал, что потенциал использования бензоциклобутена практически неограничен: использование материалов на его основе в качестве диэлектрических изолирующих слоев, функциональных материалов OLED устройств, материалов оптических волноводов, в качестве полимерных материалов для имплантов с высокой биосовместимостью и химической стойкостью и т.д. Внедрение фрагментов бензоциклобутена в полимерные цепи полимеров, уже широко используемых в различных промышленных производствах, может существенно улучшить свойства конечного материала.

Учитывая, что технологические характеристики полимерных изоляционных композиционных материалах на основе производных бензоциклобутена значительно превосходят характеристики имеющихся аналогов, необходимость в них в ближайшее время будет увеличиваться в связи с необходимостью создания новых устройств микроэлектроники с улучшенными функциональными характеристиками, без чего невозможно увеличение доли России на мировом рынке электроники и фотоники.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках Соглашения 14.577.21.0273 от 26.09.2017. Уникальный идентификатор RFMEF157717X0273.

# Список используемых источников

1. Larry S. Corley. PROCESS FOR THE PREPARATION OF CYC LOBUTENOARENES // Патент США №5003123 – 1991.

2. H. Arbess, F.Baccar, L. Theolier, S. Azzopardi, E. Woirgard Mechanical stress investigation after technological process in Deep Trench Termination DT2 using BenzoCycloButene as dielectric material // Microelectronics Reliability – 2015 - № 55(9–10) – C. 2017-2021.

3. S. Ruzgar, M. Caglar Use of bilayer gate insulator to increase the electrical performance of pentacene based transistor // Synthetic Metals – 2017 - №232 – C. 46-51.

4. B.W. D'Andrade, A.Z. Kattamis, P.F. Murphy // Handbook of Flexible Organic Electronics – 2015- C.315-341.

5. M. Makihata, S. Tanaka, M. Muroyama, S. Matsuzaki, H. Yamada, T. Nakayama, U. Yamaguchi, K. Mima, Y. Nonomura, M. Fujiyoshi, M. Esashi Integration and packaging technology of MEMS-on-CMOS capacitive tactile sensor for robot application using thick BCB isolation layer and backside-grooved electrical connection // Sensors and Actuators A: Physical – 2012 - N 188 – C.103-110.

6. B.W. Ma, F. Lauterwasser, L. Deng, C.S. Zonte, B.J. Kim, J.M. Frechet, // J. Chemistry of Materials  $-2007 - N_{2}19 - C.4827-4832$ .

7. H.-J. Lee, J.-K. Jeong, S.Y., G. Mo // Патент США №8598781 – 2013.

8. C.A. Zuniga, J. Abdallah, W. Haske, Y. Zhang, I. Coropceanu, S. Barlow, B. Kippelen, S.R. Marder // Adv. Mater. – 2013 - №25 – C.1739–1744.

9. B.-J. Kim, J. Bang, S.H. Kim, J. Kim // J. Electrochem. Soc. – 2010 №157(4) – C.449-451.

10. B.-J. Kim, J. Bang, S.H. Kim, J. Kim // IEEE Photonics Technology Letters – 2009 - №21(11) – C.700–702.

11. T. Kim, Y.H. Jung, J. Song, D. Kim, Y. Li, H. Kim, I. Song, J.J. Wierer, H.A. Pao, Y. Huang, J.A. Rogers // Small. – 2012 - №.8(11) – C.1643–1649.

12. C.F. Kane, R.R. Krchnavek // IEEE Photonics Technology Letters – 1995 - №7(5) – C.535-537.

13. C.F. Kane, R.R. Krchnavek // IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology-Part B – 1995 -  $N_{2}18(3)$  – C.565-571.

14. C.W. Hsu, H.L. Chen, W.C. Chao, W.S. Wang // Microw. Opt. Technol. Lett. – 2004 - №42(3) – C.208–210.

15. W.S. Sul, S.D. Kim, S.D. Lee, T.S. Kang, D. An, Y.H. Chun, I.S. Hwang, J.K. Rhee, K.H. Ryu // J. Korean Phys. Soc. – 2003 – №43(6) – C.1076–1080.

16. L. Cao, A.-S. Grimault-Jacquin, N. Zerounian, F. Aniel Design and VNAmeasurement of coplanar waveguide (CPW) on benzocyclobutene (BCB) at THz frequencies // Infrared Physics & Technology –  $2014 - N_{2}63 - C.157-164$ .

17. F. Hu, Y. Huang, X. Ren, X. Duan, X. Zhang, X. Fan, W. Wang, Y. Shang, S. Cai Hybrid integration of Fabry–Perot cavity with waveguide photodetector on silicon substrate // Optics & Laser Technology  $-2013 - N_{2}48 - C.389-393$ .

18. C. Chen, D. Zhang, Z. Xu, A. Beece, R. Patti, Z. Tan, Z. Wang, L. Liu, J.-Q. Lu A novel chip-to-wafer (C2W) three-dimensional (3D) integration approach using a template for precise alignment // Microelectronic Engineering  $-2012 - N_{\odot}92 - C.15-18$ .

19. Q. Chen, C. Huang, Z. Wang Benzocyclobutene polymer filling of high aspectratio annular trenches for fabrication of Through-Silicon-Vias (TSVs) // Microelectronics Reliability – 2012 -  $N_{252}(11)$  – C.2670-2676.

20. W. Wang, Y. Yan, Y. Ding, S. Wang, W. Wang, Y. Sun, Q. Chen Electrical characteristics of a novel interposer technique using ultra-low-resistivity silicon-pillars with polymer insulation as TSVs // Microelectronic Engineering – 2015 - №137 – C.146-152.

21. J.-C. Liou Investigations of adhesion between waveguide and InP-laser with finger structure bonding // Computational Materials Science -2016 - №122 – C.30-37.

22. S.-M. Zhang, L.-T. Cai, Y.-P. Jiang, Y. Jiao High extinction ratio bandgap of photonic crystals in LNOI wafer // Optical Materials – 2017 - №64 – C.203-207.

23. H. Han, L. Cai, H. Hu Optical and structural properties of single-crystal lithium niobate thin film // Optical Materials –  $2015 - N_{2}42 - C$ . 47-51.

24. P.O. Weigel, S. Mookherjea Reducing the thermal stress in a heterogeneous material stack for large-area hybrid optical silicon-lithium niobate waveguide microchips // Optical Materials -2013 -  $N_{2}66 - C.605-610$ .

25. C. Cuminatto, M. Braccini, G. Schelcher, G. Parry, F. Parrain Mechanical resistance of patterned BCB bonded joints for MEMS packaging // Microelectronic Engineering -2013 - №111 – C.39-44.

26. Z. Song, D. Wu, H. Zhu, L. Liu, Z. Wang Void-formation in uncured and partiallycured BCB bonding adhesive on patterned surfaces // Microelectronic Engineering - 2015 -  $N_{2}137 - C.164-168$ .

27. Z. Jin, P. Ma, S. Wang, S. Peng, D. Zhang, J. Shi, J. Niu, Hydroxyl-free buffered dielectric for graphene field-effect transistors // Carbon – 2015 - №86 – C.264-271.

28. H. Li, B. Cui, Y. Liu, H. Liu, Z. Zhang, C. Zhang, C. Tang, E. Li Investigation of the chip to photodetector coupler with subwavelength grating on SOI // Optics & Laser Technology  $-2016 - N_{2}76 - C.79-84$ .

29. J.-L. Wang, X.-Q. Chen, X. Yao, S.-C. Wu, L.-N. Liu, W.-J. Xiao, H. Wang, J. Li, Z. Lu, W.-S. Li An acrylated fullerene derivative for efficient and thermally stable polymer solar cells // Tetrahedron Letters –  $2017 - N_{2}58(28) - C.2695-2699$ .

30. I.-J. Hyeon, W.-Y. Park, S. Lim, C.-W. Baek, Ku-band bandpass filters using novel micromachined substrate integrated waveguide structure with embedded silicon vias in benzocyclobutene dielectrics // Sensors and Actuators A: Physical – 2012 - №188 – C.463.

31. T. Ao, X. Xu, Y. Gu, Z. Chen, Y. Jiang, X. Li, Y. Lian, F. Wang, Q. He, Z. Chen, J. Zhou Terahertz band-pass filters based on fishnet metamaterials fabricated on free-standing SiNx membrane // Optics Communications  $-2017 - N_{2}405 - C.22-28$ .

32. H. Yamada, T. Hayasaka, A. Saito, S. Ohshima, K. Nakajima Single-slot-dipole coupled YBCO Josephson junctions for terahertz wave detectors // Physics Procedia – 2013 -  $N_{2}45 - C.217-220$ .

33. L.-S. Tan, N. Venkatasubramaian // Патент США №5514769 – 1996.

# ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКИХ, ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Щегольков<sup>1</sup>, К.А. Чудов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», ул. Советская, д. 106, 392000, Тамбов, Россия <sup>2</sup>Акционерное общество «ЦНИТИ «Техномаш», ул. Ивана Франко, д. 4, 121108, Москва, Россия

Оптические электрохромные эффекты в соединениях различных переходных металлов таких, как Ti, Mn, Fe, Ni, Mo, W, Ir и др. изучаются в течение долгого времени. Примером является соединение триоксида вольфрама WO<sub>3</sub>, который занимает особое место в электрохромизме, потому как широко изучен и доступен [1,2]. Кристаллы триоксида вольфрама имеют атомные конфигурации представлены на рисунке 1, которые основаны на WO<sub>6</sub> октаэдров [1].



Рисунок 1 – Кристаллическая решетка WO<sub>3</sub> (CrystalMaker)

Главными задачами при создании электрохромных пленок на основе триоксида вольфрама WO<sub>3</sub>, а также и других соединений переходных металлов является повышение качества работы и срока службы электрохромных устройств на их основе. Электрохромные устройства (ЭУ) – устройства способные изменять свои оптические свойства под действием внешнего электрического поля [3,4]. В последнее время наблюдается небывалый рост интереса к ЭУ, связанный в первую очередь с синтезом наноструктурированных углеродных материалов, способных существенно повысить свойства тонких пленок. В этой связи данные задачи по улучшению характеристик электрохромных пленок частично или полностью решаются путем модификации покрытия [4-7] триоксида вольфрама WO3 графеновыми материалами, в частности, оксидом графена (ОГ) и восстановленным оксидом графена (ВОГ). Существует ряд методов (физические, химические И электрохимические) для нанесения тонкопленочных электрохромных покрытий (таблица 1).

(1	минеральное стекло) и гиоких (РЕТ) подложках							
	Методы							
Физические		Химические	Электрохимические					
		Химическое осаждение из						
	Вакуумное осаждение	паровой фазы (CVD)						
	(PVD)	Реакция разложения						
Выпаривание		Термическое окисление	Электроосаждение					
Магнетронное напыление		Спрей пиролиз	Анодирование					
	Ионно-лучевое испарение	Ультразвуковой спрей						
	Импульсный лазер	пиролиз						

Таблица 1 – Методы получения тонких пленок электрохромных оксидов на твердых (минеральное стекло) и гибких (РЕТ) подложках

На основе анализа существующих подходов был выбран метод спрей пиролиза, обладающий рядом преимуществ: невысокая стоимость покрытия на единицу площади, не требует сложных технических и технологических решений. Также следует отметить, что, благодаря данному методу, на поверхности подложки возможно получение восстановленного оксида графена с заданными характеристиками за счет создания необходимых условий, то есть пиролиза в инертной атмосфере.

Золь-гель

Подготовка раствора на основе наноструктурированного оксида металла WO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich Ltd., Германия) с добавлением ОГ (Danubia NanoTech, Словакия) была одной из основных задач исследования, так как ОГ является химически инертным материалом, следовательно, от его распределения в растворе в целом зависит качество пленки. В работе были получены электрохромные составы на водной основе с добавлением ОГ 2,5 – 7,5 % от общей массы электрохромного раствора  $WO_3 \cdot H_2O/O\Gamma$ . максимально равномерного распределения ОГ Для раствор обрабатывался ультразвуком в течение 10-15 мин. Полученные составы WO3/OГ обрабатывались в ультразвуковой ванне и под действием ультразвуковой установки (UP200S) в течение 5 мин. После чего полученные составы отстаивались до полного остывания. После чего подготавливали специальную электродную подложку на основе ІТО-стекла. Подложку нарезали специальным механическим приспособлением с целью не повредить электропроводящий слой на основе оксида индия-олова (ITO). Полученные образцы площадью 0,7 x 2 см<sup>2</sup> помещали в ацетон и несколько раз обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 5 минут. Далее образцы помещались в изопропиловый спирт ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH) до полной обработки поверхности ITO-стекла.

После электрохромный состав наносился на поверхность электрода ITO с помощью механического напыления, в процессе нанесения состава электрод подвергался температурному воздействию равному ~110÷120 °C. Для этого ITO-стекло закрепляли на специальной подставке до полной фиксации образца. Процесс распыления электрохромного состава происходил с помощью специальной спреймашины (рисунок – 3) на ITO-подложку, при этом состав равномерно распределяли на поверхности.



1 – нагревательный элемент, 2 – подставка, 3 – ITO-стекло, 4 – форсунка, 5 – емкость для смеси, 6 – электрохромный состав

Рисунок 3 – Установка для напыления электрохромного состава

Далее готовые образцы помещались в сушильный шкаф для окончательного закаливания при температуре 250 °С и образования ВОГ на поверхности электрода ITO. Различное процентное содержание ОГ в электрохромном составе было мотивировано изучением его влияния на электропроводные и оптические свойства пленки WO<sub>3</sub>/OГ на поверхности ITO электрода при соотношении WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/OГ (100:0; 75:25; 50:50; 25:75). На рисунке 4 представлены готовые образцы модифицированных электрохромных составов.



Рисунок 4 – Готовые образцы с модифицированным электрохромным составом WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O:GO (100:0; 75:25; 50:50; 25:75)

Увеличение содержания ОГ в растворе улучшает электропроводные свойства и в некоторой степени повышает механическую прочность пленки, но ухудшает оптические характеристики, так как ОГ не обладает высокими оптическими показателями. Однако при расчете оптимального соотношения WO<sub>3</sub>· H<sub>2</sub>O/OГ возможно повышение эффективности работы электрохромной пленки WO<sub>3</sub>/BOГ без явного изменения оптической составляющей. В процессе получения электрохромного состава были рассчитаны оптимальные объемные соотношения WO<sub>3</sub>/ГО на водной основе. Расчетные данные электрохромного состава приведены в таблице 2.

MeO <sub>x</sub>	Осно- вание	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Толщина электо- хромного слоя, нм	$MeO_x/$ оксид графена (плотность $\Gamma O \approx 2, \ r/cm^3$ )	Массово е соотн. %	Общий объем, мл
$WO_3$	$H_2O$	7,16	200	80 / 20	14,32	1,8

Таблица 2 – Расчетные значения электрохромного состава WO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O/GO

После полученные образцы были исследованы с помощью потенциостата PalmSens 4 (Голландия), скорость развертки составила 20 мВ/с. Для анализа влияния ВОГ на работу электрохромной пленки триоксида вольфрама были проанализированы циклические вольтамперограммы, которые представлены на рисунке 5а для чистого (без ОГ) электрохромного состава (WO<sub>3</sub> /0%/250°C) и с добавлением ОГ (содержание 2,5, 5, 7,5 % от общей массы состава), которые представлены на рисунках 56, 5в, 5г. Как и любые электрохромные материалы, оксиды металлов можно разделить на две группы: катодные окрашиваемые материалы (активные в восстановленном состоянии) и анодные окрашиваемые материалы (активные в окисленном состоянии). В данном триоксид вольфрама WO<sub>3</sub> представляет собой случае пример катодного электрохромного материала.



Рисунок 5 – Циклические вольтамперные кривые 3-х электродной ячейки при скорости развертки 20 мВ/с. Электролит: 0.01 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Согласно потенциометрическим данным после 10 циклов для каждого образца с различным содержание ОГ можно сказать, что с его увеличением возрастает площадь потенциального окна при большем значении зарядной и разрядной емкости, что в целом характеризуется большей устойчивостью к воздействию электрического

потенциала. В целом это позволяет судить о целесообразности модификации ITOэлектрода ВОГ и перспективах дальнейшего исследования данных покрытий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01253.

# Список использованных источников

1. Granqvist, C.G. Handbook of inorganic electrochrommic materials / C.G. Granqvist. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 651 pp.

2. Monk, P. M.S. Electrochromism and electrochromic device. / P. M.S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky. — Cambridge: Cambridge University Press, 2007. — 512 pp.

3. Гусев, А.Л. Перспективы применения гибких электрохромных панелей на объектах ЖКХ и транспортах средствах/ А.Л. Гусев, Т.Н. Кондырина, В.В. Куршева, И.А. Пищурова, О.Н. Ефимов, С.А. Кондрашов, А.В. Ванников // Основные проблемы энергетики и альтернативной энергетики. -2009.-Т.78, №2.- С. 122-137

4. Щегольков, А.В. Использование модифицированных графеном электродов ITO для создания электрохромных устройств/ А.В. Щегольков, К.А. Чудов, К.С. Левченко, П.С. Шмелин // Нанотехнологии в современном производстве функциональных материалов и перспективы их развития. Труды Международной конференции 26-27 июня 2018. – С. 118-122

5. 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

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, № 8.- С. 29-44

7. 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

# АДАПТИВНАЯ МАСКИРОВКА НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ЭЛЕКТРОХРОМИЗМА

А.А. Некрасов, О.Л. Грибкова, О.Д. Якобсон, В.Ф. Иванов

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, 119071, Москва, Россия

# Введение

В связи с бурным развитием автоматических средств слежения и идентификации вооружения, военной техники и личного состава, разработка новых методов маскировки приобретает особую актуальность. Системы адаптивной маскировки позволяют оперативно изменять цвет и шаблон камуфляжа в зависимости от окружающей обстановки. Простейшим решением проблемы соответствия цвета камуфляжа окружающей обстановке является двухсторонний камуфляж, для изменения цвета (шаблона) которого необходимо вывернуть маскировочное покрытие наизнанку. Однако такая процедура требует длительного времени и позволяет лишь ограниченно изменять цветовую гамму и шаблон камуфляжа.

Наиболее перспективными и, вместе с тем, наиболее сложными, являются системы на основе трансформационной (нелинейной) оптики [1]. Они основаны на различных способах изменения показателя преломления маскировочного покрытия, в результате чего окружающий свет как бы «обтекает» маскируемый объект, и наблюдатель вместо него видит окружающий ландшафт. Такие системы основаны на применении наноструктурированных покрытий, которые, естественно, весьма чувствительны к грязи и пыли, оседающих на них в процессе эксплуатации. Даже в случае использования наружной защиты таких покрытий от загрязнения наличие посторонних осадков (в том числе дождевых капель) на их поверхности будет существенно изменять светопреломляющие свойства. Таким образом, на данном этапе развития техники маскировочные системы на основе трансформационной оптики являются непрактичными.

Также непрактичным и дорогим, с нашей точки зрения, является камуфляж на основе гибких жидкокристаллических (ЖК) дисплеев, закрепляемых на маскируемом объекте, на которые транслируется изображение окружающей обстановки, зарегистрированное видеокамерой [2]. Основной проблемой при использовании ЖК является анизотропия их оптических характеристик, что приводит к зависимости контраста и цвета изображения от угла наблюдения. Использование ЖК для этой цели имеет еще и тот существенный недостаток, что эта система энергозависима. Т.е. при отключении питания или повреждении токоподводящих шин объект приобретает серый цвет, обусловленный хаотически расположенными ЖК. Это называется отсутствием эффекта «памяти» последнего состояния.

Четвертым вариантом решения проблемы создания адаптивного камуфляжа является использование эффекта электрохромизма, т.е. управляемого изменения цвета

71

камуфляжа при пропускании через него электрического тока. В отличие от предыдущего варианта, электрохромные системы обладают «памятью» последнего состояния при отключении питания. При этом, поскольку электрохромные слои являются оптически изотропными, цвет маскировочного покрытия мало зависит от угла наблюдения. Наличие загрязнений на электрохромном покрытии сказывается на их характеристиках не более чем на обычном камуфляже, что делает их более практичными в использовании по сравнению с вышеописанными системами.

### Экспериментальная часть

Электрохромная цветомодулирующая панель, поперечное сечение которой представлено на рисунке 1, состоит из двух подложек (позиции 1 и 6), верхняя из которых оптически прозрачна, с проводящим слоем оксида олова (позиция 2). На обе пластины методом электрополимеризации (гальванического покрытия) нанесен электрохромный слой полианилина, показанный на рисунке 1, позиция 3.



 прозрачная подложка; 2) оптически-прозрачный проводящий слой SnO<sub>2</sub>;
электрохромный слой полианилина; 4) слой пигмент-наполненного полимерного электролита; 5) токоподвод; 6) непрозрачная подложка

Рисунок 1 – Поперечное сечение электрохромной цветомодулирующей панели

Между верхним и нижним электроактивными слоями полианилина находится слой полимерного электролита [3], наполненного неорганическим желтым пигментом, показанный на рисунке 1, позиция 4. Данный твердый полимерный электролит, помимо своих основных функций ионного проводника и светоотражающего элемента, выполняет конструкционную функцию, удерживая вместе верхнюю и нижнюю половины электрохромного «сэндвича». При изменении напряжения на электрохромной панели спектр диффузного отражения электролита модулируется спектром пропускания электрохромного слоя, зависящим от напряжения, в результате чего достигается расширение диапазона возможных цветовых оттенков.

### Результаты и обсуждение

Зависимость спектральных характеристик отражения образца электрохромной цветомодулирующей панели в диапазоне длин волн 0.56 – 0.7 мкм от полярности и
величины управляющего напряжения в диапазоне от -0.9 до +0.9В была исследована на базе ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина» (Воронеж) [4]. Результаты исследования подтвердили, что электрохромная цветомодулирующая панель изменяет спектральные характеристики отражения в видимом диапазоне в зависимости от величины и полярности приложенного напряжения и позволяет имитировать большинство растительных фонов средней полосы России в летний период. Благодаря использованию нового полимерного электролита [1] время переключения панели между крайними состояниями (от желтого до темно-зеленого) удалось снизить до 2 с.

Для создания системы автоматического управления адаптивной цветомаскировкой необходимо определять цветовые координаты окружающего фона, а затем выдавать на цветомодулирующую панель напряжение, необходимое для получения цвета с цветовыми координатами, наиболее близкими к окружающему фону. Определить цветовые координаты окружающего фона можно с использованием датчиков свет-частота или свет-напряжение, применяемых обычно для калибровки ЖК-дисплеев. Датчик определяет интенсивность светового потока за фильтрами, отвечающими синему (B, 470 нм), зеленому (G, 524 нм) и красному (R, 640 нм) каналам цветопередачи. В качестве выходного сигнала по каждому из каналов используется изменение частоты или изменение напряжения. Сигналы подобного датчика выдаются который на основании RGB-координат окружающего контроллеру, фона (соответствующие наборы напряжений (частот) по трем каналам) выдает напряжение на цветомодулирующую панель.

Для использования такой схемы управления необходимо установить соответствие между напряжением, подаваемым на панель, и цветовыми RGB-координатами ее окраски. Данный эксперимент проводили с помощью сканера Epson Perfection 3200, в который устанавливали цветомодулирующую панель и сканировали ее, подавая постоянное напряжение в диапазоне от -0,9 В до +0,9 В. Затем, используя графическую программу, на полученные сканированные изображения панели накладывали прямоугольные области и визуально подбирали их окраску для максимального совпадения с цветом изображения.

На рисунке 2 приведены сканированные изображения электрохромной цветомодулирующей панели в зависимости от приложенного напряжения. При увеличении анодной поляризации электрохромного слоя происходит постепенное изменение окраски панели от светло-зеленой (трава) до темно-зеленой (хвойный лес). При изменении полярности напряжения катодная поляризация электрохромного слоя вызывает изменение окраски панели от светло-зеленой (трава) до желтой (песок).

На основании подобранных значений RGB-координат был построен график интенсивности красного, зеленого и синего каналов в зависимости от приложенного напряжения, представленный на рисунке 3.

+0.0V	+0.2V	+0.4V	+0.6V	+0.8V	+0.9V
R138	R125	R102	R81-	R61-	R53-
-G135-B0	-G127-B0	-G116-B0	G106-B5	G92-B24	G86-B30
t.	t.	1	1	1	time
-0.0V	-0.2V	-0.4V	-0.6V	-0.8V	-0.9V
	Sector Sector Sector	And the second second	A CONTRACTOR OF A CONTRACT	A REAL PROPERTY AND A REAL	
R138	R153	R175	R192	R220	R235
-G135-B0	-G143-B0	-G153-B0	-G162-B0	-G175-B0	-G177-B0
the second	1		ti.		H.

Рисунок 2 – Сканированные изображения электрохромной цветомодулирующей панели в зависимости от приложенного напряжения. Цифро-буквенные коды на изображениях соответствуют цветовым координатам образцовых полей, визуально подобранных к цвету цветомодулирующей панели



Рисунок 3 - Цветовые координаты окраски электрохромной цветомодулирующей панели в зависимости от приложенного напряжения

Легко видеть, что зависимости для красного и зеленого каналов близки к линейным во всем диапазоне напряжений. Синий канал начинает играть роль только при напряжениях более +0,6 В, и его зависимость от напряжения тоже можно считать линейной. Линейность данных зависимостей значительно упрощает задачу создания контроллера для преобразования сигнала датчика цветности в управляющее напряжение на электрохромной цветомодулирующей панели.

Электрохромные проводящие полимеры, К которым принадлежит использованный нами полианилин, помимо модуляции видимой области спектра, способны изменять оптическое пропускание в ближней ИК-области. Поэтому нами были исследованы спектры отражения электрохромной цветомодулирующей панели в диапазоне длин волн 900-1500 нм при изменении управляющего напряжения в диапазоне от -0,9B до +0,9B. Спектры отражения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV3101PC с приставкой измерения отражения при угле падения света 5 градусов. За неимением стандарта широкополосного (белого) диффузного отражения в канале сравнения приставки отражения использовали зеркальный стандарт из комплекта приставки. Поскольку интенсивность отражения от исследуемого образца значительно уступает отражению от зеркального стандарта, абсолютные значения отражения в ближней ИК-области были нормированы на максимум отражения в области 1100-1150 нм. Полученные при этом нормированные спектры отражения представлены на рисунке 4.





Из рисунка видно, что в диапазоне напряжений от -0,9 до +0,6 В отражение в ближней ИК-области изменяется приблизительно на 18%. Вместе с тем, данные результаты носят оценочный характер и при измерениях в стандартных условиях (относительно белого стандарта на установке с интегрирующей сферой) диапазон изменений ИК-отражения, скорее всего, будет заметно больше.

Управляемые изменения отражения в областях около 1100 и 1400 нм можно использовать для создания помех работе лазерных дальномеров и прицелов.

Электрохромные слои для цветомодулирующей панели можно также наносить методом струйной печати. Для этого в качестве «чернил» использовали водорастворимые композиции на основе интерполимерных комплексов полианилина с полимерной сульфокислотой (ПАНИ-ПАМПСК) [5]. Печать проводили на струйном

принтере Epson Stylus Photo P50, модернизированном элементами системы непрерывной подачи чернил, заменяющими стандартные картриджи.

Поскольку метод струйной печати позволяет одновременно наносить на подложку несколько различных веществ, нами был изготовлен паттернированный электрохромный слой, состоящий из областей, покрытых комплексом ПАНИ-ПАМПСК и коммерческой композицией ПЭДОТ-ПСС. Структура, состав слоев и метод сборки электрохромного «сэндвича» оставалась неизменной.

Результаты эксперимента по электроокрашиванию паттернированной цветомодулирующей панели представлены на рисунке 5.



Рисунок 5 – Сканированные изображения паттернированной цветомодулирующей панели в зависимости от приложенного напряжения

Легко окрашивание/обесцвечивание областей, видеть, что покрытых комплексами ПАНИ-ПАМПСК и ПЭДОТ-ПСС ожидаемо происходит в противофазе, благодаря различию В электрохимических потенциалах реакций окисления/восстановления ПАНИ и ПЭДОТ. Использование паттернированной цветомодулирующей панели значительно расширяет возможности маскировки в видимом диапазоне на фоне различных ландшафтов и, кроме того, значительно искажает восприятие формы объекта. В перспективе к данным цветовым переходам можно будет добавить другие, используя различные проводящие полимеры и их производные.

Таким образом, продемонстрировано, что методом струйной печати возможно изготовить паттернированный электрохромный слой, значительно расширяющий возможности адаптивной маскировки в видимом диапазоне.

## Выводы

1) Цветомодулирующая панель для адаптивной маскировки на основе электрохромного слоя полианилина и пигмент-наполненного полимерного электролита способна имитировать большинство ландшафтных фонов средней полосы России в летний период: от желтого (песок) через светло-зеленый (трава) до темно-зеленого (хвойный лес).

2) Цветовые координаты окраски электрохромной цветомодулирующей панели линейно зависят от напряжения, что значительно упрощает задачу создания контроллера для системы адаптивной маскировки, оперативно реагирующей на изменение окружающего ландшафта.

3) Применение в цветомодулирующей панели электрохромного проводящего полимера (полианилина) позволяет управляемо изменять отражение в областях около 1100 и 1400 нм, что можно использовать для создания помех работе лазерных дальномеров и прицелов.

4) Применение метода струйной печати для нанесения электрохромного слоя цветомодулирующей панели позволяет изготовить паттернированный электрохромный слой, значительно расширяющий возможности адаптивной маскировки в видимом диапазоне.

## Список использованных источников

1. Schittny R., Kadic M., Bückmann T., Wegener M. Invisibility cloaking in a diffusive light scattering medium // Science – 2014. – V. 345 – No. 6195. – P. 427-429.

2. Технологии активного (адаптивного) камуфляжа [Электронный ресурс] // Армейский вестник: интернет-журнал об армии, вооружении и технике – 2014. – №7. – Режим доступа: http://army-news.ru/2014/07/texnologii-aktivnogo-adaptivnogo-kamuflyazha/ (Дата обращения: 17.09.2018).

3. Ванников А.В., Грибкова О.Л., Иванов В.Ф., Некрасов А.А., Омельченко О.Д. Способ приготовления гелеобразного полимерного электролита для светомодуляторов с пленочными электрохромными слоями // Патент РФ № RU 2488866 (2013).

4. Некрасов А.А., Иванцов А.В., Омельченко О.Д., Нагалин Д.А., Шмаров А.Н. Экспериментальные исследования отражательных характеристик элемента поверхности управляемого маскировочного покрытия // Радиотехника – 2015. – №12. – С. 76-79.

5. Грибкова О.Л., Сафьянова Л.В., Тамеев А.Р., Лыпенко Д.А., Тверской В.А., Некрасов А.А. Водорастворимый комплекс полианилина для формирования оптоэлектронных устройств методом струйной печати // Письма в Журнал технической физики – 2018. – Т. 44. – № 6. – С. 34-41

# ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГИБРИДНОГО ФОТОХРОМНОГО СПИРОПИРАНА, СОДЕРЖАЩЕГО ФУЛЛЕРЕНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

А.А. Некрасов<sup>1</sup>, Н.В. Некрасова<sup>1</sup>, М.А. Савельев<sup>2</sup>, А.Р. Туктаров<sup>3</sup>, В.А. Барачевский<sup>2,4</sup>, Г.Н. Журавлева<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, 119071, Москва, Россия <sup>2</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия <sup>3</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН, пр. Октября, 141, 450075, Уфа, Россия <sup>4</sup>ЦФ РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Новаторов, д.7а, к.1, 119421, Москва, Россия <sup>5</sup>Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д.38, 107023, Москва, Россия

## Введение

Функциональные возможности некоторых фотохромных соединений можно расширить за счет их электрохромных свойств [1]. К числу таких соединений относится фотохромный гибридный нитро-замещенный спиропиран, испытывающий наряду с фотохромными электрохромные превращения [2-4]. Электрохромизм такого спиропирана обусловлен редокс-процессами нитро-заместителя в диапазоне напряжений E= -1, 8 - +0, 8 В. Развитие этих исследований позволит создавать фотохромно-электрохромные устройства с двухмодовым управлением окраской.

В данной статье представлены результаты оригинальных электрохимических исследований гибридного фотохромного нитро-замещенного спиропирана с фуллереновым фрагментом. Это соединение испытывает фотохромные превращения, обусловленные присутствием спиропиранового фрагмента [5].

## Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали гибридный нитро-замещенный спиропиран F 23, содержащий фуллерен, и его прекурсор нитро-замещенный спиропиран SP 11.



F-23



SP 11

Измерение энергетических уровней высшей заполненной (ВЗМО) и низшей свободной (НСМО) молекулярных орбиталей проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА соединения **F** 23 исследовали в пленке на платиновом электроде. Пленку получали из раствора соединения **F** 23 после его полива на электрод, высушивания сначала на воздухе, а затем под форвакуумом в течение 15 мин для удаления остатков растворителя.

ЦВА спиропирана **SP 11** измеряли в ацетонитриле с добавлением электролита. Измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с разделенными объемами для рабочего и вспомогательного (противоэлектрода) электродов, а также электрода сравнения. В качестве неводного электролита использовали 0,2 M раствор тетрафлюоробората тетрабутиламмония (NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>, Aldrich) в ацетионитриле, которым заполняли рабочий и вспомогательный объемы ячейки. В отделенный объем для электрода сравнения заливали раствор вышеописанного электролита с добавлением нитрата серебра (0.01 M) и погружали серебряную проволоку. Полученную систему использовали в качестве псевдоэлектрода сравнения. Потенциал использованного нами псевдоэлектрода сравнения был прокалиброван относительно раствора ферроцена в ацетонитриле и пересчитан на физическую шкалу энергий, используя значение энергии пары ферроцен/феррициний в ацетонитриле -4.988 эВ [6]. Положение уровня энергии псевдоэлектрода сравнения составляет -5.03 эВ. Соответственно, уровни ВЗМО и НСМО исследуемых веществ вычисляли по формулам:

> $E_{B3MO} = -5.03 - eE_a$  (как правило,  $E_a > 0$ );  $E_{HCMO} = -5.03 + eE_{\kappa}$  (как правило,  $E_{\kappa} < 0$ ).

Все операции по приготовлению растворов и измерению ЦВА-кривых проводили в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона. ЦВА-кривые записывали при скорости развертки потенциала 20 мВ/с в диапазоне потенциалов - 2,4÷+2,0 В (область электрохимической устойчивости раствора электролита).

Динамику изменений спектров поглощения в ближней УФ и видимой областях при фотохимическом окрашивании и электрохимическом обесцвечивании соединения **F** 23 регистрировали с помощью скоростного оптоволоконного диодного спектрофотометра Avaspec2048 (Avantes BV, Голландия). Скважность записи спектров поглощения составляла 5 с, а время записи одного спектра – 0,5 с.

поглощения ЦВА регистрировали Спектры И В трехэлектродной фотоэлектрохромной ячейке, состоящей из двух параллельных оптически прозрачных электродов SnO<sub>2</sub>-стекло (поверхностное сопротивление 7 Ом/•), один из которых служил рабочим. Электроды были разделены герметизирующим зазором фиксированной толщины 0,9 мм, в который через изолирующие полимерные трубочки вводили противоэлектрод (платиновая проволока) и псевдоэлектрод сравнения (серебряная проволока). Эти же трубочки предварительно использовали для заполнения ячейки исследуемым раствором соединения F 23 (C=1.10<sup>-3</sup>M в одихлорбензоле. содержащем тетрафторборат тетрабутиламмония  $((T \mathbf{5} \mathbf{A}) \mathbf{B} \mathbf{F}_4)$ (C=0.1M). Измерения проводили с помощью автоматизированной комбинации

потенциостата/гальваностата Hokuto Denko HA-501G (Япония) и цифрового запоминающего осциллографа Nicolet 2090 (США. Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с.

#### Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены ЦВА-кривые, измеренные отдельно в катодной области и анодной области.



Рисунок 1 - Циклические вольт-амперограммы пленки F 23, нанесенной на платиновый электрод, в катодной (а) и анодной (б,в) областях в присутствии фонового электролита (0,2 M NBu4BF4 в ацетонитриле)

Из рисунка 1а видно, что в катодной области наблюдается четкая обратимая пара пиков, отвечающая НСМО. Построением касательной к фронту нарастания катодного тока в этой паре уровень НСМО определяется на пересечении с осью потенциалов как - 4,27 эВ. При переходе в анодную область (рисунок 1б) наблюдается нестабильная вольтамперограмма в области 0-0,8 В, связанная с разложением одного из фрагментов молекулы соединения **F** 23. При дальнейшем продвижении в анодную область (рисунок 1в) кривая стабилизируется на значении B3MO = -6,66 эВ. При этом наблюдается разложение вещества, но касательные, построенные к нескольким фронтам анодного тока в этой области, пресекают ось потенциалов примерно в одной точке. Полученные значения НСМО и B3MO, а также формы кривых, вполне соответствуют незамещенным фулереновым производным [7]. По результатам ЦВА-экспериментов энергетический зазор между НСМО и B3MO оценивается как Eg=2.39 эВ.

Для определения природы вышеописанной нестабильности формы ЦВА-кривых в анодной области 0-0,8 В (рисунок 1б), были проведены исследования ЦВА спиропирана **SP 11**. Поскольку это соединение растворимо в ацетонитриле, являющемся компонентом электролита, измерения ЦВА в данном случае проводили в растворе того же электролита, содержащем спиропиран **SP 11** в концентрации C=0,005 М. Этим раствором заполняли только объем ячейки с рабочим электродом.

ЦВА раствора спиропирана SP 11, представленная на рисунке 2, демонстрирует необратимые электрохимические процессы в катодной и анодной областях. Вместе с тем, она достаточно воспроизводима, поскольку содержание вещества в растворе значительно превосходит содержание в пленке (как это было в случае соединения F 23), а концентрация исходного спиропирана SP 11 может обновляться за счет

диффузии молекул из объема. Следовательно, с достаточной точностью можно определить энергетические параметры, которые характеризуют ВЗМО -5,57 эВ, НСМО -3.52 эВ, Еg=2.04 эВ. Данные значения и форма ЦВА-кривой вполне соответствует другим спиропиранам [8].



Рисунок 2 - Циклическая вольт-амперограмма, снятая на платиновом электроде в растворе спиропирана **SP 11** в ацетонитриле (C=0,005 M) в присутствии фонового электролита 0,2 M NBu<sub>4</sub>BF<sub>4</sub>

Сравнивая положение на оси потенциалов анодного электрохимического процесса на рисунке 2 с областью нестабильности ЦВА-кривой на рисунке 16, можно предположить, что на рисунке 16 наблюдается тот же процесс окисления спиропирана **SP 11**, который отражен на рисунке 2. После его полного разложения наблюдается ЦВА кривая, характерная для фуллеренового фрагмента соединения **F 23** (рисунок 1в). Вместе с тем, наличие фрагмента спиропирана **SP 11** в гибридном соединении не затрагивает катодный процесс в случае соединения **F 23**, поскольку катодный процесс в спиропиране **SP 11** происходит при более отрицательных потенциалах, чем для соединения **F 23**.

Таким образом, присутствие спиропирана SP 11 создает в энергетической структуре соединения F 23 дополнительный уровень энергии -5,57 эВ, лежащий в энергетическом зазоре фуллеренового фрагмента. Полученные энергетические характеристики для соединения F 23 и спиропирана SP 11 сведены в таблицу 1.

, I					
Вещество	НСМО, эВ	ВЗМО, эВ	Eg, эВ (ЭХ)	Eg, эВ (Опт.)	
F 23	-4,27	-6,66	2,39	2,76 и 1,88	
SP 11	-3,52	-5,57	2,04		

Таблица 1 - Энергетические характеристики соединения F 23 и спиропирана SP 11

В идеальном случае величина энергетического зазора между HCMO и B3MO, определенная по результатам электрохимических измерений Eg (ЭХ), должна совпадать с этой же величиной, определенной по положению края оптического поглощения Eg (Опт.).

На рисунке 3 представлен спектр поглощения раствора соединения F 23 в одихлорбензоле. В спектре можно четко выделить два участка спада поглощения: первый (резкий) в области 350-450 нм, и второй (пологий) в области 450-650 нм. Построение касательных к спадам оптического поглощения в этих двух диапазонах дают два значения «оптической» запрещенной зоны: 2,76 и 1.88 эВ. Эти значения также введены в таблицу 1, из которой видно, что первое значение «оптической» запрещенной зоны немного больше, чем Eg(ЭХ) для фуллереновоого фрагмента  $\mathbf{F}$ 23 (2,39 эВ). Занижение ширины запрещенной соединения зоны при электрохимических измерениях является обычным явлением, поскольку энергетические уровни в растворе имеют гауссову дисперсию и, соответственно, ток начинает течь через электрод раньше достижения максимума на гауссовой кривой распределения энергетических состояний. Кроме того, состояние вещества в растворе может отличаться от его состояния в пленке, а, значит, и его спектр поглощения может быть несколько иным.





Второй (пологий) спад поглощения (1.88 эВ) можно объяснить возбуждением электрона с НСМО-уровня фуллеренового фрагмента на ВЗМО-уровень спиропиранового фрагмента, дающего значение Eg(ЭХ) 5.57-4.27=1,3 эВ. Поскольку определение положения второго края полосы поглощения связано с большой погрешностью, то можно предположить, что значения Eg(Ont.)=1.88 эВ и Eg(ЭХ)=1,3 эВ (с учетом вышеупомянутого занижения значений Eg(ЭХ)) характеризуют один и тот же электронный переход. Другим возможным объяснением может быть существование внутримолекулярных комплексов с переносом заряда, но это требует дополнительных доказательств.

Гибридное соединение **F** 23 проявляет в растворе, использованном для электрохимических исследований, фотохромные превращения, обусловленные обратимой фотоиндуцированной фотодиссоциацией –С-О- связи в пирановом фрагменте и последующей цис-транс изомеризацией с образованием окрашенной мероцианиновой формы. Под действием УФ-излучения раствор окрашивается, а после

выключения света спонтанно и при нагревании возвращается в исходное состояние (рисунок 4).



Рисунок 4 - Фотоиндуцированные и спонтанные превращения в темноте соединения ГСП 1 в о-дихлорбензоле, содержащем (ТБА)ВF<sub>4</sub> (С=0.1М)

Метод измерения ЦВА кривых был использован для исследования различий электрохимического поведения спиропирана в исходной бесцветной И УΦ индуцированной окрашенной формах. На рисунке 5 представлены ЦВА для раствора соединения **F** 23 в о-дихлорбензоле (C= $1.10^{-3}$ M) без и при постоянном УФ-облучении. На ЦВА кривой, полученной без облучения, наблюдаются фронты токов анодных (окислительных, соответствующих уровню ВЗМО) и катодных (восстановительных, соответствующих уровню НСМО) процессов. Следует отметить, что при заходе в область потенциалов, заметно превышающих потенциалы начала окислительных и восстановительных процессов, происходит окрашивание раствора в желтый цвет. Сравнение ЦВА кривых, полученных с использованием и без УФ-облучения показывает, что облучение приводит к появлению в системе новых электронных уровней, что сопровождается сближением уровней ВЗМО и НСМО. Значения потенциалов уровней ВЗМО и НСМО, измеренные в фотоэлектрохромной сэндвичячейке, заметно отличаются от таковых, измеренных в электрохимической ячейке, что вполне объяснимо, учитывая различие в материале электродов и используемом растворителе, а также близость электродов друг к другу и ограниченный объем ячейки. Несмотря на это, значение энергетического зазора, определенное по разнице потенциалов фронтов электрохимического окисления и восстановления (указаны стрелками на рисунке 5) для окрашенной формы соединения **F** 23 Eg = e(1,17 - (-0,25))= 1.42 эВ, очень близко к соответствующему значению, определяемому по результатам электрохимического эксперимента (1.3 эВ).

Исходя из анализа ЦВА кривой, полученной при УФ-облучении, можно выбрать области потенциалов, в которых электрохимическое воздействие может привести к обесцвечиванию окрашенного продукта. На рисунке 5 эти области обозначены вертикальными пунктирными линиями с указанием значений потенциала. Эти

потенциалы использовались для обесцвечивания фотоиндуцированной формы спиропирана.



Рисунок 5 - Циклические вольт-амперограммы спиропирана **F 23** (C=1.10<sup>-3</sup>M) в о-дихлорбензоле, содержащем (ТБА)ВF<sub>4</sub> (C=0.1M), измеренные в трехэлектродной фотоэлектрохромной ячейке до (пунктирная кривая) и при постоянном УФоблучении (сплошная кривые). Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с



Рисунок 6 - Кинетические кривые спонтанного (1) и электрохимического (2,3,4,5,6) обесцвечивания фотоиндуцированной окрашенной формы (λ<sub>max</sub>=600нм) соединения **F 23** (C=1.10<sup>-3</sup>M) в о-дихлорбензоле, содержащем (ТБА)ВF<sub>4</sub> (C=0.1M), при напряжениях: +0,3 (2), +0,6 (3), +1,0 (4), 1,2 (5), 1,3 В (6)

Из анализа полученных кинетических кривых электрохимического обесцвечивания исследуемого вещества, представленных на рисунке 6, видно, что при достижении 90% обесцвечивания исследуемое вещество под действием напряжения +1,3В обесцвечивается быстрее, чем при спонтанном обесцвечивании.

#### Заключение

В результате проведенного электрохимического исследования гибридного фотохромного соединения, содержащего валентно-связанные фрагменты фуллерена и нитро-замещенного спиропирана, определены энергетические характеристики исходного соединения F 23 со спиропирановым фрагментом в циклической форме в сравнении с прекурсором - спиропираном SP 11.

Результаты электрохимического исследования раствора этого соединения в УФ индуцированной форме свидетельствуют о возможности электрического управления скоростью обесцвечивания фотоиндуцированной формы.

Практическое применение гибридных фотохромных соединений может быть реализовано при создании элементов органической фотоники (светодиодов, оптических сенсоров, солнечных батарей) с помощью печатных технологий (например, на базе флексографского способа печати). В дальнейшем некоторые экспериментальные исследования по созданию элементов печатной электроники на основе гибридных фотохромных соединений планируется провести в рамках реализации проекта РФФИ 18-33-01093 мол\_а.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект №18-33-01093 мол а.

#### Список используемых источников

1. В.А.Барачевский, В.Г.Бутенко // Рос. хим. журн. 2016. Т. LX. С.3-23.

2. J.F. Zhi, R.Baba, K.Hashimoto, A.Fujishima // Chem. Lett. 1994. P. 1521-152.

3. J.F.Zhi, R.Baba, K.Hashimoto, A.Fujishima // Ber. Bunsenges., Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 32-35.

4. J.F.Zhi, R.Baba, K.Hashimoto, A.Fujishima // J. Photochem. Photobiol. A. 1995. V. 92. P. 91-96.

5. R. Tuktarov, A. A. Khuzin, A. R. Tulyabaev, O. V. Venidictova, T. M. Valova, V. A. Barachevsky, L. M. Khalilov, U. M. Dzhemilev. RSC Adv. 2016. V. 6. P. 71151–71155.

6. M. Namazian, C.Y. Lin, M.L. Coote. // J. Chem. Theory Comput. 2010. V. 6. P. 2721.

7. Y. He, G. Zhao, B. Peng, Y. Li // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 3383–3389.

8. G. Armendáriz-Vidales et al. // Procedia Chemistry. 2014. V. 12. P.41 – 46.

УДК 539.1.044:535.683

# БЫСТРОДЕЙСТВУЮЩИЙ МОДУЛЯТОР СВЕТА НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНОГО ФОТОХРОМНОГО ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА

А.О. Айт<sup>1</sup>, В.А. Барачевский<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Центр фотохимии РАН, Федеральное государственное учреждение «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук»

ул. Новаторов, д. 7А, корп. 1, 119421, Москва, Россия <sup>2</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия

Настоящая работа является продолжением исследований по созданию многослойного фотохромного материала для быстродействующего модулятора света, предназначенного, в том числе для защиты органа зрения от интенсивного импульсного излучения.

Для обеспечения задачи защиты органа зрения от внезапных световых вспышек разработаны две базовые модели быстродействующего модулятора:

1) модулятор, состоящий из комбинации стекол с низкоэмиссионными инфракрасным (ИК) отражающим покрытием и полимерной пленкой, на поверхность которой нанесен тонкий полимерный фотохромный слой (рисунок 1);

2) многослойный фотохромный материала с центральным волноводным полимерным слоем, по которому пропускается импульсное ультрафиолетовое (УФ) излучение большой интенсивности, с примыкающими к нему с двух сторон полимерными фотохромными слоями (рисунок 2).



Рисунок 1 - Схема модулятора, состоящего из силикатных стекол (2) и (4), одно из которых содержит с ИК-отражающее покрытие (1), и помещенной между ними полимерной фотохромной пленки (3)



1 - запирающий полимерный слой; 2 -фотохромный полимерный слой; 3 - полимерный волноводный слой

Рисунок 2 - Схема модулятора с центральным волноводным полимерным слоем, по которому пропускается импульсное УФ излучение большой интенсивности, с примыкающими к нему с двух сторон полимерными фотохромными слоями

Для модулятора второго типа была предложена волноводная структура с пятью слоями, два из которых содержат фотохромное соединение (рисунок 2). Она обеспечивает больший коэффициент поглощения проходящего в поперечном направлении излучения и обеспечивает транспортировку импульсного УФ излучения на большее расстояние по световодной структуре. Для получения волноводных слоев использовался метод фотополимеризации акриловых мономеров, выбор которых определялся соотношением показателей преломления фотохромного и волноводного полимерных слоев, обеспечивающим эффективную фотоактивацию фотохромных соединений. Такая многослойная волноводная структура может быть создана на соответствующем 3D-принтере.

Под фотохромизмом понимают обратимое превращение вещества из исходного состояния (А) в фотоиндуцированное состояние (В) под действием света  $hv_1$ , сопровождающееся появлением или изменением поглощения в видимой области спектра:

$$\begin{cases} A & \xrightarrow{h\nu_1} & B \\ A & \xleftarrow{h\nu_2, kT} & B \end{cases}$$
(1)

При взаимодействии молекулы фотохромного вещества с фотоном происходит поглощение фотона и за счет энергии фотона молекула переходит в возбужденное состояние. Для эффективного взаимодействия энергия фотона должна соответствовать положению полос поглощения молекулы.

Для схемы фотохимических реакций (1) запишем систему уравнений [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 dl,  $K_{AB}^n = I_0^n S_A^n j_{AB}^n$ ,  $K_{BA}^n = I_0^n S_B^n j_{BA}^n$  - константы скоростей прямой и обратной фотохимических реакций,  $I_0^n$  - спектральная плотность потока действующего света,  $S_A^n$ ,  $S_B^n$  - спектральные плотности молекулярных коэффициентов поглощения молекул А и В,  $j_{AB}^n$ ,  $j_{BA}^n$  - спектральные плотности квантовых выходов прямой и обратной фотохимической реакций,  $k_{\tau}$ ,  $k'_{\tau}$  - константы скоростей спонтанных термических переходов из А в В и обратно. В качестве начального условия положим равенство нулю количество молекул В при t=0. Решением дифференциального уравнения (2) является следующая формула (3):

$$n_{B}(t) = n_{0} \frac{K_{AB}^{"} + k_{t}}{K_{AB}^{"} + K_{BA}^{"} + k_{t} + k_{t}} \dot{\mathbf{g}} - \exp(-(K_{AB}^{"} - K_{BA}^{"} + k_{t} - k_{t})t)\dot{\mathbf{g}}$$
(3)

Для оптической плотности тонкого слоя толщиной dl справедливо следующее соотношение (4):

$$D^{n}(t) = s^{n}_{A}c_{0}dl + (s^{n}_{B} - s^{n}_{A})c_{B}(t)dl$$
(4)

В случае оптически толстых слоев, последние разбиваются на N оптически тонких подслоев. В этом случае для данной модели имеем следующий рекурсивный алгоритм вычисления оптической плотности (5):

$$D^{n}(t) = \mathop{\mathsf{a}}_{i=1}^{N} D_{i}^{n}(t), \qquad (5)$$

$$\Gamma_{\mathcal{I}} e^{-D_{i}^{n}(t)} = S_{A}^{n} c_{0} dl_{i} + (S_{B}^{n} - S_{A}^{n}) c_{B}^{i}(t) dl_{i} ,$$

$$c_{B}^{i}(t) = c_{0} \frac{S_{A}^{n} j_{AB}^{n} I_{i-1}^{n} 10^{-D_{i-1}^{n}(t)} + k_{t}^{i}}{(S_{A}^{n} j_{AB}^{n} + S_{B}^{n} j_{BA}^{n}) I_{i-1}^{n} 10^{-D_{i-1}^{n}(t)} + k_{t}^{i} + k_{t}^{i}} \dot{e}^{i} - \exp\left\{-\left((S_{A}^{n} j_{AB}^{n} - S_{B}^{n} j_{BA}^{n}) I_{i-1}^{n} 10^{-D_{i-1}^{n}(t)} + k_{t}^{i} - k_{t}^{i}\right) t\right\} \dot{u}$$

Вычисления по формуле (5) достаточно вести до значений D, не превышающих D=3. Чтобы перейти от спектральных плотностей величин к интегральным величинам по выбранному интервалу частот, следует провести соответствующее интегральное преобразование (6):

$$D(t) = \frac{1}{n_2 - n_1} \sum_{n_1}^{n_2} D^n(t) dn$$
(6)

Проведем оценки скорости затемнения фотохромного модулятора при заданном уровне интенсивности излучения при падающей на модулятор световой волне. Пусть на модулятор падает световая волна с плотностью мощности излучения 1,6×10<sup>5</sup> Вт/м<sup>2</sup> в УФ диапазоне от 200 до 400 нм. Если считать среднюю энергию фотона в этом диапазоне равной 10<sup>-18</sup> Дж, то получим плотность УФ излучения, падающего на

модулятор, порядка  $1,6 \times 10^{23} \frac{\phi omoh}{c \times m^2}$ . В фотохромной пленке концентрация фотохромных молекул составляет порядка  $10^{21} \frac{moлекул}{m^2}$ . 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.

Время «срабатывания» модулятора с изменением оптической плотности на величину не менее D = 2 составит порядка 1 нс. Кинетика изменения оптической плотности модулятора во всем диапазоне частот определяется системой уравнений (5). В соответствии с кинетикой изменения светопропускания будет изменяться тепловыделение в различных подслоях модулятора. Для учета тепловыделения и оценки работоспособности модулятора можно записать соответствующее уравнение, учитывающее баланс тепловых потоков в модуляторе при прохождении через него мощного светового импульса.

В модуляторе второго типа УФ излучение распространяется по центральному волноводу, при этом фотоиндуцированное окрашивание фотохромных покрытий происходит в тонком приграничном слое толщиной порядка 0.5 мкм. Поэтому объемная концентрация фотохромных молекул в этом слое должна быть на порядок выше при сохранении поверхностной плотности  $10^{21} \frac{MOЛеКУЛ}{M^2}$ .

Для введения активирующего излучения в плоский волновод необходима разработка способов его эффективного ввода с преобразованием объемных световых волн в поверхностную волну. В настоящее время разработано несколько способов возбуждения планарных волноводов: через торец волновода или скошенный край несущего слоя волновода, а также с помощью дифракционной решетки или призмы.

Самым простым методом поперечного сопряжения светового пучка с планарным волноводом является прямое фокусирование (рисунок 3). Передача оптической энергии осуществляется за счет сопряжения полей пучка и полей, составляющих волноводную моду в планарном волноводе.



Рисунок 3 - Схема ввода излучения путем непосредственного фокусирования излучения с помощью линзового сопряжения

Для модулятора второго типа требуется введение широкого светового пучка. Преобразование узкого коллимированного пучка в широкий пучок можно осуществить с помощью двух планарных линз. Однако при использовании полупроводниковых лазеров наилучшим способом стыковки является использование расширителя пучка света на основе волоконно-оптического дисперсионного элемента на базе волоконного световода с дифракционной голографической решеткой (рисунок 4) [2].



 дисперсионный волоконный элемент; 2 - фотохромный полимерный материал с волноводным слоем (штриховая линия); 3 - оптическое волокно с лазерным излучением

Рисунок 4 - Схема стыковки дисперсионного элемента с плоским оптическим волноводом

Высокая эффективность стыковки планарного волновода и дисперсионного элемента открывает возможность возбуждения волоконного световода с помощью гофрированного его участка на значительную ширину

Еще одним возможным способом введения излучения является торцевое сопряжение встык (рисунок 5). В этом случае эффективность сопряжения может достигать 98% за счет оптимизации размера сопрягаемого волновода с размерами излучающего источника.



Рисунок 5 - Схема торцевого сопряжения встык для интегрально-оптической структуры

Этот метод особенно полезен при использовании полупроводниковых лазерных диодов с любыми плоскими волноводами. Величина зазора между микролазером и тонкопленочным волноводом не должна превышать 2 мкм, так как образуется паразитный резонатор типа Фабри - Перо, уменьшающий до 50% передачу энергии. От потери можно избавиться с помощью введения в зазор иммерсионной жидкости.

Использование компактных УФ облучателей (светодиодов, волоконнооптических преобразователей излучения и др.), а также эффективных способов введения активирующего излучения в плоский волновод, из которых наиболее предпочтительными методами является использование короткофокусных линз и дифракционных решеток, позволяют создавать модуляторы второго типа с требуемыми оптико-временными характеристиками.

Таким образом, в результате этого исследования проведено моделирование кинетики окрашивания фотохромного материала под воздействием импульсного УФ излучения для двух моделей. Для модели 1 получены оценки интенсивности излучения светового фронта волны, падающего по нормали к поверхности, необходимой для затемнения фотохромного слоя до оптической плотности не менее D = 2 за время менее 1 нс. Для модели 2 проанализированы способы введения импульсного УФ излучения в волновод.

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.

2. Миллер М. Волоконный расширитель волноводного пучка света/ М. Миллер, Д.Х.Нурлигареев, В.А.Сычугов, А.Е. Тихомиров // ЖТФ. – 1990. – Т. 60. – Вып. 4. – С. 195-197.

II. Автономные источники и накопители энергии

# ПРОТОТИПЫ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С РАДИОАКТИВНЫМИ ИЗОТОПАМИ (ИТРИ)

В.А. Степанов<sup>1,2</sup>, В.П. Лебедев<sup>3</sup>, Ю.Г. Паршиков<sup>2</sup>, Е.В. Харанжевский<sup>3</sup>, В.А. Чернов<sup>4</sup>, В.П. Еремин<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Обнинский институт атомной энергетики НИЯУ МИФИ, Студгородок, д. 1, 249030, Обнинск, Калужская обл., Россия
 <sup>2</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия <sup>3</sup> ОАО «ЭЛЕКОНД», ул. Калинина, д.3, 427968, г. Сарапул, Удмуртская Республика, Россия

<sup>4</sup> АО «ГНЦ РФ – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского», пл. Бондаренко, д. 1, 249033, Обнинск, Калужская обл., Россия

## Введение

Важной составной частью современной малогабаритной радиоэлектронной аппаратуры народнохозяйственного, военного и космического назначения являются автономные источники электрической энергии, среди которых наиболее распространены и изучены химические источники тока (ХИТ), непосредственно преобразующие энергию химической реакции в электрическую энергию. В настоящее время производится множество разных типов ХИТ, некоторые из которых были разработаны еще в 19-м веке, другие позже. Новым этапом развития ХИТ стали литиевые источники тока, энергетические параметры которых значительно превосходят параметры таких типов ХИТ, как щелочные, серебряные и хлоридцинковые. В то же время литиевые ХИТ имеют такие существенные недостатки, как относительно высокая стоимость (из-за цены лития), особые требования к производству (необходимость инертной атмосферы, очистка неводных растворителей), ограничения по миниатюризации, узкий диапазон положительных и отрицательных рабочих температур, необходимость периодической подзарядки, их удельная мощность не превышает 1 кВт/кг [1].

Поскольку современный научно-технический прогресс неразрывно связан с развитием интегральных микро- и нанотехнологий, то он неизбежно затронет разработку автономных источников тока в направлении их миниатюризации и повышения эксплуатационных характеристик [2,3].

Наиболее перспективными могут быть источники тока постоянной готовности, основанные на прямом преобразовании ядерной энергии в электрическую, при котором ИЗОТОПОВ распад радиоактивных приводит к радиационно-индуцированному разделению электрических зарядов [4-9]. Ожидаемые характеристики источника тока значительно превышают литиевые такого типа [8,9] И характеризуются энергетическим запасом более 10<sup>3</sup> кВтч/кг, мощностью до 25 кВт/кг и минимальным

объемом 10<sup>-2</sup> -10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup>. При этом срок эксплуатации зависит от периода полураспада используемого изотопа. Например, время жизни перспективных для использования изотопов - америция-241 составляет 460 лет, а углерода-14 – 5700 лет. Основными областями применения источников тока с использованием радиоактивных изотопов (ИТРИ) являются микросистемная техника и микроэлектромеханические системы, объекты в удаленных и труднодоступных местах, работающие в экстремальных условиях, системы мониторинга, связи, навигации.

Активное использование ИТРИ сдерживается чрезвычайной дороговизной реализуемых к настоящему времени различных конфигураций преобразователей энергии радиоактивных изотопов в электричество. Высокая цена обусловлена дороговизной выделения нужных изотопов ( $\beta$  или  $\alpha$  активных) и сложностью работы с радиоактивным материалом. Изготовление одной функциональной батарейки на, например, <sup>63</sup>Ni ( $\beta$  – излучатель) обойдется в миллионы рублей. Даже перевод в серийное производство не приблизит цену ИТРИ на разработанных принципах преобразования к цене химических источников. По этой причине источники энергии на радиоактивных изотопах использовали и используют там, где с затратами не считаются (на космических спутниках, луноходах, в военной технике).

Принципиальная новизна подхода авторов настоящего материала заключается в реализации технологии изготовления ИТРИ на базе развитого производства конденсаторов высокой емкости – суперконденсаторов. Необходимый эффект преобразования ядерной энергии в электрическую достигается увеличением межфазной площади, на которой происходит радиационно-индуцированное разделение заряда. Дорогостоящее изготовление систем с радиоактивными веществами заменяется ядерным легированием в нейтронном поле изготовленного в обычных заводских условиях полуфабриката, когда в результате взаимодействия с нейтронами введенные в материал электрода элементы превращаются в радиоактивные изотопы, И суперконденсатор превращается в ИТРИ. При этом достигаются показатели: мощность до 25 кВт/кг при минимальном объеме 10<sup>-2</sup> - 10<sup>-3</sup> см<sup>3</sup>.

В предварительных работах [4-9] были исследованы различные структуры металл-диэлектрик-металл (МДМ-структуры) как преобразователи ядерной энергии в электрическую. В них используется энергия быстрых частиц за счет аккумулирования энергии вторичных электронов, выходящих с поверхности слоев МДМ-структур. Были получены расчетные и экспериментальные данные по удельной энергии, току и напряжению при различных радиационных воздействиях. Показано, что значительные радиационной быть КПД преобразования энергии могут получены при наноструктурировании МДМ-систем для достижения большей площади рабочей поверхности разделения заряда. Расчеты на основе полученных экспериментальных данных показали, что для ИТРИ при мощности поглощенной дозы распадающегося внутри изотопа от 1 Гр/с токи до 100 мкА возникают при межфазных площадях 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> м<sup>2</sup> [7]. Такие площади реализуются в суперконденсаторах и ионисторах, в которых основной компонентой МДМ- структуры является наноструктурированный углеродный электрод.

Как макеты ИТРИ, были исследованы асимметричные суперконденсаторы с емкостями до 22  $\Phi$  с электродами на основе саже-графитовой смеси и  $\beta$ -глинозема и твердым неорганическим электролитом Ag<sub>4</sub>RbJ<sub>5</sub> [7]. После импульсного реакторного облучения до доз 2 Гр (по быстрым нейтронам) в электролите ионисторов возникали активные изотопы, в основном, с I-131 и Rb-87, как источники первичных заряженных частиц с выходом до 10<sup>7</sup> част./с. Пострадиационное изменение электрического заряда на обкладках в результате внутренней наведенной активности достигало 3 Кл. При этом было показано, что гамма-облучение не влияет на процесс разделения и накопления заряда.

## 1 Моделирование ИТРИ на основе суперконденсаторов

Для измерений электрофизических характеристик суперконденсаторов в составе ИТРИ были использованы цилиндрические суперконденсаторы (с органическим электролитом) производства ОАО «ЭЛЕКОНД» диаметром 20 мм и высотой 40 мм со следующими характеристиками элементов: габариты ленты - 430х30,5 мм; бумажный сепаратор - 500х34 мм; масса углеродного слоя - 3,5г., удельная поверхность углерода - 1800 м<sup>2</sup>/г. В асимметричных суперконденсаторах один из электродов представлял собой гладкую алюминиевую фольгу. Электрическая емкость симметричных суперконденсаторов составила 100 Φ. Сопротивление между электродами конденсатора с электролитом менее 0,1 Ом. Суперконденсаторы перед измерениями выдерживались в короткозамкнутом состоянии в течение нескольких суток, так что начальное напряжение между электродами уменьшилось и было менее 1 мВ.

Физическое моделирование процессов разделения электрического заряда в суперконденсаторах проведено помощью измерений электрофизических с характеристик суперконденсаторов, в которых роль радиоактивного изотопа играло проникающее непрерывное нейтронное излучение. Для облучения суперконденсаторов использовали источник нейтронов, обеспечивающий мощность поглощенной дозы до 0,1 Гр/с. Мощность поглощенной дозы сопутствующего гамма превышала 0,03  $\Gamma p/c$ . излучения не Измерения проводили с помощью комбинированного прибора Щ300 и мультиметра DT 9208 в герметичной емкости с предварительно отожженным силикагелем.

Измерения величин напряжения и тока симметричного суперконденсатора электрической емкостью 100 Ф в процессе облучения и после облучения проводили на сопротивлении нагрузки 10 кОм. Результаты измерений напряжения U между электродами представлены на рисунке 1.

При измерении электрофизических характеристик асимметричных суперконденсаторов входное сопротивление вольтметра составляло 2 МОм. Результаты измерений показаны на рисунке 2.



Рисунок 1 – Зависимости мощности поглощенной дозы от источника нейтронов Р и напряжения U между обкладками суперконденсатора от времени



Рисунок 2 – Зависимости мощности поглощенной дозы от источника нейтронов Р и электрического напряжения между электродами U асимметричного суперконденсатора от времени

Измерения электрического напряжения между электродами асимметричного суперконденсатора также выполнялись спустя  $8 \cdot 10^4$  с после облучения. Результаты представлены на рисунке 3. До измерений суперконденсатор находился в разомкнутом состоянии. Последующие еще через  $8,6 \cdot 10^4$  с измерения напряжения дали значение 1,15 В.



Рисунок 3 – Изменение электрического напряжения между электродами ассиметричного суперконденсатора через сутки после облучения (t=0 соответствует началу измерения)

#### 2 Обсуждение результатов измерений

На основе результатов измерений симметричных суперконденсаторов можно заключить, что электрическое напряжение между электродами суперконденсатора не зависит от плотности потока нейтронов, а определяется дозой облучения. После облучения электрическое напряжение прекращения между электродами суперконденсатора продолжало расти. Это означает, что разделение заряда связано с внутренними длительными (на временах 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> с) процессами в электролите. В суперконденсаторах двойной электрический слой с удельной площадью до 10<sup>3</sup> м<sup>2</sup>/г образуется на поверхности наночастиц углеродного материала в результате процессов адсорбции ионов из раствора, процессов диссоциации поверхностных соединений или ориентировании полярных молекул. Заряд этого слоя компенсируется зарядом второго слоя ионов.

В [8] показано, что асимметрия (по площади) электродов обеспечивает эффективное разделение заряда между обкладками. В [6-7] получена величина радиационно-индуцированной удельной поверхностной плотности электрического заряда на проводнике МДМ-структуры при нейтронном облучении или облучении тяжелыми ионами  $\Box \sim 10^{-8}$  Кл/Гр·м<sup>2</sup>. При площади обкладок до  $10^4$  м<sup>2</sup> и поглощенной дозе 50 Гр величина радиационно-наведенного электрического заряда составляет  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  Кл. Кривая на рисунке 2 отражает кинетику накопления заряда в процессе облучения и также процесс формирования двойного электрического слоя за счет диффузионного перераспределения вдоль поверхности электрода накопленного в электролите заряда. Поскольку значительный рост разности потенциалов наблюдается в течение длительного времени после облучения, когда радиационное разделение заряда уже произошло, можно полагать, что на больших временах происходит увеличение емкости асимметричного конденсатора за счет перераспределения электрического заряда в электролите и на углеродных наночастицах с формированием

двойного электрического слоя. Так, измерения напряжения через сутки (8,6·10<sup>4</sup> с) показали его увеличение в 10 раз. Это соответствует пост-радиационному увеличению емкости в 10 раз до величины ~ 5 мФ. Возникновение почти на два порядка меньших напряжения и тока между электродами симметричного суперконденсатора следует связывать с наличием некоторой асимметрии между электродами.

Такая интерпретация экспериментальных данных вполне соответствует современным представлениям о суперконденсаторе, как о нелинейной системе, в которой емкость зависит от условий измерений, приложенных напряжения, частоты и т.д. Например, в [10] показано, что реакция суперконденсатора на вариации режима зарядки не согласуется с теорией линейного отклика. Обсуждается связь этой нелинейности с процессами в двойном электрическом слое, морфологией пористого электрода и эффектом перезарядки пор. Вообще, физическая картина процессов, происходящих в суперконденсаторах даже в «равновесных» условиях, без облучения, далека от полного понимания. В основном используются эмпирические подходы. Авторы посвященной моделированию суперконденсаторов работы [11] указывают на существование двух классов эмпирических моделей, учитывающих зависимость зарядки от величины приложенного напряжения (признак нелинейности), либо дробнодифференциальных (линейных) моделей.

Результаты измерений кинетики разряда асимметричного суперконденсатора (см. рисунок 3) указывают на существование нескольких стадий релаксации. Первая – на временах  $10^2$ - $10^3$  с, вторая – более пологая на больших временах. Недебаевская релаксация в суперконденсаторах – известный экспериментальный факт. В работе [10] измеряли динамику разрядки в далекой временной области (до  $10^4$  с) образцов суперконденсаторов емкостью до 1 Ф фирмы Panasonic с органическим электролитом и активированным углем в виде мелкодисперсной фракции в качестве электродов. На малых временах зависимость тока от времени близка к закону растянутой экспоненты. На больших временах асимптотика кинетических кривых степенная.

## Заключение

Эксперименты с макетами ИТРИ на основе асимметричных суперконденсаторов с органическим электролитом показали, что при нейтронном облучении суперконденсаторов разделение и накопление электрического заряда не зависит от плотности потока нейтронов, а определяется дозой облучения и степенью асимметрии электродов. В результате длительных процессов формирования двойного электрического слоя в органическом электролите после прекращения облучения электрическое напряжение между электродами растет.

Электрическое напряжение между электродами симметричного суперконденсатора с емкостью 100 Ф в процессе облучения до поглощенной дозы 50 Гр растет до 1,24 мВ. При облучении асимметричных суперконденсаторов с той же дозой значительный рост разности потенциалов до 1,15 В наблюдается в процессе облучения и в течение длительного времени после облучения (1,5 $\cdot$ 10<sup>5</sup> c) за счет перераспределения электрического заряда ~5 $\cdot$ 10<sup>-3</sup> Кл в электролите и углеродных

наночастицах с формированием двойного электрического слоя. Пострадиационное увеличение емкости асимметричных суперконденсаторов составляет ~ 5 мФ.

## Список использованных источников

1. Сергей Миронов (КОМПЭЛ). Литиевые источники тока: некоторые особенности применения // Новости электроники. – 2016.- № 4. Статья 6.

2. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Под редакцией П.П. Мальцева. – М.: Техносфера, 2005. – 590 с.

3. В.Д.Вернер, П.П.Мальцев, А.А.Резнев, А.Н.Сауров, Ю.А.Чаплыгин. Совре-

менные тенденции развития микросистемной техники // Нано- и микросистемная техника. - 2008.- №8.- С. 2-6.

4. Ануфриенко В.Б., Ковалев В.П., Куликов А.В., Чернов В.А. Преобразователи ядерной энергии в электрическую на вторичных электронах // Российский химический журнал. - 2006.- Т. LV.- С. 120-125.

5. Ануфриенко В.Б., Михайлова А. М., Палагушкин А. Н., Сергеев А. П., Сигейкин Г.И., Сомов И. Е., Чернов В.А. Использование сверхмногослойных (СМС) наноструктур для прямого преобразования ядерной энергии в электрическую // Нано-и микросистемная техника.- 2008.- №8.- С. 30-38.

6. 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.- 2010.- № 11.- С. 2-9.

7. Чернов В.А., Митерев А.М., 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.- 2011.- № 8.- С. 21-26.

8. 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.

9. 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.

10. Учайкин В.В., Амброзевич А.С., Сибатов Р.Т. Амброзевич С.А., Морозова Е.В. Эффекты памяти и нелинейного транспорта в процессах зарядки-разрядки суперконденсатора // Журнал технической физики.-2016.-Т.86.- В.2.-С. 95-104.

11. Bertrand N., Sabatier J., Briat O., Vinassa J.M. Fractional Non-Linear modelling of ultracapacitors. // Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simul. 2010.- V.15.- N 5.- P. 1327–1337.

# ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В АСИММЕТРИЧНЫХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ ПОСЛЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

В.А. Степанов<sup>1,2</sup>, В.П. Лебедев<sup>3</sup>, Ю.Г. Паршиков<sup>2</sup>, Е.В. Харанжевский<sup>3</sup>, В.А. Чернов<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Обнинский институт атомной энергетики (ИАТЭ НИЯУ МИФИ) Студгородок, д. 1, 249030, Обнинск, Калужская обл., Россия <sup>2</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия <sup>3</sup>ОАО «ЭЛЕКОНД»,

ул. Калинина, д.3, 427968, Сарапул, Удмуртская Республика, Россия <sup>4</sup>АО «ГНЦ РФ – Физико-энергетический институт имени А.И.Лейпунского» пл. Бондаренко, д. 1, 249033, Обнинск, Калужская обл., Россия

#### Введение

Для электропитания изделий микросистемной техники, применяемых в труднодоступных и экстремальных условиях (системы мониторинга, связи, навигации), где требуются миниатюрные источники тока с большим сроком автономной эксплуатации, представляют интерес источники тока постоянной готовности, основанные на прямом преобразовании ядерной энергии в электрическую, при котором распад радиоактивных изотопов приводит к радиационно-индуцированному разделению электрических зарядов. За последние шесть десятилетий разработано и изготовлено много типов прямых преобразователей ядерной энергии в электрическую Кроме обеспечения требований радиационной безопасности, применение [1]. источников тока с использованием радиоактивных изотопов (ИТРИ) сдерживается чрезвычайной дороговизной реализуемых к настоящему времени различных конфигураций преобразователей энергии радиоактивных изотопов в электричество. Высокая цена обусловлена дороговизной выделения нужных изотопов (β- или αактивных) и сложностью работы с радиоактивным материалом. Даже перевод в серийное производство не приблизит цену ИТРИ на разработанных принципах преобразования к цене химических источников тока. По этой причине источники энергии на радиоактивных изотопах использовали и используют там, где с затратами не считаются (на космических объектах, в военной технике).

Авторами данного доклада предложена технология изготовления ИТРИ на базе развитого производства конденсаторов высокой емкости – суперконденсаторов. Необходимый эффект от преобразования ядерной энергии в электрическую достигается межфазной увеличением площади, на которой происходит радиационноиндуцированное разделение заряда. Дорогостоящее изготовление систем с радиоактивными веществами заменяется ядерным легированием в нейтронном поле изготовленного в обычных заводских условиях полуфабриката, когда в результате взаимодействия с нейтронами введенные в материал электрода элементы превращаются

в радиоактивные изотопы, и суперконденсатор превращается в ИТРИ. Ожидаемые характеристики источника тока такого типа [2,3] значительно превышают традиционно используемые литиевые источники тока, при этом срок эксплуатации источников определяется периодом полураспада используемого изотопа.

Ранее нами было показано, что эффективность разделения заряда в суперконденсаторе зависит от асимметрии электродов либо по площади, либо по составу изотопов [3,4]. В докладе описаны исследования макетов ИТРИ на основе асимметричных суперконденсаторов, в которых асимметрия электродов связана не с геометрическим фактором, а с введением в материал одного из электродов веществ, в которых при облучении нейтронами возникают радиоактивные изотопы.

# Макеты ИТРИ на основе асимметричных суперконденсаторов с β-активными электродами

В ОАО «ЭЛЕКОНД» изготовлены суперконденсаторы (СК) и макеты ИТРИ с емкостями 100 Ф и внутренним сопротивлением Rвн~1кОм, в которых площадь электродов составляла ~40 см<sup>2</sup>, эффективная площадь ~2000 м<sup>2</sup>. Электроды состояли из активированного угля со связующими: фторопластом, бутадиенстирольным латексом, карбоксиметил-целлюлозой (КМЦ). Органический электролит - раствор ТЕАТFВ в пропиленкарбонате с различной молярностью (от 0,01 до 1 М). Один из электродов ИТРИ содержал либо BN, либо SrO в количестве 1 мг/см<sup>2</sup>, так что в процессе облучения нейтронами в результате реакций <sup>14</sup>N(n,p)<sup>14</sup>C и <sup>88</sup>Sr(n,g)<sup>89</sup>Sr в материалах электродов появляются β-активные изотопы.

Макеты ИТРИ с ВN и SrO, а также симметричные СК облучались нейтронами с мощностью дозы до 0,1 Гр/с в герметичной емкости с предварительно отожженным силикагелем. С помощью комбинированного прибора Щ300 и мультиметра DT 9208 (внутреннее сопротивление 10 MoM) проведены измерения напряжения между электродами каждого образца непосредственно при облучении нейтронами в течение »5500 с, а также после облучения в течение 15 суток.

На рисунке 1 показаны результаты измерений в процессе облучения нейтронами. Происходит непрерывное падение потенциала.

Сводный результат измерений разности потенциалов на образцах СК и ИТРИ после облучения представлен на рисунке 2.



Рисунок 1 - Наложение зависимостей интенсивности нейтронов f, разности потенциалов U суперконденсатора СК и макета ИТРИ в процессе облучения



Рисунок 2 – Зависимости разности потенциалов от времени облученных нейтронами образцов

## Анализ характеристик макетов ИТРИ

В результате измерений образцов было обнаружено, что в процессе облучения в течение 5,5 · 10<sup>3</sup> с происходит снижение остаточного потенциала на образцах (~20 мкВ) до 40% от начального значения (см. рисунок 1). Снижение остаточного потенциала, повидимому, связано с частичной ионизацией в приэлектродном двойном электрическом слое, его замыканием и, как следствие, разряжением СК и ИТРИ.

Из рисунка 2 видно, что после облучения нейтронами дозой около 400 Гр, за время  $1,3 \cdot 10^6$  с в ИТРИ разность потенциалов возросла до 70-130 мкВ. В течение того же времени разность потенциалов на СК не изменяется с точностью 5 мкВ. Это доказывает активацию нейтронами электродов с введенными веществами (BN, SrO), и работу макетов как источников электроэнергии в виде источников тока с радиоактивным изотопом.

Некоторые выводы относительно микроскопического механизма разделения зарядов в макетах ИТРИ можно сделать, анализируя кинетику изменения разности потенциалов на электродах образцов. В течение  $10^6$  с разность потенциалов увеличивается на ~100 мкВ, скорость ~ $10^{-8}$  Кл/с. С другой стороны, можно оценить число распадов в единицу времени получаемых активацией нейтронами изотопов. С учетом известных данных о сечении реакции <sup>14</sup>N(n,p)<sup>14</sup>C (рисунок 3) и энергии нейтронов в диапазоне энергий от тепловых до  $10^4$  эВ получим, что при дозе 400 Гр доля активных ядер <sup>14</sup>C составляет ~ $10^{-11}$ . Всего (например, содержание BN составляет 40 мг) это соответствует  $5 \cdot 10^{20}$  атомам N на электроде и образовавшимся  $5 \cdot 10^9$ изотопам углерода. Ядра <sup>14</sup>C испытывают β-распад с периодом 5700 лет ( $1,8 \cdot 10^{11}$  с), что означает ~ 1 распад за 100 с на всем электроде ИТРИ. Если полагать, что все 100% ядерных реакций участвуют в разделении заряда, то 1 распад приводит к перемещению через двойной электрический слой ИТРИ ~  $10^{13}$  электронов.

Аналогичный результат получается для ИТРИ с SrO. Эффективное среднее сечение  ${}^{88}$ Sr(n,g) ${}^{89}$ Sr для спектра нейтронов составляет 3 барн, так что доля активированных изотопов также  $10^{-11}$ . С учетом общего числа атомов Sr  $5 \cdot 10^{19}$  и периода полураспада  ${}^{89}$ Sr 54 дня (4,7 $\cdot 10^6$  с) получим оценку в несколько десятков делений в ИТ за секунду. Это соответствует перемещению до  $10^9 \cdot 10^{10}$  электронов через границу углеродный слой – электролит в результате одного превращения.

Такая оценка с учетом выделяющейся при  $\beta$ -распаде энергии 0,155 МэВ (<sup>14</sup>C) и 1,5 МэВ (<sup>89</sup>Sr) исключает механизмы разделения заряда в результате ионизации - рождения вторичных электронов, образования электронов и дырок и т.п. Действительно, число вторичных электронов при энергии ионизации более 1эВ не может превышать числа 10<sup>6</sup>. Кроме того, оценки для ИТРИ с электродами с BN и SrO отличаются на 3-4 порядка в то время, как из эксперимента следует примерно одинаковый результат.



Рисунок 3 - Зависимость сечения реакции <sup>14</sup>N(n,p)<sup>14</sup>C от энергии нейтронов (База Exfor 32 [5])

Вероятнее всего механизм разделения и накопления электрического заряда в ИТРИ связан с микроскопическими неравновесными явлениями термоэлектронного переноса через двойной, толщиной в несколько межатомных расстояний, электрический слой на границе с электролитом. Оценки с использованием газодинамических соотношений переноса в условиях, возникающих на атомном уровне, «градиентов температуры» до 10<sup>14</sup> К/м приводят к согласующимся с экспериментом величинам.

#### Заключение

Экспериментально доказана работа макетов облученных образцов производства ОАО «ЭЛЕКОНД» как источников электроэнергии в виде источников тока с радиоактивными изотопами за счет активации нейтронами элементов введенных в электроды веществ (BN, SrO). После облучения нейтронами с дозой 2,9·10<sup>13</sup> н/см<sup>2</sup> за время 1,3·10<sup>6</sup> с, разность потенциалов возросла до 70-130 мкВ при отсутствии в пределах 5 мкВ изменений на контрольном образце.

Оценка с учетом выделяющейся при  $\beta$ -распаде <sup>14</sup>С и <sup>89</sup>Sr энергии исключает известные механизмы разделения заряда в ИТРИ в результате ионизации материалов электрода и электролита - рождения вторичных электронов, образования электронов и дырок и т.п. Вероятнее всего, разделение и накопление электрического заряда в ИТРИ связано с неравновесными термоэлектрическими явлениями в приэлектродных нанообластях. Это позволяет расширить круг используемых в ИТРИ радиоактивных изотопов.

1. Кэбин Э. Радиоизотопные источники энергии и тепла. http://nucphys.sinp.msu.ru/nuc\_techn/isotopes/index.html (обр. 01.07.2017)

2. 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.

3. 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.

4. 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

5. Библиотека EXFOR 2001 г.

# К ВОПРОСУ О СОЗДАНИИ РЕЗЕРВНЫХ ГИБРИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ ПИТАНИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ АРКТИКИ

В.В. Просянюк, С.Н. Вагонов, И.С. Суворов, С.В. Гильберт

Акционерное общество «ФНПЦ «НИИ прикладной химии» ул. Академика Силина, д.3, 141313, Сергиев Посад, Московская обл., Россия

В связи с активным освоением районов крайнего Севера и побережья Северного ледовитого океана необходимость разработки автономных средств электроэнергетики, способных функционировать при значительных отрицательных температурах, становится всё более актуальной. Основным недостатком существующих на сегодняшний день аккумуляторов, а также первичных источников тока на основе водных и неводных электролитов, в том числе литий-ионных, литий-полимерных и т.п., является неудовлетворительная надёжность работы при температуре ниже минус 20 °C. Этих недостатков лишены резервные (разогревные, ампульные и пиротехнические) химические источники тока.

Следует отметить, что в РФ с 90-х годов совершенствованию источников тока уделяется недостаточно внимания. По этой причине отечественные конструкционные и активные материалы для источников тока не в полной мере соответствуют современным и перспективным требованиям, а технический уровень отечественных изделий, предназначенных для работы в условиях крайнего Севера, по ряду показателей уступает лучшим зарубежным аналогам.

Основными типами резервных источников тока в настоящее время являются ампульные и тепловые (разогревные) химические источники тока (АИТ и ТХИТ) [1 - 3]. Применение АИТ ограничено, т.к. для их активации необходимо одновременное воздействие интенсивного осевого удара с вращением, что обеспечивает разрушение ампулы и равномерное распределение электролита в объёме источника тока.

ТХИТ обладают большой ёмкостью, приводятся в действие только от встроенных электровоспламенителей (ЭВ) и капсюлей-воспламенителей (КВ), имеют длительное время активации, температура хранения и эксплуатации ± 50 °C, гарантийный срок, как правило, 11-16 лет, они могут работать только в герметичном исполнении. Из-за конструктивных особенностей они не перспективны для миниатюризации, а по габаритно-массовым характеристикам и стойкости к внешним воздействиям эти источники тока не в полном объёме соответствуют современным требованиям. Кроме того, высокая стоимость снижает их конкурентоспособность.

В настоящее время первичные источники тока всё шире применяют совместно с накопителями электрической энергии (НЭЭ). Это позволяет оптимизировать питание потребителей, обеспечивая возможность снятия пиковых нагрузок в нужный момент за счет конденсаторов. Такие устройства часто содержат электронную систему управления потоками энергии, обеспечивающую увеличение эффективности генерирования и передачи энергии потребителям [4].

Кроме АИТ и ТХИТ в нашей стране применяют пиротехнические источники тока (ПИТ) на основе энергетических конденсированных систем (ЭКС), которые преобразование химической энергии обеспечивают прямое композиций В электрическую энергию в режиме горения. Они могут быть приведены в действие электрическими и механическими средствами инициирования, продуктами сгорания топлив и порохов, «нагретой стенкой» и т.д. На их характеристики температура окружающей среды в интервале от минус 70 до 85 °C не оказывает практического значения. Важной особенностью ПИТ является высокая мощность при сравнительно малом времени работы, а также значительное выделение тепла при генерировании электрического тока.

Это обеспечивает возможность создания на их основе комбинированных (гибридных) источников электрического питания (ГИП) с широким спектром функциональных возможностей, предназначенных для работы в режиме ожидания в экстремальных ситуациях (в том числе в районах Крайнего севера) в течение 10-25 лет. Кроме задействования и питания бортовой аппаратуры различного назначения их можно использовать в качестве универсальных источников электрического питания во время работы экспедиций, при ликвидации последствий катастроф и стихийных бедствий, для энергообеспечения средств оповещения о пожарах и других чрезвычайных и криминальных ситуациях и т.д. Датчиками на их основе комплектуют пожарно-охранные средства на объектах, предрасположенных к самовозгоранию, на складах И В помещениях, где проводятся опасные работы, В качестве самосрабатывающих энергонезависимых сигнально-пусковых приборов ДЛЯ включения и отключения различного рода исполнительных устройств.

Теоретический и практический интерес представляют ГИП на основе ПИТ и батарей суперконденсаторов (СК) многоразового использования, выполненных с использованием нанодисперсного углерода. Основой СК является элементарная ячейка, на электродах которой образуются два последовательно соединенных через электролит двойных электрических слоя (ДЭС), а накопленный заряд снимают с анода и катода. Допустимое рабочее напряжение СК определяется напряжением разложения электролита. Использование в качестве электродов нанопористых углеродных материалов с удельной поверхностью 1000...3000 м<sup>2</sup>/г позволяет создавать накопители электрической энергии на их основе ёмкостью 1...10000 Ф, которые способны отдавать большую мощность [5 - 6].

Основными достоинствами СК являются большая ёмкость при малых габаритах, отсутствие необходимости применять специальные схемы зарядки или схемы управления процессом разрядки, экологичность, возможность пайки выводов, что гарантирует высокую стабильность контактов. Рабочее напряжение большинства СК равно 2,3–2,7 В, ёмкость от 1 до 3300 Ф, срок службы (гарантийный срок) до 25 лет. Максимальный электрический ток зарядки – разрядки в зависимости от ёмкости от 1

до 100 А. Они являются стойкими к механическим воздействиям и проникающим излучениям.

Сопровождающие процесс заряда кратковременные перегрузки по напряжению и перегреву обратимы, что позволяет многократно использовать скоростные режимы зарядки СК. Значительное превышение номинального напряжения вызывает необратимые изменения характеристик и параметров накопителя, связанные с образованием проводящих перемычек в нанопорах, что сопровождается уменьшением ёмкости, возрастанием парциальных сопротивлений и разрядного тока, интенсивным разогревом, способным привести к взрыву накопителя.

Эти особенности СК имеют информационное значение для одноразового использования накопителей в составе резервных ГИП, свойства которых зависят от энергетических характеристик ПИТ, зарядно-разрядных характеристик СК и их батарей, предельных значений электрической ёмкости, внутреннего сопротивления, максимально допустимых значений перенапряжения, зарядного тока и т.д. Для создания ГИП с высокой ёмкостью и минимальным временем зарядки необходимо обеспечить согласованность характеристик ПИТ и СК.

Важнейшим условием выполнения этих требований, является равенство (близость) их внутренних сопротивлений (критерий согласования по мощности). Зарядку накопителей электрической энергии производят обычно источниками постоянного тока с достаточно стабильным напряжением, а времена активации и работы ПИТ зависят, прежде всего, от сопротивления нагрузки, назначения и конструкции. После достижения максимального значения напряжение уменьшается до нуля через секунды, или через несколько минут. По этой причине процессы зарядки СК с применением ПИТ изучены недостаточно. Исследование этого процесса можно рассматривать как основную теоретическую задачу, требующую решения в рамках системотехнического проектирования ГИП. Разброс характеристик ячеек СК оказывает влияние на накопительные свойства батарей, что необходимо учитывать при использовании ГИП в качестве элементов электронных схем [7 - 8].

Применение ПИТ для зарядки накопителей электрической энергии позволяет создавать мощные резервные ГИП с универсальным способом задействования. Они могут представлять собой соединённые в обычную электрическую цепь ПИТ и накопители энергии, конструктивно объединённые в одном корпусе или раздельно. Достоинством данной конструктивной схемы является улучшение габаритно-массовых характеристик, уменьшение времени активации и т.д. Представляет интерес электрическая схема без диодной развязки. Это условие обеспечивает возможность саморазрушения (разрыва электрической цепи) ПИТ после зарядки накопителя.

ГИП незаменимы для временного обеспечения электрической энергией потребителей при потере работоспособности штатных источников питания при температуре до минус 60°С в экстремальных условиях Арктики. Способность функционирования ГИП обусловлена тем, что при генерировании электрического тока ПИТ выделяют тепло в количестве, достаточном для оптимизации условий зарядки НЭЭ, для восстановления работоспособности замёрзших аккумуляторов и т.д.
Внешний вид и схема макетного образца ГИП (СК имеют ёмкость 10 Ф) приведены на рисунках 1 и 2.



Рисунок 1 – Внешний вид макетного образца ГИП

Разрядная кривая ПИТ, зарядная и разрядные кривые батарей СК с напряжением 14 В приведены на рисунке 3.

Характеристики СК и ПИТ для их зарядки приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики СК и ПИТ для их зарядки

Внешний вид	Электрические	Энергия,	Габаритные размеры (без выводов), мм		
СК и их батарей	параметры U, B; C, Ф	Дж	СК	ПИТ для зарядки	
	2,3 B 10 Ф	26,45	Ø10x30	Ø12x15	
	9,2 В 2,5 Ф	105,8	22x22x35	Ø25x20	
	18,4 В 1,25 Ф	211,6	22x44x35	Ø25x30	
	9,2 В 3,75 Ф	187,5	26x26x30	Ø25x32	



1 – крышка; 2 – прокладка; 3 – компаунд; 4 – батарея СК; 5 – корпус; 6 – провода ЭВ; 7 – соединительные провода; 8 – диод; 9 – провода на нагрузку; 10 – ПИТ

Рисунок 2 – Схема макетного образца ГИП



а) – работа ПИТ на нагрузку 1 кОм и начало зарядки батарей СК, б) – время зарядки батарей СК;
в) – разрядные кривые батарей СК на нагрузку от 2 Ом до 1 кОм;
1 – разрядная кривая ПИТ, 2 – зарядная кривая батарей СК

Рисунок 3 – Зарядно-разрядные кривые макетного образца ГИП

Как следует из рисунка 3 и таблицы 1, макетные образцы ГИП могут обеспечивать стабилизированным напряжением (в номиналах 9, 12, 15 и 18 В) слаботочную аппаратуру потребителей в течение нескольких десятков минут.

Влияние температуры на время зарядки СК и на время разрядки незначимо, т.к. тепло, выделяющееся при разряде ПИТ и зарядке СК, позволяет обеспечить время их зарядки от нескольких секунд до нескольких минут независимо от температуры окружающей среды. Энергоёмкий ГИП с универсальным способом задействования и широким спектром функциональных возможностей, сохраняющий все преимущества ПИТ и СК, приведён на рисунке 4.



Рисунок 4 – Энергоёмкий ГИП (макет)

### Вывод

Оперативная зарядка СК нового поколения и их батарей при температуре окружающей среды до минус 60 °С пиротехническими источниками тока позволяет утверждать, что создаётся новый обширный класс малогабаритных резервных гибридных источников питания с широким спектром функциональных возможностей.

### Список использованных источников

1. Семенов В.В. О положении дел с производством источников тока в России. Материалы конференции «Перспективы развития и применения химических источников тока». - Липецкая обл., Чернава: ОАО «Энергия». - 2011.

2. Денискин А.Г. Резервные тепловые источники тока. Этапы развития и перспективы // Автономная энергетика – 2014. - №5. - С. 46 - 51.

3. Скундин А.М., Воронков Г.Я. Химические источники тока. 210 лет. – М.: Поколение. 2010. - 352 с.

4. Лебедев С.А., Антипенко В.С. Военно-технический эффект от применения модульных источников тока в военной технике. Материалы международной научно-практической конференции «Современная школа России. Вопросы модернизации». - М.: Открытый мир. 2013. - С. 37-41.

5. Вагонов С.Н., Просянюк В.В., Суворов И.С. и др. Многофункциональные резервные гибридные источники питания. Итоги науки. Выпуск 30. Избранные труды Всероссийской конференции по проблемам новых технологий (глава 1). – М.: РАН. 2017. - С. 3 – 24.

6. Суворов И.С., Просянюк В.В., Гильберт С.В., Егоренков В.М. К вопросу об автономных гибридных источниках питания на основе суперконденсаторов для работы в экстремальных условиях. Материалы 12 Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий». – М.: МЦАИ РАН. - 2017. – С. 67-73.

7. Порошин Э. В., Дойников Р. Г., Фомин Г. А., Глушков В. А. Состояние и перспективы применения суперконденсаторов. Приборостроение в XXI веке. Интеграция науки, образования и производства. Материалы XI Международной научно-технической конференции. – Ижевск: ИжГТУ им. М. Т. Калашникова. - 2016.

8. Рентюк В. Конденсаторы и суперконденсаторы: базовые принципы, применение и преимущества // Компоненты и технологии. – 2016 - №7.

# МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ПРОЦЕССОВ ДЕГРАДАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЛИТИЕВЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА И ДИЗАЙН НОВЫХ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ

#### А.Ф. Шестаков

ФГБУН Институт проблем химической физики Российской академии наук, пр. Академика Семенова, д.1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Использование электродов на основе органических материалов дает новые возможности для создания высокоэффективных аккумуляторов благодаря их более высоким теоретическим емкостям до 400 мАч/г и другим преимуществам. Однако существует проблема стабильности органических катодов, которая тормозит их практическое использование. Для понимания механизмов деградации и расширения круга перспективных органических материалов важную роль играет квантовохимическое моделирование.

Для этих целей применен метод функционала плотности PBE с использованием вычислительных возможностей MCЦ PAH. Для расчета энергетической эффективности реакции литирования производится прямое вычисление изменения энергии ΔE при переносе атомов лития от металла к органическому катоду (интеркаляции). При этом использованы экспериментальные данные Li(металл) ® 0.5 Li<sub>2</sub> - 26.6 ккал/моль. В пренебрежении изменением энтропии из величин ΔE можно оценить потенциал относительно Li(металл).

Полимеры, связанные N-N связями, легкодоступны и широко исследуются в качестве органических катодов. Из-за стерических взаимодействий карбонильных групп соседние нафталиндиимидные звенья ассоциированных полимерных цепей расположены перпендикулярно друг другу [1].



Рисунок 1 - Трехмерная модель из четырех полиимидных олигомеров с 2 интеркалированными атомами Li

Важно, что межмолекулярные контакты между атомами О карбонильных групп (3,69 Å) являются сравнимыми по длине с внутримолекулярными (3,36 Å). При

координационных взаимодействиях иона Li<sup>+</sup> с ближайшими карбонильными группами одной цепи происходит энергетически выгодный разрыв N-N связи.



Однако при дальнейшем допировании восстанавливается первоначальная ориентация звеньев (рисунок 2).



Рисунок 2 - Оптимизированная структура продукта присоединения 4 атомов Li

Поэтому межцепочечное внедрение ионов Li<sup>+</sup> в твердотельной структуре полинафталиндиимида должно привести к жесткой трехмерной структуре, сформированной с помощью сильных координационных и ионных связей. В результате мономерные единицы, высвобождаемые при расщеплении N-N связей, оказываются в структурной ловушке и не могут покинуть клетку. Этот обратимый процесс разрыва и образования N-N связей обеспечивает стабильную работу аккумулятора при циклировании.

Введение –С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>– группы между звеньями позволяет считать данную структуру более устойчивой, так как в процессе литирования не должно происходить разрыва связи N-N. Однако в этом случае возникает возможность поворотной изомерии. При этом гош-структура литированного продукта (рисунок 3) генетически связана с равновесной гош-конфигурацией полимера и является менее стабильной, чем транс структура (рисунок 4) [2].



Рисунок 3 - Оптимизированная структура литированного продукта в гош конформации



Рисунок 4 - Оптимизированная структура литированного продукта в транс конформации

Межмолекулярные взаимодействия приводят к наибольшему выигрышу энергии 3D структуры при максимально возможном числе энергетически выгодных контактов. Поэтому упаковка гофрированных структур гош и ленточных структур транс будет существенно отличаться. Это создает условия для изменения конформации полимерных цепочек после первого цикла заряда–разряда, поскольку переход местабильной конфигурации в основную может быть кинетически затруднен и потребует много времени. В результате последующих циклов заряда-разряда используется подготовленная структурная матрица, что приводит к большему выигрышу энергии при присоединении атомов лития и катодному сдвигу потенциала.

C другой стороны, существует возможность образования связанных межмолекулярными координационными взаимодействия Li-O колончатых структур (рисунок 5). На этом основании можно полагать, что природа необратимого образовании литирования данного полиимида заключается В доменов стехиометрического литирования (4 атома лития на звено), имеющих меньший молекулярный объем. Из-за густой сетки внутримолекулярных и межмолекулярных координационных связей Li-O подвижность ионов лития резко снижается, что приводит к кинетическим затруднениям для трансформации таких структур и их фактическому замораживанию.

Аналогичный эффект существенного изменения конформации найден и для полихинона, состоящего из хиноновых звеньев, связанных метиленовыми мостиками [3].



Рисунок 5 - Оптимизированная структура метастабильного колончатого продукта



Рисунок 6 - Оптимизированная геометрия ассоциированных полимерных цепей исходных (а) и с двумя интеркалированными атомами Li на звено (б)

Из этого следуют периодические изменения расстояний О-О в процессе интеркаляции-деинтеркаляции лития. Повторяемость усадки структуры катодного материала при глубоком литиевании при разрядке батареи, за которой следует сильное расширение активного материала при разгрузке, должно приводить к неизбежной потере целостности катода.

Поли-1,4-бензохинон имеет высокую теоретическую удельную емкость 505 мАч/г. Однако не удается использовать это соединение в качестве катодного материала из-за низкой практической емкости и низкой стабильности работы. Поэтому интересно рассмотреть родственные структуры. Известно, что введение гетероатомов в структуру хинонов приводит к более высокому рабочему напряжению.

Представляет интерес теоретическое исследование нового катодного материала поли-2,5-диаза-1,4-бензохинона (NBQ)<sub>n</sub> [4]. Этот азазамещенный поли-1,4-бензохинон в принципе можно получить путем окислительной полимеризации дикетопиперазина, продукта термической конденсации глицина. Важно, что замена СН фрагмента на атом N приводит к отсутствию стерических препятствий при внедрении иона Li<sup>+</sup> между карбонильными группами соседних звеньев.

Структура литированного слоя {(NBQLi<sub>2</sub>)<sub>8</sub>} из 8-звенных олигомеров приведена на рисунке 7. Межцепочечные координационные связи Li-O в среднем имеют энергию 0,74 эВ (на одну связь), что приводит к заметному возрастанию энергии литирования от 2,38 эВ до 3,02 эВ при переходе от квазиодномерной структуры к двумерной слоистой системе.

Укладка слоев NBQ в трехмерную структуру (рисунок 8) приводит к их гофрированию и дополнительному увеличению энергии литирования за счет новых координационных связей на один атом Li. Таким образом, расчетная энергия процесса литья сильно возрастает с 2,38 эВ до 3,59 эВ при переходе от 1D-цепи к 2D-слою, а затем к трехмерной структуре.

Выполненное квантово-химическое моделирование показало, что NBQ представляет перспективный катодный материал с точки зрения, как хорошей удельной мощности, так и высокой плотности энергии.



Рисунок 7 - Оптимизированная структура литированного слоя {(NBQLi<sub>2</sub>)<sub>8</sub>}<sub>3</sub>



Рисунок 8 - Оптимизированная структура трехмерной трехслойной модели  ${(NBQLi_2)_3}_4$ ....  ${({(NBQLi_2)_3}_4 {(NBQLi_2)_3}_4 {(NBQLi_2)_3}_$ 

#### Список использованных источников

1. A.F. Shestakov, O.V. Yarmolenko, A.A. Ignatova, A.V. Mumyatov, K.J. Stevenson, P.A. Troshin. Structural origins of capacity fading in lithium-polyimide batteries. // J. Mater. Chem. A, 2017, 5 (14)6532-6537

2. A.F. Shestakov, O.E. Romanuk, A. V. Mumyatov, A. A. Slesarenko, O. V. Yarmolenko, K. J. Stevenson and P. A. Troshin Naphthalene-based Polyimide Derivatives as perspective electrode material for rechargeable batteries. Operation Mechanism // ACS Applied Energy Materials, in ptint.

3. A.A. Ignatova, A. V. Kozlov, A. F. Shestakov, A. V. Chernyak, O. V. Yarmolenko, P. A. Troshin. Insight in the degradation of polyquinone-based cathode material in lithiumorganic battery under cycling. // Mendeleev Commun., 2017, 27 (5) 524-526.

4. A.F. Shestakov, M.A. Litvinenko K. J. Stevenson. Theoretical study of the structure and stored energy of an organic cathode based on poly (2,4-diazabenzoquinone) in a lithiated state. // Mendeleev Commun., 2018, 28, (3) 239-241.

### ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ В НАКОПИТЕЛЯХ ЭНЕРГИИ

В.В. Ефанова<sup>1</sup>, Т.В. Дуброва<sup>2</sup>, А.М. Михайлова<sup>1</sup>

 <sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», ул. Политехническая, д. 77, 410054, Саратов, Россия
<sup>2</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия

Развитие электроники и связанный с ней рост требований к быстродействию, миниатюризации аппаратуры стимулировало развитие новых типов приборов на электрохимическом принципе. В связи с этим все больше появляется исследований в области твердофазных преобразователей энергии с твердыми электролитами, где в качестве анодного материала используются щелочные металлы – литий, натрий или их сплавы, а в качестве катодного активного материала – различные материалы как неорганической, так и органической природы.

«Суперионный эффект», связанный с быстрым ионным переносом в твердых телах с проводимостью 0,1,1 См/см, позволяет сформулировать критерии отбора активных материалов и построения электрохимической цепи для тонкопленочного твердотельного химического источник тока (ХИТ). Главный принцип отбора заключен в соотношении ионной и электронной составляющих проводимости, изменением этого соотношения в процессе интеркалирования щелочного металла, способностью к обратимому переносу заряда при двойной инжекции.

Перспективным типом катодов для тонкопленочных твердотельных ХИТ являются композиционные материалы, включающие органические полупроводники ртипа и оксиды или халькогениды элементов с переменной валентностью, относящиеся неорганическим полупроводникам р-типа. Преимущество композиционных К катодных материалов на основе полимерного связующего заключается в улучшенных механических свойствах, что позволяет получать композиты в виде тонких (~100 мкм), прочных и эластичных пленок, имеющих, соответственно, низкое значение сопротивления. Данные материалы способны образовывать на границе со щелочным металлом фазы переменного состава, обладающие униполярной катионной проводимостью, то есть выполняющие функции твердого электролита.

Целью исследования является разработка основных положений технологии создания тонкопленочных твердотельных химических источников тока на основе органических и неорганических полупроводников р-типа.

Для достижения поставленной цели было проведено комплексное исследование природы электрохимических процессов на границе непосредственного контакта композиционного катода на основе органических и неорганических полупроводников р-типа с литиевым анодом.

В таблице 1 приведен перечень используемых в работе веществ и материалов.

Таблица 1 - Перечень используемых в работе веществ и материалов

Название	Формула	Марка, квалификация	ГОСТ, ТУ
Углеродный наноматериал (УНМ) «Таунит»	С	-	TY 2166-001- 02069289
N,N-диметилформамид (ДМФ)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	ос. ч. 13-4 ОП-2	ТУ 2636-067-
Полиакрилонитрил (ПАН)	[- CH <sub>2</sub> - CH(CN) - ]	Для конструкционных материалов	СТО 2272-002- 69465184-2011 (ООО «Композит- Волокно»)
Литий	Li	ЛЭ-1	ГОСТ 8774-75
Никелевая лента	Ni	НП2	ГОСТ 2170-73
Аргон газообразный	Ar	Высокой чистоты	ТУ 2114-005- 00204760-99
Фосфор (V) оксид	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ч.	ТУ 6-09-4173- 85

Электрохимические исследования проводились в двух- и трехэлектродных короткозамкнутых ячейках специальной конструкции с титановыми или никелевыми токосъемами с использованием литиевого электрода сравнения. Изготовление катодов, а также сборка электрохимических ячеек и макетов ХИТ проводились в перчаточном боксе 6БП1-НЖ (ГОСТ 28164-89) в осушенной пентаоксидом фосфора инертной атмосфере аргона (рисунок1).



Рисунок 1 - Перчаточный бокс 6БП1-НЖ

Для исследования электрохимических характеристик применялись гальваностатический метод и методы циклической вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала с использованием потенциостата P-30I фирмы Elins в

комплексе с персональным компьютером с соответствующим программным обеспечением.

Испытания макетов XИТ в диапазоне температур осуществлялись в климатической камере в режиме охлаждения, время изотермической выдержки составляло 2 часа, точность поддержания температуры 1°.

В состав активной массы положительного электрода входят активное электродное вещество, электропроводная добавка И связующее. Последние вводят с целью улучшения и формирования составляющие подвода тока электропроводной матрицы в случае обратимой работы электрода.

Катодом служат органические полупроводники на основе серосодержащих органических соединений, производных тиопирилиевого и тиофульваленового рядов: соли 4-тиопиранил-(9симм. октагидротиоксантил) аммония (ТП1), 2-фенил-4нитрофенил-6-метил-7,8-бензо-5,6-дигидро-тиохромилия (ТП2) и тиофульвалена (ТФ), включающих анионы:  $ClO_4^-$ ,  $SnCl_6^{-2}$ ,  $I_x$  (при 1 £ x £ 7), и молекулярные комплексы с SOCl<sub>2</sub>, а также халькогениды переходных металлов неорганической природы.

Соли тиопирилия и их N-замещенные гетероаналоги - соли пиридиния, представляют собой гетероароматические π-системы, характеризующиеся неравномерным распределением π-электронной плотности в кольце. Это происходит из-за оттягивающего действия гетероатома в кольце – серы или азота.

Гетероароматические катионы могут существовать в виде резонансных гибридов. Так катион тиопирилия можно, представить, как резонансный гибрид тиониевой и трех карбониевых структур [1]:



Предельные структуры отражают основные свойства системы: ароматичность и высокую реакционную способность с нуклеофильными реагентами. При замене в кольце гетероатома серы на азот будут уменьшаться основные свойства данных ароматических катионов. Это выражается в уменьшении донорных свойств азота, по сравнению с серой.

Если рассматривать катионы тиопирилия и пиридиния с точки зрения электронного строения, то пиридин является  $\pi$ -дефицитной системой (по Альберту), поскольку на пять атомов углерода в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации приходится шесть делокализованных  $\pi$ -электронов, один из которых принадлежит атому азота. Другая пара электронов азота, не вовлеченная в сопряжение, отвечает за основность пиридина. Эта пара электронов лежит в плоскости, перпендикулярной плоскости кольца. Связи в кольце пиридина равноценны, но из-за неравномерного распределения электронной плотности (атом азота оттягивает электронную плотность из кольца, является электроотрицательным) появляется индуктивная поляризация (равная 2,2 D)  $\sigma$ -скелета.

119

У тиопирилия, как следует из электронного строения, в сопряжении участвуют два электрона серы, а два других остаются свободными. Следовательно, тиопирилий является более сильным основанием, чем пиридин.

Разная природа заместителей в кольце также влияет на электронное строение катиона и, как следствие этого, может оказывать влияние на электропроводность солей бензогидротиохромилия и пиридиния.



Так, у иодидов тиопирилия (ТП2)  $\underline{1}$ ,  $\underline{2}$ ,  $\underline{3}$ , и перхлоратов (ТП2)  $\underline{4}$  фенильные заместители повышают электронную плотность в тиопирилиевом катионе из-за своих электронодонорных свойств, причем конденсированное кольцо бензола в положении 7,8 можно тоже считать фенильным заместителем, только закрепленным по связи С-С, в этом положении.



В случае перхлората (ТП2) <u>5</u> нитрогруппа в фенильном заместителе в третьем положении атома углерода ослабляет за счет своих электроноакцепторных свойств и отрицательного индуктивного эффекта донорные свойства фенила, но это компенсируется электронодонорными свойствами метильной группы в положении <u>6</u> и фенильной во втором. У перхлората (ТП2) <u>6</u> наблюдается следующая ситуация. Все заместители в кольце обладают положительными индуктивным и мезомерным эффектами и являются донорами электронов, следовательно, они активируют бензольное ядро и увеличивают электронную плотность всего ядра.



По такому же принципу действуют заместители в перхлорате N,N'гексаметилен-бис(2,6-дифенил-4-метоксифенилпиридиния) <u>7</u>. Два фенила в положениях <u>2,6</u> и метоксифенильная группа в положении <u>4</u> являются заместителями, активирующими ядро, обладающими электронодонорными свойствами и, как следствие, увеличивающие электронную плотность пиридиниевого катиона.



В перхлорате N,N'-гексаметилен-бис(2,4,6-дифенил-триметилил-пиридиния) <u>8</u> метильные заместители являются электронодонорными заместителями, активирующими ядро за счет своего положительного индуктивного эффекта.

Связь между структурой и электрохимическими свойствами органических соединений была доказана давно. Так, в самом начале развития органической полярографии (восстановление органических соединений на ртутном капающем электроде) Я. Гейровский показал [1], что восстановление происходит легче (т.е. при более положительных потенциалах), чем больше двойных связей в молекуле. Вскоре Шиката и Тачи разработали «правило электроотрицательности» гласившее, что потенциал восстановления становится более положительным по мере увеличения электроотрицательности заместителей в молекуле. Примером может служить одноэлектронное окисление и восстановление нитробензола в органической среде на платиновом электроде. Образовавшиеся, соответственно, катион- и анион-радикалы были достаточно стабильны для получения спектров ЭПР. По данным ЭПР было сделано предположение, что в катион-радикале неспаренный электрон локализован на NO группе (S-радикал), тогда как в анион-радикале он делокализован по всей системе  $\pi$ -орбиталей молекулы ( $\pi$ -радикал). Эти результаты проясняются при рассмотрении электронной структуры группы NO (Рисунок2).

Этот пример иллюстрирует как, комбинируя электрохимический метод с физическим методом, можно точно охарактеризовать электродную систему в данной электрохимической реакции. Тот факт, что при окислении нитробензола получается S - радикал, показывает, что электрон переходит с  $\pi_a$ \*-орбитали нитрозогруппы.

Как упоминалось выше, наличие заместителей может облегчить окисление или восстановление. В частности, у пиридиновых систем, электроноакцепторные заместители, например, этоксикарбонильные группы (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O-), облегчают восстановление, тогда как метоксигруппы (CH<sub>3</sub>O-), способствуют окислению. Положительный заряд на атоме азота также облегчает восстановление ядра, но при этом заряженное пиридиновое кольцо в свою очередь облегчает восстановление электроноакцепторных заместителей.

121



Рисунок 2 - Электронная структура группы NO в анион-радикале (а), нейтральная молекула (б), катион-радикала (в) нитробензола

Что касается солей пиридиния, то они способны восстанавливаться полярографически в щелочном растворителе. Продуктами этой реакции являются производные димерного дигидропиридина. Дальнейшее восстановление приводит к 1,4-дигидропроизводному. В частности, восстановление катиона 1,2,6-триметил-3,5-диэтоксикарбонилпиридиния приводит к смеси изомеров. Менее стабильный изомер (2,4'-димер) подвергается перегруппировке через образование двух пиридинильных радикалов и их последующую димеризацию в термически более стабильный 4,4'-димер.

В протонной и апротонной средах соли 1-алкил-4-метоксикарбонил-пиридиния восстанавливаются до стабильных радикалов. В диметилформамиде такой радикал подвергается обратимому восстановлению до аниона, который является хорошим донором электронов. Радикалы, образующиеся при электровосстановлении 2- и 3-изомеров, менее стабильны и легко димеризуются.

В работах [2,3] рассматривается влияние состава и строения ряда солей тиопирилия и его производных на значения электродного потенциала.

Установлено, что замена одного из шестичленных алициклов на пятичленный или увеличение цепи сопряжения с одновременным введением нее В электронодонорных заместителей, приводит к увеличению электродного потенциала. Напротив, увеличение длины цепи углеводородного радикала в положении 9 симмоктагидротиоксантилия, вызывает уменьшение электродного потенциала. Так, для тетрахлорферратов 9-симм-октагидротиоксантилия потенциал уменьшается от 2,84 до 2,18 В в ряду -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, относительно Na/Na<sup>+</sup> электрода сравнения. Замена гетероатома в кольце серы на кислород, тоже вызывает снижение удельной электропроводности. Они объясняют это менее выраженными π-донорными свойствами кислородного атома. Природа аниона также оказывает влияние на электропроводность указанных соединений, величина которой зависит от возрастания энергетических затруднений при внедрении анионов в двумерные ароматические  $\pi$ лиганды с образованием слоистых соединений в ряду: BF<sub>4</sub> > ClO<sub>4</sub> > FeCl<sub>4</sub> > SnCl<sub>6</sub><sup>2-</sup>.

Таким образом, можно сказать, что основной вклад в проводимость органических солей должна вносить система сопряженных связей и природа заместителя.

Специфичность органических полупроводников с проводимостью порядка 10<sup>2</sup>– 10<sup>-6</sup> См/см, относящихся к комплексам с переносом заряда (КПЗ) и ион-радикальным солям (ИРС) заключается в том, что при контакте некоторых из них со щелочными и щелочноземельными металлами возникает Э.Д.С. вместо короткого замыкания по электронным носителям заряда и электрохимическая система может функционировать как источник энергии.

Методом переменного тока установлено, что соли бензогидротиохромилия обладают удельной электропроводностью при комнатной температуре  $s = 10^{-3} - 10^{-4} \text{ Om}^{-1}$  см<sup>-1</sup>. Изучение электропроводности солей пиридиния при комнатной температуре показало, что они являются низкопроводящими ( $s \pounds 10^{-6} \text{ Om}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Эти результаты согласуются с электронным строением солей бензогидротиохромилия и пиридиния.

Замена гетероатома в цикле (серы на азот) приводит к снижению удельной электропроводности **s** на 2-3 порядка.

Особенностью проводящих структур органических полупроводников является межмолекулярная делокализация электронов вдоль проводящей стопки органических молекул. Происходит неполный перенос заряда в образующемся КПЗ. По-видимому, эта часть заряда компенсируется положительно заряженными мигрирующими от анода катионами Li. Следовательно, можно предположить, что в исследуемых объектах на молекулярном уровне происходит пространственное разделение электронных и ионных носителей заряда. Ионные заряды преобладают в областях компенсационных межмолекулярных взаимодействий с участием инжектируемых ионов.

На рисунок 3 представлены типичные ВАХ в основу которых положены электрохимические системы, представленные в таблице 3.



1 –Li/ TΠ2I; 2-Li/ TΠ2I5

Рисунок 3 - Вольтамперные характеристики систем

Таблица 3 - Электрохимические параметры системы прямого контакта Li/органический композиционный катод

Система	Э.Д.С., В	$i_{\kappa.3}$ , mA/cm <sup>2</sup>
Li/TII1SnCl <sub>6</sub>	3,16	6,3
Li /ТП2С1О4	2,80-2,90	1,02-6,35
Li /TII2I <sub>3</sub>	2,80	1,02
$Li / T\Phi SOCl_2$	4,51	6,10
Li /TΦI3	3,00	2,95

Технические характеристики собранных макетов ХИТ со щелочным металлом Li в качестве анода и перечисленными выше катодами лежат в следующем диапазоне:

- Э.Д.С. 2,3 4,0 В;
- токи разряда 10 1000 мкА;
- токи подзаряда 10 100 мкА;
- разрядное напряжение 2 3 В;
- емкость 30 50 мА·ч;
- теоретическая удельная энергия 500 Вт ч/кг;
- практическая удельная энергия 100-300 Вт ч/кг;
- температурный диапазон 30 ÷ + 200°С.

Применение тонкопленочного твердотельного катода на основе органических полупроводников р-типа в твердофазном литиевом источнике тока, организованном путем непосредственного контакта анода и катода (методом «короткого замыкания»), позволяет исключить один из основных конструкционных элементов устройства – электролит, что способствует повышению удельных энергетических характеристик и уменьшению себестоимости изделия, а также существенно упрощает технологию производства тонкопленочных твердотельных ХИТ, при этом возможно получить гибкое устройство любых форм и размеров.

### Список использованных источников

1. Органическая электрохимия / Пер. с англ. Г.П. Гириной и др.: В 2 т.- М.: Химия, 1988.- т. 1.- 470 с.

2. Михайлова А.М. Поведение короткозамкнутых систем щелочной металл / органический полупроводник /А.М.Михайлова, В.В. Ефанова // Электрохимия. - 1997. - №5. - С.501-508.

3. Михайлова А.М. Электроактивные наноразмерные композиты, обладающие суперионным эффектом, включающие органический полупроводник / А.М. Михайлова, В.В. Ефанова, Е.Д. Михайлов, Г.И. Сигейкин // Российский химический журнал РХО им. Д.И. Менделеева.- 2016. - т. LX, №3. - с.49-53.

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

### О.В. Ярмоленко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук, просп. Акад. Семенова, д. 1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

В настоящее время все больший интерес привлекают исследования по получению нанокомпозитных полимерных электролитов (НПЭ) для литиевых источников тока. В первую очередь использование таких систем позволяет получить высокую проводимость электролита в сочетании с хорошими механическими свойствами. Увеличение проводимости достигается, прежде всего, за счет возникновения новых путей проводимости, как показано на рисунке 1.



а) керамические частицы, б) керамика + полимер, в) керамика + полимер + жидкость

Рисунок 1 – Пути проводимости в различных видах электролитов

С точки зрения особенностей синтеза и полученных свойств НПЭ разделяются на несколько классов. К первому классу можно отнести нанокомпозитные полимерные электролиты, получаемые методом полива из раствора или горячим прессованием смеси полимер (преимущественно, полиэтиленоксид), соль лития, нанопорошок  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  CeO<sub>2</sub> и др. Ко второму классу относятся гель - электролиты на основе нанокомпозитных полимерных мембран, которые готовят в две стадии. Сначала получают пористую нанокомпозитную мембрану, затем ее вымачивают в жидком апротонном электролите.

Несмотря на большие отличия в приготовлении и эксплуатации этих электролитов, большой вклад наночастиц в улучшение проводящих свойств электролита, а также увеличение механической прочности данных тонкопленочных материалов не вызывает сомнений и подтвержден многочисленными литературными данными, описанными в обзоре [1]. Данная область исследований активно развивается и, по-видимому, скоро нанокомпозитные полимерные электролиты вытеснят обычные полимерные в литий - полимерных аккумуляторах, а также в других электрохимических устройствах.

В докладе рассмотрены работы по созданию новых нанокомпозитных полимерных электролитов для электрохимических устройств (литиевых аккумуляторов и суперконденсаторов).

Нанокомпозитные электролиты были получены методом радикальной реакции полимеризации диакрилата полиэтиленгликоля [2]. Данный олигомер в количестве 15 мас.% «сшивается» в трехмерную сетку в среде жидкого апротонного электролита 1 M LiBF4 в гамма-бутиролактоне в присутствии наночастиц SiO<sub>2</sub>. Инициатор – перекись бензоила. После ступенчатого нагревания при температурах 60-120 °C в течение 5 часов получается пленочный электролит толщиной 0.1 мм (толщина задается спейсером). В качестве наполнителя использовался нанопорошок SiO<sub>2</sub> марки Аэросил 380 со следующими характеристиками: поверхность (BET) 380 ± 30 м<sup>2</sup>/г, средний размер частиц 7 нм. На рисунке 2 изображена СЭМ микрофотография порошка SiO<sub>2</sub>.



Рисунок 2 – СЭМ изображение SiO<sub>2</sub>, масштаб деления 100 нм

Данный нанопорошок SiO<sub>2</sub> обладает необычной пористой поверхностью, которая не только является дополнительным источником проводящих путей для ионов лития, но также участвует в диссоциации соли LiBF<sub>4</sub> [3].

Методом электрохимического импеданса показано, что зависимость проводимости от количества наночастиц SiO<sub>2</sub> имеет 2 максимума в широком интервале температур от -70 до 100 °C (рисунок 3).

Из рисунка 3 видно, что проводимость данной многокомпонентной системы сильно зависит от количества введенного нанопорошка SiO<sub>2</sub>. При его минимальном содержании (2 мас.% SiO<sub>2</sub>) наблюдается максимум проводимости при всех температурах, даже при -70 °C (~10<sup>-3</sup> Cм/см). Таким образом, ускорение ионного транспорта в НПЭ с 2 мас.% SiO<sub>2</sub> мало зависит от температуры и носит общий характер для всех составов НПЭ.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [4] найдено, что самые высокие коэффициенты самодиффузии на ядрах <sup>7</sup>Li  $(1.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{c})$  также у состава электролита с 2 мас.% SiO<sub>2</sub>. У данной системы и самые высокие показатели по числам переноса по катионам лития - 0.49. Этот факт свидетельствует о повышении

числа подвижных носителей заряда, к которому может привести ионная диссоциация соли.



Рисунок 3 – Зависимость удельной проводимости от содержания SiO<sub>2</sub> при температуре: а) от -70 до 20 °C, б) от 35 до 100 °C

Второй максимум на зависимости проводимости от содержания нанопорошка при 6 мас.% может быть вызван классическим вкладом упаковки наночастиц с созданием большого количества благоприятных путей для ионного транспорта.

Пленки НПЭ с различным содержанием нанопорошка SiO<sub>2</sub> были изучены на сохранность в течение двух лет в открытом состоянии (в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [2] и в герметичной пуговичной ячейке между двух литиевых электродов [5]. В первом случае лучшие показатели были у пленки с 4 мас.% SiO<sub>2</sub>, которая не только сохранила свою целостность, но также ее проводимость не изменилась со временем [2]. Во втором

случае исследовали пленки с 1 и 3 мас.% SiO<sub>2</sub>, которые показали сохранность объемной проводимости в отличие от пленки без наночастиц, а также уменьшение сопротивления на границе электролит/ литиевый электрод [5]. Кроме того при сравнении внешнего вида пленок после температурных измерений вплоть до -70 С оказалось, что пленки без добавок растрескиваются, а пленки (с 6 мас. % SiO<sub>2</sub>) остаются целыми. Это говорит о затруднении кристаллизации растворителя в нанокомпозитной системе.

На следующем этапе были проведены испытания прототипов литиевых аккумуляторов с оптимизированным составом нанокомпозитного электролита, имеющего высокую проводимость и стабильность [5].

Были собраны прототипы литиевых аккумуляторов с LiFePO<sub>4</sub> - катодом. Для испытаний был выбран НПЭ на основе ДАк-ПЭГ (M<sub>n</sub>=575) с введением 6 мас.% SiO<sub>2</sub> с предварительной УЗ-обработкой смеси компонентов перед синтезом. Для сравнения был взят полимерный электролит без наночастиц.

При введении наночастиц в электролит значение напряжения зарядного плато не меняется и равно 3.5 В, а значение разрядного плато повышается до 3.32 В посравнению с ячейкой без SiO<sub>2</sub> (3.25 В), что говорит о положительном эффекте добавки на процесс растворения лития с поверхности литиевого анода и его внедрения в оливиновую структуру LiFePO<sub>4</sub>. На рисунке 4 приведены результаты заряд-разрядного циклирования данных ячеек.



Рисунок 4 – Зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности ячейки Li//LiFePO<sub>4</sub> от номера цикла заряда-разряда, где *1* – полимерный электролит, *2* – нанокомпозитный электролит

Из рисунка 4 видно, что ячейка с нанокомпозитным электролитом показывает более высокую разрядную емкость и кулоновскую эффективность в течение 50 циклов заряда-разряда. Причем, если для полимерного электролита без добавок SiO<sub>2</sub> наблюдается эффект разработки в течение 10 циклов, то для НПЭ этот процесс не характерен, что говорит о хорошей совместимости границы электрод/электролит. Общая тенденция к деградации ячеек обоих типов может быть вызвана относительно

128

большой толщиной пленки полимерного электролита (в данном случае ~300 мкм), а также возможностью попадания влаги на стадии синтеза электролита.

### Выводы

Синтезированы и изучены новые нанокомпозитные полимерные электролиты на основе 3-х мерной полимерной сетчатой матрицы диакрилата полиэтиленгликоля, образованной методом радикальной полимеризации в среде жидкого электролита 1 M LiBF4 в гамма-бутиролактоне с добавлением нанокомпозитного наполнителя SiO<sub>2</sub> (Аэросил 380). Данный электролит имеет высокую проводимость до 4 мСм/см при комнатной температуре, большой диапазон рабочих температур от -70 до 100 °C и степень сохранности до 2-х лет. Введение наночастиц снижает сопротивление на границе с литиевым анодом, препятствует кристаллизации растворителя при низких температурах, а также препятствует постполимеризации в объеме электролита.

Использование нанокомпозитных полимерных электролитов данного типа позволяет получить высокую проводимость до 1 мСм/см при сверхнизких температурах до -70 °C, что делает их перспективными для использования в реальных источниках тока для условий крайнего севера и космических приложений.

### Список использованных источников

1. Ярмоленко О.В., Юдина А.В., Хатмуллина К.Г., Нанокомпозитные полимерные электролиты для литиевых источников тока (обзор) // Электрохимия. – 2018. – т.54. - № 4. – С.377-394.

2. Юдина А.В., Березин М.П., Баймуратова Г.Р., Шувалова Н.И., Ярмоленко О.В. Особенности синтеза и физико-химические свойства нанокомпозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля с введением SiO<sub>2</sub> // Известия АН, серия химическая. – 2017. – т.66. – №7. – С. 1278-1283.

3. Yarmolenko O.V., Khatmullina K.G., Baimuratova G.R., Tulibaeva G.Z., Bogdanova L.M., Shestakov A.F. On the nature of the Double Maximum Conductivity of Nanocomposite Polymer Electrolytes for Lithium Power Sources // Mendeleev Communication. -2017. - V.28. - C.41-43.

4. Баймуратова Г.Р., Слесаренко А.А., Тулибаева Г.З., Черняк А.В., Волков В.И., Ярмоленко О.В. Особенности ионного транспорта в новых нанокомпозитных электролитах на основе сетчатых полимеров и наночастиц оксида кремния по данным спектроскопии электрохимического импеданса и ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля // Электрохимия. – 2018. в печати

5. Баймуратова Г.Р., Слесаренко А.А., Юдина А.В., Ярмоленко О.В. Проводящие свойства нанокомпозитных полимерных электролитов на основе диакрилата полиэтиленгликоля и наночастиц SiO<sub>2</sub> на границе с литиевым электродом // Известия АН, серия химическая. – 2018. – №9. – С.1648-1654.

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ОРГАНИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

А.А. Слесаренко<sup>1</sup>, О.В. Ярмоленко<sup>1</sup>, П.А. Трошин<sup>1,2</sup>, А.Ф. Шестаков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН,

просп. академика Семенова, д. 1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия <sup>2</sup>Сколковский институт науки и технологии, Сколковский инновационный центр, Сколково, здание 3, 143026, Москва, Россия

В настоящее время существует большой спрос на высокоэффективные и мобильные накопители энергии, которые должны все время совершенствоваться как с экономической, так и с экологической точки зрения и быть безопасными. Органические электродные материалы обеспечивают новый подход к высокоэффективным источникам тока.

Сейчас, когда неорганические материалы внедрения достигли своего предела в емкости (140-170 мАч/г), начинают возрождаться исследования по органическим электродам. В дополнение к высоким теоретическим емкостям обычно > 400 мАч/г, органические материалы обладают достоинствами, которые не достигаются в неорганических соединениях. Они являются потенциально дешевыми (без вовлечения в процесс дорогостоящих элементов) и хорошо утилизируются. Кроме того, их молекулярные структуры могут быть легко модифицированы для регулировки удельной мощности и окислительно-восстановительных потенциалов органических катодов. Также органические материалы обладают такими полезными свойствами, как легкий вес и гибкость. Но существуют и недостатки органических электродов. Они связаны с существенно низкой электронной проводимостью, при которой требуется большее количество токопроводящей добавки – углеродной сажи. Вторая проблема – растворимость органических катодов в апротонных жидких электролитах во время заряд-разрядного циклирования. Полимеризация самого катодного активного материала, а также замена жидкого электролита на полимерный частично позволяет решить эту проблему, поэтому исследование процессов, происходящих в Liорганических аккумуляторах и понимание механизмов деградации органического катода является очень актуальными.

Другой актуальной проблемой, стоящей перед исследователями литиевых источников тока, является область пониженных температур, которая, прежде всего, решается разработкой новых составов органических электролитов. Оптимальной электрохимической системой для исследования низкотемпературных составов электролитов является первичный литий-органический источник тока Li/CF<sub>x</sub>. Литий-фторуглеродные элементы были коммерциализированы более 40 лет назад и до сих пор находят свое применение. Однако в области пониженных температур литий-фторуглеродные элементы не отдают всей заложенной мощности и работоспособны только при минимальных нагрузках. В климатических условиях северных стран, где

130

температура окружающей среды в зимний период находится в интервале от -20 до -50 °C, эта проблема очень актуальна. Разработка новых современных составов жидких апротонных электролитов способна обеспечить работу источников тока при глубоких отрицательных температурах.

Для достижения этой цели были испытаны 12 вариантов смесевых электролитов на основе солей LiBF<sub>4</sub> и LiPF<sub>6</sub> и таких растворителей, как гамма-бутиролактон (ГБЛ), этиленкарбонат (ЭК), диметилкарбонат (ДМК), метилэтилкарбонат (МЭК) и метилпропионат (МП). Также для улучшения работы на границе с электродами была использована добавка 2 об.% краун-эфира 15-краун-5. Таким образом, были испытаны следующие составы: 1 - 1 M LiBF<sub>4</sub> в ГБЛ (2 + 15К5); 3 - 1 M LiBF<sub>4</sub> в ЭК/ДМК (1:1) (4 + 15К5); 5 - 1 M LiBF<sub>4</sub> в ЭК/ДМК/МП (1:1:1) (6 + 15К5); 7 - 1 M LiBF<sub>4</sub> в ЭК/ДМК/МП/МЭК (1:1:1:2) (8 + 15К5); 9 - 1 M LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3) (10 + 15К5); 11 - 1 M LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК/МП/МЭК (1:1:1:2) (12 + 15К5).

На первом этапе было исследовано фазовое состояние электролитов в диапазоне от -150 до 20 °С методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [1-2]. Найдено, что для электролитов на основе ГБЛ наблюдаются явно выраженные пики кристаллизации и плавления. При -49 °С электролит замерзает и становится непроводящим. У двойного состава № 3-4 в районе от 40 до 0 °С также наблюдаются пики плавления, что может негативно сказаться на работе источника тока. Эти же пики в меньшей степени проявляются у состава № 5 - 8. Пик кристаллизации чистого метилпропионата виден у составов 5–6, а у составов 7 и 8 он смещается в область более низких температур (95 °С). Только трехкомпонентный состав ЭК/ДМК/МЭК не имеет пиков 1-го рода и с точки зрения фазового состояния является наилучшей кандидатурой для электролита низкотемпературного источника тока.

В таблице 1 приведено сравнение НРЦ и тока короткого замыкания *I*<sub>K3</sub> для ячеек с традиционным составом и трехкомпонентным составом [2], выбранным нами по результатам ДСК-исследования.

№ эл-та	Состав электролита	НРЦ, В 20 °С	<i>I</i> кз, мА/см <sup>2</sup> 20 °С	НРЦ, В -50 °С	<i>I</i> <sub>К3</sub> , мА/см <sup>2</sup> -50 °С
1	1 MLiBF4 в ГБЛ	3.4	32	3.1	0.04
2	1 M LiBF4 в ГБЛ + 15- краун-5	3.4	48	3.2	13
9	1 MLiPF6 в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3)	3.3	152	2.5	35
10	1 MLiPF <sub>6</sub> в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3) +15-краун-5	3.8	172	2.7	68

Таблица 1 – Электрохимические характеристики элементов Li/CF<sub>x</sub>

Из таблицы 1 видно, что при -50 °С ячейка с электролитом №1 не работает (ток КЗ равен 0), при добавлении 2 об.% краун-эфира ячейка показывает ток 13 мА/см<sup>2</sup>, а при переходе на 3-х компонентный состав ячейка дает ток 35 мА/см<sup>2</sup> без добавки и 68

мА/см<sup>2</sup> с добавкой краун-эфира, что превышает показатели ячейки с традиционным электролитом при 20 °С.

Лучшие результаты по испытанию на разряд были у ячейки с электролитом №10 (рисунок 1). Из рисунка 1 видно, что добавка краун-эфира в количестве 2 об.% дает значительное преимущество. Методом квантово-химического моделирования показано, что 15К5 при понижении температуры образует проводящие слои на поверхности электрода, что облегчает электродную реакцию [1].



Рисунок 1 – Разрядная характеристика прототипа первичного источника тока Li/CF<sub>x</sub> при -50 °C

Таким образом, электролит на основе 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК/МЭК (1:1:3) с добавкой 2 об.% 15-краун-5 является очень перспективным для работы при низких температурах вплоть до -50 °C.

Следующий этап работы посвящен изучению электролитных систем на основе ионных жидкостей (ИЖ) тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIBF<sub>4</sub>) и тетрафторбората 1-этил-3-метилимидазолия (EMIBF<sub>4</sub>), которые являются новым поколением абсолютно безопасных растворителей, т.к. практически не имеют давления насыщенных паров и не растворяют органические катодные материалы.

Для этих целей были получены полимерные электролиты на основе диакрилата полиэтиленгликоля (ДАк-ПЭГ) с введением LiBF<sub>4</sub> и различным содержанием ИЖ (1, 2.5 и 6.5 моль). Необходимую проводимость порядка 10<sup>-3</sup> См/см при комнатной температуре удалось достичь только при содержании EMIBF<sub>4</sub> 6.5 моль, поэтому последующие составы электролитов были синтезированы на его основе.

Введение ИЖ в полимерную сетку также позволяет получить электролит с хорошими прочностными свойствами для использования в гибких полностью твердых источниках тока.

Методом радикальной полимеризации были получены образцы ряда новых апротонных сетчатых электролитов (таблица 2), где наряду с ИЖ были добавлены обычные растворители этиленкарбонат (ЭК) и пропиленкарбонат (ПК). Это вызвано тем, что в смеси с LiBF<sub>4</sub> с ИЖ существует конкурентный транспорт, проблему которого надо решить в сторону катионов Li<sup>+</sup>.

Все составы полимерных электролитов были изучены методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на ядрах <sup>7</sup>Li и методов электрохимического импеданса (таблица 2).

No	Мольное	соотн	ошение *	Диффузия по <sup>7</sup> Li, м <sup>2</sup> /с			σ расчет,	$\sigma_{3\kappa cn},$	
ПЭ	EMIBF <sub>4</sub>	ПК	ЭК	D <sub>S1</sub>	<b>P</b> <sub>1</sub>	D <sub>S2</sub>	P <sub>2</sub>	$(\sigma_1 + \sigma_2)$	(20 °C)
1	1	-	-	$2.0 \cdot 10^{-13}$	1	-		$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-6}$
2	2.5	-	-	$5.5 \cdot 10^{-13}$	1	-		$2.6 \cdot 10^{-5}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$
3	6.5	-	-	$5.0 \cdot 10^{-12}$	1	-		$1.5 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
4	6	3	-	$5.2 \cdot 10^{-12}$	0.9	$2.5 \cdot 10^{-10}$	0.1	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-3}$
5	6	6	-	<b>9.6</b> ·10 <sup>-12</sup>	1	-		$2.1 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-3}$
6	6	9	-	$1.3 \cdot 10^{-11}$	1	-		$2.6 \cdot 10^{-4}$	$4.4 \cdot 10^{-3}$
7	6	-	3	$6.1 \cdot 10^{-12}$	0.9	$4.0 \cdot 10^{-10}$	0.1	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$
8	6	-	6	$1.3 \cdot 10^{-11}$	1	-		$2.9 \cdot 10^{-4}$	$3.9 \cdot 10^{-3}$
9	6	-	9	$1.3 \cdot 10^{-11}$	1	-		$2.8 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2 – Составы полимерных электролитов, коэффициенты диффузии ( $D_s$ ) на ядрах <sup>7</sup>Li, заселенность фазы (P) и проводимость ( $\sigma$ )

\* Соотношение ДАк-ПЭГ и LiBF4 во всех составах равно 1:1 моль.

Из таблицы 2 видно, что при добавлении ПК (состав 4) и ЭК (состав 7) появляется очень подвижный литий ( $D_s \ 10^{-10} \ m^2/c$ , заселенность фазы 10%). При увеличении концентрации растворителей отдельной фазы не видно из-за быстрого обмена ядрами, но при этом увеличивается общий порядок  $D_s$  до  $10^{-11} \ m^2/c$ .

Таким образом, добавление карбонатных растворителей – это метод решения проблемы конкурентного транспорта катионов.

Были измерены проводимости всех составов полимерных электролитов в диапазоне температур от -40 до 120 °C и по уравнению Фогеля-Таммена-Фульчера найдены эффективные энергии активации данных электролитов. Хотя состав №9 имеет минимальную энергию активации (2.6±0.1 кДж/моль), образцы ПЭ данного состава расслаиваются (избыток ЭК выделяется в отдельную фазу), что говорит о его непригодности в практическом плане.

Таким образом, лучшими по эффективной энергии активации проводимости являются составы ПЭ 7 и 8 с ЭК, которые равны 4.6 кДж/моль.



Рисунок 2 – ДСК-кривые полимерных электролитов состава 1-3

Таким образом, нижняя граница рабочих температур для таких систем определяется началом релаксационного перехода полимерной матрицы и ограничена ~ -53°C.

Исследование термической стабильности полимерных электролитов было проведено методом термогравиметрического анализа на четырех лучших по проводимости составах ПЭ №3,7,8,9 (рисунок 3). Из рисунка 3 видно, что оптимальный состав полимерного электролита, обладающий как высокой проводимостью, так и термостабильностью – ПЭ №7 [ДАк-ПЭГ–LiBF<sub>4</sub>-EMIBF<sub>4</sub>–ЭК (1:1:6:3 моль)]. Данный состав и был выбран для дальнейших исследований в прототипах литий-органических аккумуляторов.



Рисунок 3 – Термограммы образцов ПЭ

На следующем этапе было изучено влияние состава электролитной системы на работу Li-органического аккумулятора и исследование возможных механизмов деградации полиимидного катода [3]. В качестве катодного материала для аккумулятора был выбран полиимид NDI-HY, синтезированный в ИПХФ РАН, имеющий в своей структуре карбонильные группы, по которым происходит присоединение и отщепление лития (схема 1).



Схема 1 – Электрохимическое восстановление и окисление NDI-HY

В качестве электролитов брали жидкий электролит состава 1 М LiPF<sub>6</sub> в ЭК/ДМК (1:1) и полимерный электролит состава №7, который обладает лучшими показателями по проводимости и термостабильности.

Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) прототипа литий-полиимидного аккумулятора, полученная при скорости развертки 2 мВ/с представлена на рисунке 4а. Из рисунка 4а видно, что волны восстановления (~2.20 В) и окисления (~2.73 В) симметричны, что свидетельствует об обратимом двухэлектронном процессе. На рисунке 4б представлены кривые заряда-разряда ячейки Li/NDI-HY.

Заряд-разрядное циклирование проводили при различных скоростях тока 0.1С, 0.5С и 2С, рассчитанных из теоретической емкости материала 408 мАч/г (4 е<sup>-</sup>) (рисунок 5). Интересно отметить, что с полимерным электролитом падения емкости не наблюдалось, и кулоновская эффективность составляла ~ 100 % на протяжении всех 740 циклов. Таким образом, внедрение ионов Li<sup>+</sup> в органический катод было полностью обратимым в отличие от аккумуляторов, собранных с использованием жидкого электролита. По-видимому, молекулы растворителя, присутствующие в жидком электролите, способствуют деградации катода NDI-HY.





Низкая емкость элемента с полимерным электролитом объясняется конкуренцией катионов Li<sup>+</sup> и EMI<sup>+</sup>. В ИЖ не удается получить полную емкость по литию, но при этом практически отсутствует деградация катода.



Рисунок 5 – Циклическая работоспособность аккумулятора Li/NDI-HY с жидким электролитом при скоростях: 2С (кривая 1); 0.5С (кривая 2); 0.1С (кривая 3). Кривая 4 показывает поведение аккумулятора с полимерным электролитом, скорость тока составляет 0.5С

Для объяснения полученных результатов было проведено квантово-химическое моделирование молекулярной структуры повторяющегося звена димера NDI-HY (рисунок 6) [3].



Рисунок 6 – 3D-модель из четырех полиимидных олигомеров, легированных двумя атомами Li

Методом квантово-химического моделирования найдено, что при восстановлении может происходить спонтанное расщепление N-N связи в цепи, что приводит к дефрагментации полимера (схема 2).



Схема 2 – Спонтанное расщепление N-N-связи в основной цепи NDI-HY при восстановлении и образование координационного полимера II, состоящего из нескольких фрагментов с низким молекулярным весом, соединенных ионами Li<sup>+</sup>

Этот процесс определяется скоростью заряд-разрядного циклирования. Чем больше скорость циклирования, тем больше вероятность того, что цепь останется целой и ее фрагменты не успеют раствориться в жидком электролите.

### Выводы

В результате исследования предложены новые составы электролитов для работы  $Li/CF_x$ -системы при низких температурах. Использование небольшой добавки 15-краун-5 обеспечивает интервал рабочих температур до -50 °C, повышенные вольтамперные характеристики и разрядную емкость катода. Показано, что добавка 15-краун-5 обеспечивает работоспособность  $Li/CF_x$ -системы при -50 °C за счет двух факторов: понижения температуры стеклования электролита и образования проводящего слоя из краун-эфиров на границе с электродами.

Впервые синтезированы и исследованы новые полимерные электролиты на основе диакрилата полиэтиленгликоля, соли LiBF<sub>4</sub> с добавкой ионных жидкостей имидазолиевого ряда и карбонатных растворителей. Найден состав, обеспечивающий высокую проводимость  $2 \cdot 10^{-3}$  См/см при 20 °C и  $1 \cdot 10^{-2}$  См/см при 100 °C и хорошую термостабильность до 100 °C. Данный электролит обеспечивает стабильную работу Li-полиимидного аккумулятора в течение 740 циклов заряда-разряда.

Впервые экспериментально и теоретически изучен механизм деградации обусловлен полиимидного катодного материала, который дефрагментацией полимерной цепи BO время восстановления с последующим растворением низкомолекулярных фрагментов образующихся В органическом электролите. Показано, что высокая скорость (2С) заряд-разрядного циклирования и использование электролита на основе ионной жидкости стабилизирует работу литий-органической системы.

### Список использованных источников

1. Ignatova (Slesarenko) A.A., Yarmolenko O.V., Tulibaeva G.Z., Shestakov A.F., Fateev S.A. Influence of 15-crown-5 additive to a liquid electrolyte on the performance of  $\text{Li/CF}_x$  – systems at temperatures up to -50 °C // Journal of Power Sources. - 2016. -V. 309. - P. 116-121.

2. Игнатова (Слесаренко) А.А., Тулибаева Г.З., Ярмоленко О.В., Фатеев С.А. Электролитные системы для первичных литий-фторуглеродных источников тока и их работоспособность в широком интервале температур // Электрохимия. - 2017. – т. 53. – № 3. –С. 330–339.

3. Shestakov A.F., Yarmolenko O.V., Ignatova (Slesarenko) A.A., Mumyatov A.V., Stevenson K.J., Troshin P.A. Structural origins of the capacity fading in the lithium-polyimide battery // Journal of Materials Chemistry A. - 2017. - v.5. - P.6532-6537.

## ПОЛИМЕРНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СЕПАРАТОРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Е.И. Мезенин, Ю.А. Мезенина

Обнинский институт атомной энергетики (ИАТЭ НИЯУ МИФИ), Студгородок, д. 1, 249030, Обнинск, Калужская обл., Россия

#### Введение

В настоящее время в качестве диэлектрических сепараторов для накопителей электрической энергии используются полимерные материалы толщиной более 40 мкм, например, мембраны, сделанные из полиэтилена, полипропилена и их сочетаний, известные под названием Celgard, HiPore, U-Pore, Teklon, Solupur и так далее [1,2,3] и сепараторы из целлюлозы [4,5], что обеспечивает им оптимальную ионную проницаемость и механическую прочность, что, однако, сказывается на удельной электрической ёмкости накопителей. Уменьшение толщины диэлектрических сепараторов позволит увеличить удельную электрическую ёмкость накопителей и уменьшить их внутреннее электрическое сопротивление.

Электроформование, при котором волокно вытягивается из раствора полимера электростатическим полем, известно как способ создания волоконной продукции [6]. Процесс, как правило, проводится в стационарном режиме электростатического вытягивания раствора полимера в струи, когда филаменты раствора полимера претерпевают отверждение В межэлектродном пространстве [7,8,9]. Ранее проведённые работы позволили сделать выводы о возможности проведения электроформования с результатом в виде мембраноподобных структур [10,11]. Использование электроформования для создания мембраноподобных структур позволяет создавать тонкие (<30 мкм) пористые полимерные слои, которые могут быть применены в качестве диэлектрических сепараторов для накопителей электрической энергии. Для этого возможно использовать стационарный и нестационарный режимы электроформования с условиями нарушения формирования на подложке волоконных структур И получением мембраноподобных спайных структур. Переход В нестационарный режим при значительном увеличении напряжённости электрического поля и уменьшения пролётного промежутка волокон, позволяет формировать сложные спайные структуры, морфологию которых можно варьировать параметрами процесса электроформования. Это позволяет создавать материалы с высокой пористостью, малой толщиной и хорошей механической прочностью.

## 1 Синтез полимерных диэлектрических сепараторов методом электроформования

Для синтеза сепараторов был использован раствор полиакрилонитрила (ПАН) в диметилформамиде (ДМФА) с массовой концентрацией полимера 8%. Раствор формовался на самосборной установке для электроформования с ЧПУ, состоящей из сканирующей вращающейся электрод - фильеры, инфузионного насоса и

высоковольтного блока питания (до 50 кВ, 1.5 мА). Скорость вращения электрода оставалась фиксированной – 300 об/мин, разность потенциалов на электродах составила 8 кВ. Получен образец, наиболее удовлетворяющий определению мембранного материала толщиной 5 мкм. Снимки образца, полученные с помощью растровой электронной микроскопии, представлены на рисунках 1 и 2. Сепаратор из ПАН формировался на полимерной подложке, установленной на вращающийся электрод при межэлектродном расстоянии 4 см и разности потенциалов 8 кВ (постоянный ток). Суперконденсатор, изготовленный с использованием в качестве диэлектрического сепаратора данного образца, показал работоспособность с использованием электролита из серной кислоты.



Рисунок 1 – РЭМ образца ПАН волокна со стороны подложки (съёмка РЭМ в отражённых электронах)



Рисунок 2 – РЭМ образца ПАН волокна со стороны подложки (съёмка РЭМ в отражённых электронах), в большем увеличении

Экспериментально было установлено, что в зависимости от созданных условий электроформования возможно получение следующих структур:

Волокнистый материал (классическое электроформование);

Мембранный материал;

Комбинированная структура.

Всем стадиям предшествует вытяжение нити раствора полимера из фильеры и формирование характерного для электроформования факела (рисунок 3).



Рисунок 3 – Межэлектродное расстояние в 4 см и факел из филаментов

Измерено влагопоглощение для образцов, полученных при разном межэлектродном расстоянии, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Изменение влагопоглощения при варьировании межэлектродного расстояния

Образец, №	Межэлектродное расстояние, см	Водопоглощение
1	2	9,9
2	3	11,2
3	4	14,1
4	7	16,5

Результаты измерений скоростей дрейфа волокон и их характерных времён нахождения в межэлектродном пространстве сведены в таблицу 2.

Образец, №	Расстояние между электродами, см	Скорость дрейфа волокон, м/с	Время дрейфа, с			
5	3,8	5,8	0,007			
6	4	4,7	0,009			
7	5	4,2	0,012			

Таблица 2 – Характеристики дрейфующих волокон в межэлектродном пространстве

### 2 Обсуждение результатов

Волокнистая представляет собой классический структура продукт электроформования. Материал в таком виде получается, когда для вытянутых волокон раствора полимера создаются условия: значительное межэлектродное расстояние и малая концентрация паров растворителя в нём, что обеспечивает практически полное отверждение волокон, которые успевают хаотически несколько раз поменять свою ориентацию В пространстве И, укладываясь, прижиматься К поверхности электростатическими силами [6].

Мембранная структура представляет собой спайный полимерный материал, обладающий сквозной пористостью.

Было сделано предположение, что большее значение остаточного заряда на формируемой структуре должно обеспечить большую прижимающую силу к коллектору, действующей на структуру. При сочетании с созданием условий формирования влажной структуры были созданы условия формирования однородной мембрано-волокнистой структуры. Экспериментально показано, что, изменяя условия электроформования – насыщенность парами растворителя полимера межэлектродного расстояния, скорости движения фильеры (экспозиции на поверхность вращающегося электрода) – возможно добиться спайных, преимущественно мембранных структур.

Обнаружен эффект, когда вместо мембранной структуры при значительной толщине получаемого слоя и неизменном межэлектродном расстоянии, получается слоистый мембрано-волокнистый продукт, что связано, по-видимому, с капиллярным эффектом (отвод растворителя вглубь уже сформированного слоя), но влияние накапливаемого остаточного заряда поверхности на находящиеся в межэлектродном пространстве неотверждённые филаменты незначительно. Это предположение доказывается формированием островной структуры со стороны собирающей полимерной подложки, которая свидетельствует о движении растворителя от поверхности вглубь по образованным капиллярам и его локализации (накоплении) в виде островной структуры (рисунок 1 и 2).

Ряд образцов из ПАН, полученных при разных межэлектродных расстояниях, но с фиксированной разностью потенциалов 8 кВ, показывают тенденцию к уменьшению влагопоглощения при уменьшении межэлектродного расстояния (таблица 1), что связано с постепенным насыщением слоёв неотвердевшим растворов с формированием обильных спайностей и потерей пористости. Образцы формовались при одинаковой разности потенциалов, поданной на электроды, и при одинаковых параметрах сканирования поверхности вращающегося электрода.

Обнаружено возрастание скорости дрейфа при уменьшении межэлектродного расстояния, что обусловлено, по результатам измерений, нелинейностью зависимости электрического тока (в том числе ионного) от расстояния до осадительной подложки.

При малых межэлектродных расстояниях времени для испарения, например, ДМФА, будет недостаточно, что приводит к формированию влажного слоя с преобладанием неотверждённых волокон. Дополнительным фактором, влияющим на отверждение волокон, является скорость сканирования фильеры над поверхностью вращающегося вала и скорость вращения вала. При средней скорости 300 об/мин вращающийся вал диаметром 40 мм имеет линейную скорость 63 м/с, что является, очевидно, превалирующим фактором в сравнении с ионным ветром (0.34 м/с).

Большие скорости вращения могли бы создать условия, когда при малых межэлектродных расстояниях, позволяющих получать более плотные структуры, обладающие меньшей толщиной, создаётся выделенное направление для получаемой структуры, следовательно, высокие скорости вращения нежелательны с целью сохранения удовлетворительной однородности конечных структур. Величина сквозных токов для полимерной подложки из полиэтилена толщиной менее 15 мкм оказывается достаточно большой, чтобы проводить через себя заряд, не позволяя произойти множественным электрическим пробоям по всей поверхности.

#### Заключение

Показана принципиальная возможность синтеза мембраноподобных структур для сепараторов конденсаторов методом электроформования путём изменения технологических параметров процесса. Сделаны оценки скорости дрейфа филаментов (4,7-5,8 м/с) и их характерные времена нахождения (9-7 мс) в межэлектродном пространстве при формировании спайных слоёв на осадительном электроде. Получены тонкие (3-5 мкм) слои мембранных структур с водопоглощением от 5,2 до 16,5.

Полученные мембраны могут использоваться в качестве сепараторов суперконденсаторов и прекурсоров углеродных электродов.

### Список использованных источников

1. Kalnaus S., Kumar A., Wang Y., Li J., Simunovic S., Li J., Turner J.A., Gorney P. Strain distribution and failure mode of polymer separators for Li-ion batteries under biaxial loading // J. Power Sources. – 2018. – Vol.378. – p.139-145.

2. Arora P., Zhang Z.J. Battery Separators // Chemical Reviews. – 2004. – Vol.104. – №10. – p.4419-4459.

3. Xe C., Xiao M., Wang S., Han D., Meng Y. Electrostatic shield effect: An effective way to modify Celgard membrane separator used in lithium-sulfur battery // J. Electrochemistry Science. – 2017. – Vol.12. – p.6751-6762.

4. Jiang L., Foord J.S., Nelson G.W. Natural Cellulose Materials for Supercapacitors // J. Electrochimica Acta. – 2016. – Vol.192. – p.251-258.

5. Rong Liu, Lina Ma, Huang S., Jia Mei, Jun Xu, Yuan G. Polyaniline/graphene/bacterial cellulose flexible electrodes for supercapacitor // J. New journal of chemistry. – 2016.

6. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / под ред. профессора В.Н.Кириченко. — Москва: 2001. — 231 с.

7. Lee J.H., Shin D.W., Nam K.B., Gim Y.H., Ko H.S., Seo D.K., Lee G.H., Kim Y.H., Kim S.W., Oh T.S., Yoo J.B. Continuous bundles of aligned electrospun PAN nano-fiber using electrostatic spiral collector and coverging coil // J. Polymer. – 2016. – Vol.84. – p.52-58.

8. Balogh A., Cselko R., Demuth B., Verreck G., Mensch J., Marosi G., Nagy Z.K. Alternating current electrospinning for preparation of fibrous drug delivery system // International journal of pharmaceutics. – 2015. – Accepted manuscript. – IJP 15152.

9. Березина О.Я., Кириенко Д.А., Маркова Н.П., Пергамент А.Л. Синтез микрои нанонитей пентаоксида ванадия методом электроспиннинга // Журнал технической физики. – 2015. – том 85. – вып.9.

10. Мезенин Е.И. Структурирование полимерных материалов методом электроспиннинга // Тезисы докладов VI Международной молодежной научной

школы-конференции «Современные проблемы физики и технологий». – М.: НИЯУ МИФИ. – 2017. – с. 270-271.

11. Мезенин Е.И. Структурирование полимерных материалов методом электроспиннинга // Тезисы докладов XIV Международного семинара «Структурные основы модифицирования материалов». – Обнинск. – 2017. – с.125-127.

УДК 544

# DOI: https://doi.org/10.26103/MZ.2019.92.41.010 ТОПЛИВНЫЕ ВОДОРОДНО-КИСЛОРОДНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ С ТВЕРДОПОЛИМЕРНЫМ ВОДОРОДНЫМ ПРОВОДНИКОМ

Е.В. Колоколова<sup>1</sup>, А.М. Михайлова<sup>1</sup>, Е.А. Леонова<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., ул. Политехническая, 77, 410054 Саратов, Россия
<sup>2</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

В настоящее время в промышленно развитых странах обострились проблемы, связанные с производством, распределением и экологическими последствиями использования различных сырьевых ресурсов в энергетике и на транспорте. Эти проблемы стали объектом международной политики и предметом обсуждения на саммитах «большой восьмерки» [1]. Выброс огромного количества токсичных отходов в результате привычных методов использования энергетических ресурсов негативно влияет на окружающую среду, вызывает необратимые климатические изменения и т.д. На преодоление указанных экологических проблем направлены решения, принятые в рамках соглашения о сотрудничестве между Европейским Сообществом и США по стратегии развития и внедрения концепции по водородной энергетике и топливным элементам [2,4]. Это соглашение дало существенный импульс исследованиям по энергосбережению и развитию водородной энергетики, в том числе по использованию твердополимерных топливных элементов (ТПТЭ).

Интенсификация и расширение исследований в указанной области привели к появлению большого количества разработок, направленных на создание автомобилей, использующих альтернативные виды топлива и альтернативные силовые установки. Двигатели внутреннего сгорания, которые доминировали на автомобилях в течение прошедшего столетия, уступают место более экологически чистым, эффективным и бесшумным конструкциям. Их широкое распространение на данный момент сдерживается не техническими, а, скорее, экономическими и социальными проблемами. Для их широкого применения требуется создать определенную инфраструктуру по развитию производства альтернативных видов топлива, создать и распространить новые заправочные станции. Использование водорода в качестве автомобильного топлива потребует также решения вопросов хранения, доставки и распределения его, с принятием серьезных мер безопасности.

На протяжении последних лет большинство ведущих мировых производителей автомобилей инвестируют большие средства в разработку конструкций автомобилей, использующих топливные элементы. В настоящее время очень интенсивно происходит совершенствование конструкций таких автомобилей. Одна из наиболее многообещающих систем на сегодня — протонно-обменный мембранный топливный элемент —(PEMFC — Protone Exchange Membrane Fuel Cell). Этот тип топливного

144
элемента является наиболее перспективным, поскольку он может приводить в движение автомобили, автобусы и другие транспортные средства.

Топливный элемент — это химический источник тока, длительная и непрерывная работа которого обеспечивается благодаря постоянному подводу к электродам новых порций реагентов и отводу продуктов реакции. Топливный элемент (ТЭ) очень похож на аккумулятор, который можно зарядить и затем использовать накопленную электрическую энергию.

Двигатели внутреннего сгорания сжигают топливо и используют давление, созданное расширением выделяющихся при сгорании газов, для выполнения механической работы. Аккумуляторные батареи хранят электрическую энергию, преобразовывая ее затем в химическую энергию, которая при необходимости может быть преобразована обратно в электрическую энергию.

ТЭ обеспечивает выработку электрического тока постоянного напряжения, который может использоваться для привода в действие электродвигателя, приборов системы освещения и других электросистем в автомобиле.

Электричество, произведенное топливными элементами, может использоваться в электрической трансмиссии автомобиля для получения механической энергии для привода в движение автомобиля. Работа преобразователя электроэнергии заключается в преобразовании постоянного электрического тока, произведенного топливными элементами, в переменный ток, на котором работает тяговый электродвигатель транспортного средства.

Возможность непосредственного получения электричества в результате химической реакции впервые была продемонстрирована еще У.Гроувом в 30-х гг. XIX в. В течение последующего столетия происходило развитие соответствующих теоретических представлений и создавались топливные элементы различных типов. Значительным событием стало создание в 1962 г. топливного элемента с полимерной мембраной на основе сульфированного полистирола. С этого момента начался интенсивный этап исследований по разработке ТПТЭ и, соответственно, по созданию необходимых для их функционирования полимерных мембран [3].

Топливные элементы и созданные на их основе установки обладают целым рядом преимуществ по сравнению с тепловыми генераторами:

возможность снижения вредных выбросов более чем на порядок;

высокий кпд (вплоть до 90%) превращения топлива в электрическую энергию; бесшумность работы;

возможность использования различных видов топлива.

В настоящее время известно несколько типов топливных элементов, различающихся используемыми химическими процессами. Обычно ТЭ классифицируются по типу применяемого в них электролита.

Электролит обеспечивает перенос ионов между электродами и, в то же время, препятствует переносу топлива из анодной области в катодную и диффузии окислителя в противоположном направлении, что предотвращает их прямое взаимодействие.

Эффективность работы ТЭ всех типов определяется следующими общими факторами:

- особенностями конструкции и возможностями ее усовершенствования;

- эффективностью катализатора;

- особенностями функционирования электролита.

Твердые электролиты на основе оксидов и полимерные электролиты предпочтительны по сравнению с жидкими электролитами ввиду более широких возможностей в конструировании ТЭ и их эксплуатации. Наиболее перспективными считаются ТЭ на основе полимерных электролитов в виде тонких мембран.

Основные требования, предъявляемые к материалам для полимерных твердых электролитов, таковы:

- высокая ионная (протонная) проводимость;

- устойчивость в окислительно-восстановительных средах;

- низкая проницаемость по отношению к используемому топливу;

- механическая прочность, поскольку в составе ТЭ полимерный электролит используется в виде тонкой мембраны; способность удерживать воду в условиях эксплуатации, поскольку перенос протонов происходит в гидратированной форме мембраны;

- относительно низкая стоимость.

С учетом перечисленных требований наилучшими свойствами для применения в качестве мембраны ТЭ обладают полимерные системы на основе твердых протонпроводящих электролитов. На рисунке 1 представлен ТЭ с твердоэлектролитной мембраной.



Рисунок 1 - ТЭ с твердоэлектролитной мембраной

Протонная проводимость в таких материалах определяется наличием гидрофильных каналов, по которым происходит транспорт подвижных протонов. Источником их являются кислотные группы полимерной матрицы.

В настоящей работе с целью получения твердополимерных мембран, обладающих суперионным эффектом в диапазоне комнатных температур, использованы производные сульфо - и гетерополикислот и пленкообразующие системы: поливиниловый спирт (ПВС) – вода (система 1); полиакрилонитрил (ПАН) - диметилформамид (ДМФ).

Проведены мембран, полученных исследования методом поликонденсационного наполнения сополимерного полиакрилонитрильного (ПАН) волокна, являющегося аналогом смолы КУ-1[5]. Разработаны некоторые варианты состава твердополимерных мембран, полученных золь-гель методом. Размеры частиц, способом, 2-4полученные данным лежат В интервале HM. Значение электропроводности протонпроводящих мембран, включающих в качестве наполнителя твердый электролит, выбранный из ряда сульфо - и гетерополикислот, лежит в диапазоне  $10^{-5} - 10^{-2}$  (Ом · см) <sup>-1</sup> [6].

Для определения состава и электрофизических свойств использовались следующие приборы: Фурье спектрометр INFRA LUM FT 801; дериватограф системы А.Эрдей; дифрактометр ДРОН-4 Ф.Паулик, И.Паулик, с использованием рентгеновской трубки с медным анодом (Cu-K<sub>a</sub> излучение). Параметры протонного переноса и диэлектрического состояния мембран определяли из вольтамперных характеристик (ВАХ) снятых в постояннотоковом режиме и методом импедансной спектроскопии, который проводили на импедансметре «Элинс Z-350М» и на прецизионном анализаторе компонентов WK6430B в интервале частот от 0,1Hz до1МНz на симметричных ячейках с Ті пуансонами с последующим анализом полученных годографов импеданса графоаналитическим методом при Т=298К.

На рисунке 2 представлены результаты определения электропроводности мембран методом импедансной спектроскопии в электрохимической ячейке Ti/ мембрана /Ti при 298 К и относительной влажности H=52%.



Рисунок 2 - Годографы импеданса мембран различного состава в диапазоне частот 100Гц-990 кГц

Как показали результаты исследований, электропроводность мембран с сульфо - и гетерополикислотами довольно высока s=1,1·10<sup>-3</sup> – 0,5·10<sup>-2</sup> Om<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>.

Электронная составляющая проводимости, измеренная в постоянном токе по методу Хебба-Вагнера в электрохимической ячейке с обратимым электродом H<sub>2</sub>, Pd, и необратимым Ti анодом при 298 К лежит в пределах 10<sup>-8</sup> -10<sup>-9</sup> Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. Следовательно, вклад электронной составляющей в общую электропроводность пренебрежимо мал [7].

В изученном интервале влажности окружающей среды все мембраны обладают высокой ионной проводимостью. По мере увеличения влажности проводимость растет, как это можно видеть на рисунке 3 на примере системы Ti/ мембрана/Ti.



Рисунок 3 - Годографы импеданса твердополимерной мембраны при различной влажности

Температурная зависимость проводимости имеет аррениусовский характер. Определены значения энергии активации проводимости и предэкспоненциальный множитель для мембран по уравнению Аррениуса:

$$\sigma T = (2,86 \pm {}^{6,4}_{1,9}) 10^2 \exp[-(0,15 \pm 0,03) eV/kT], OM^{-1} cM^{-1} K$$
(1)

$$\sigma T = (8,017 \pm {}^{6.22} + {}^{3.5})10^2 \exp[-(0,21 \pm 0,03) eV/kT], OM^{-1}CM^{-1}K$$
(2)

В результате проведенных исследований выбран оптимальный состав твердополимерной мембраны, который, при наличии удовлетворительных механических свойств, обладает высокой протонной проводимостью и в дальнейшем может быть использован в ТЭ.

ТЭ с твердополимерной мембраной — одна из наиболее многообещающих систем, по мнению ведущих производителей автомобилей, и в настоящий момент этот тип ТЭ рассматривается как наиболее перспективный.

Автомобиль на ТЭ, по сравнению с автомобилем традиционной схемы, имеет массу примерно на 40 % меньше, что обеспечивает ему отличную динамику, а запас сжатого водорода дает возможность значительно увеличить пробег.

#### Список использованных источников

1. П.Е.Матковский, С.М.Алдошин, В.Н.Троицкий, Р.С.Яруллин, М.Н.Смирнов, А.А.Борисов. Современная энергетика. ИПХФ РАН, Черноголовка, 2007.

2. European Commission. Eur20719 EN — Hydrogen Energy and Fuel Cells — A Vision of Our Future. Office for Official Publications of the European Committees, Luxemburg, 2003.

3. T.A.Zawodzinski, C.Deronin, S.Radsinski, R.J.Sherman, U.T.Smith, T.E.Spenger, S.Gottesfeld. J. Electrochem. Soc, 140, 1041(1993).

4. Г.А. Месяц, М.Д.Прохоров. Вестн.РАН, 74, 579(2004).

5. Михайлова А.М., Сигейкин Г.И., Колоколова Е.В., Дуброва Т.В., Михайлов Е.Д. «Суперионные протонпроводящие нанокомпозиты для элементов водородной энергетики» // Российский химический журнал. - 2016. - Т. LX, № 3, вып. 1. - С. 26-30

6. Михайлова А.М., Колоколова Е.В., Симаков В.В., Гоффмаан В.Г. «Новый тип мембран на основе волокнистых материалов» // Альтернативная энергетика и экология, 2006, № 6, с. 71.

7. Михайлова А.М., Колоколова Е.В., Никитина Л.В., Лапшов Р.В., Топоров Д.В., Гоффмаан В.Г. «Полимерный композит на основе гетерополикислот для водородной энергетики» // Альтернативная энергетика и экология, 2006, № 6, с. 60 – 62.

# ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЛОИ НА ОСНОВЕ СТАБИЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ<sup>\*</sup>

А.Р. Тамеев, О.Л. Грибкова, О.Д. Якобсон, А.А. Некрасов

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский проспект, д.31, стр.4, 119071, Москва, Россия

### Введение

В последнее десятилетие активно проводятся исследования по созданию солнечных элементов, позволяющих максимально эффективно преобразовывать энергию солнечного излучения в электрическую. Получение легких по весу и недорогих по стоимости гибких пленочных фотопреобразователей возможно на основе органических солнечных элементов (ОСЭ). С целью достижения максимального КПД в структуру ОСЭ включают зарядо-транспортные слои между активным слоем и электродами, которые способствуют более эффективному разделению и транспорту заряда [1]. Оптимизация свойств дырочно-транспортных слоев (ДТС) является актуальной проблемой, которую позволяет решить разработка новых функциональных материалов, в частности, создание полимерных нанокомпозитов. В подавляющем числе работ в качестве основного компонента таких полимерных нанокомпозитов для ДТС используют коммерчески доступную дисперсию поли-3,4-этилендиокситиофена, полистиролсульфонатом (ПЭДОТ-ПССК). стабилизированного Однако характеристики ПЭДОТ-ПССК сохраняются не дольше полугода [2], поэтому требуется поиск альтернативы для его замены. Ранее нами был разработан метод получения стабильной дисперсии проводящего полимера – полианилина (ПАНИ), синтезируемого в присутствии поли-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты (ПАМПСК) [3]. Получаемый в результате комплекс ПАНИ-ПАМПСК обладал хорошей пленкообразующей способностью, а также сохранял стабильность оптических и электрических свойств и стабильность к агрегированию в течение, по меньшей мере, 2-х лет. Основные носители заряда в полупроводнике ПАНИ - дырки. Введение в ПАНИ 2D наноструктур с электронной проводимостью придает получаемому композиту способность к транспорту электронов, а также образует в слое границу раздела двух фаз, на которой проходит рекомбинация электронов и дырок, что обеспечивает возможность формирования из таких нанокомпозитов зарядотранспортных слоев с биполярной проводимостью.

Графен - известный двумерный углеродный наноматериал с уникальными электрическими, тепловыми, механическими и поверхностными свойствами, привлекает внимание исследователей в качестве компонента различных композитов. В литературе описано много способов введения графена в проводящие комплексы ПАНИ

<sup>&</sup>lt;sup>•</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №16-29-06423.

[4-7]. Вместе с этим примером успешного применения таких нанокомпозитов в устройствах органической электроники практически не описано, за исключением работы [7], где композит оксида графена и комплекса ПАНИ был использован в ячейках Гретцеля в качестве анода.

Другим примером 2D наноматериала с полупроводниковыми свойствами является дисульфид молибдена MoS<sub>2</sub>. Однако до сих пор не предпринималось никаких попыток введения 2D наноструктур MoS<sub>2</sub> в водные дисперсии комплексов ПАНИ и полимерных кислот, а также не описаны пути получения оптически прозрачных пленок нанокомпозитов ПАНИ-поликислота/MoS<sub>2</sub>, которые могли бы использоваться в качестве зарядо-транспортных слоев ОСЭ.

В настоящей работе представлен одностадийный метод получения нанокомпозитов на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК, включающих в свой состав графен и графеноподобные 2D наноструктуры MoS<sub>2</sub>. Полученные нанокомпозиты исследованы методами спектроскопии в УФ-, видимой и ближней ИК-областях, атомно-силовой микроскопии, Кельвин-зондовой силовой микроскопии, изучены их электрофизические характеристики. Нами показана перспективность применения слоев, разработанных нанокомпозитов, в миниатюрных солнечных элементах в качестве зарядо-транспортных слоев, обеспечивающих высокоэффективное разделение и сбор носителей заряда на электродах.

### Экспериментальная часть

Комплексы ПАНИ-ПАМПСК были получены по описанной ранее методике [8]. Для исследований использовали поликислоту ПАМПСК (Mw ~ 2 000 000, "Sigma-Aldrich"). Графен различной степени окисления был получен механохимическим способом, как описано в работах [9-10]. Оксид графена (ГО), слабоокисленный графен (СОГ) были использованы в форме водной дисперсии. Неокисленный графен (Г) был использован в виде дисперсии в этаноле. Использовали дисульфид молибдена MoS<sub>2</sub> ("2D Semiconductors", США), который диспергировали в этаноле с помощью ультразвука.

Формирование нанокомпозитов проводили по разработанному одностадийному методу получения путем ультразвукового смешивания дисперсий готовых компонентов в течение 10 минут: водной дисперсии комплекса ПАНИ-ПАМПСК и дисперсии графена или дисульфида молибдена в этаноле или водной дисперсии оксида графена. Содержание дисульфида молибдена варьировалось от 1 до 10 мас.%, содержание графена (оксида графена) в нанокомпозите составляло 1 масс.%, поскольку зависимость оптических, электрических, структурных свойств нанокомпозитов ПАНИ-ПАМПСК и графена от концентрации введенной добавки графена была изучена ранее [11].

Электропроводность слоев нанокомпозитов определяли с помощью четырехзондового метода. Источником тока и измерителем разности потенциалов служили соответственно Keithley 2601 и Keithley 236, синхронизированные с помощью компьютерной программы. Погрешность измерений проводимости не превышала 5%.

Полученные нанокомпозиты и комплекс ПАНИ-ПАМПСК выступали в качестве ДТС ОСЭ, используемый фотоактивный слой (ФС) представлял собой стандартную композицию на основе поли-3-гексилтиофена (РЗНТ) и производного фуллерена РС<sub>71</sub>ВМ. Структура ОСЭ была следующей: ITO/нанокомпозит (50 нм)/РЗНТ:РС<sub>71</sub>ВМ (200 нм)/LiF(1 нм)/Al (80 нм).

## Результаты и обсуждение

Исследование особенностей формирования слоев нанокомпозитов (агрегирование и пространственное распределение дисперсной фазы в твердом слое) с помощью атомно-силовой микроскопии показало [11-12], что слой комплекса ПАНИ-ПАМПСК имеет однородную поверхность. В случае нанокомпозитов ПАНИ-ПАМПСК с неокисленным графеном (Г) наблюдается образование значительного количества агрегатов, которые, вероятно, представляют собой стопки графена. Образование таких стопок, по-видимому, является результатом склонности самого графена к агрегации в результате  $\pi$ -взаимодействия своих базисных плоскостей. Окисленный (ОГ) и слабоокисленный (СОГ) графены распределяются равномерно в матрице комплекса ПАНИ-ПАМПСК, увеличивая общий рельеф слоя, и поверхность слоев нокомпозитов характеризуется невысокой шероховатостью. MoS<sub>2</sub> распределяется достаточно равномерно в матрице ПАНИ-ПАМПСК, увеличивая общий рельеф слоя, а также образуя агрегаты меньшего размера чем Г. Образование таких включений может быть связано с тенденцией MoS<sub>2</sub> к агрегации в кислотном растворе (рН дисперсии ПАНИ-ПАМПСК составляет около 3) [13].

Таким образом, введение неокисленного графена и дисульфида молибдена в состав пленки комплекса ПАНИ-ПАМПСК приводит к возрастанию шероховатости поверхности слоя, что должно способствовать повышению эффективности работы ОСЭ при использовании таких слоев в качестве ДТС.

В таблице 1 приведены электрические свойства пленок, полученных нанокомпозитов ПАНИ-ПАМПСК с добавками графена различной степени окисления или MoS<sub>2</sub> различной концентрации, а также исходного комплекса ПАНИ-ПАМПСК.

Видно, что полученные нанокомпозиты и сам комплекс ПАНИ-ПАМПСК характеризуются достаточным уровнем электрической проводимости. В случае добавок графена, введение слабоокисленного графена (СОГ) является наиболее эффективным для улучшения проводимости (до 20 раз по сравнению с исходным комплексом ПАНИ-ПАМПСК). В случае добавок MoS<sub>2</sub> наблюдается рост проводимости пленок нанокомпозитов с увеличением концентрации MoS<sub>2</sub>. Причиной последнего, вероятно, является увеличение концентрации носителей зарядов. Таким образом, изменяя степени окисления графена или содержание MoS<sub>2</sub> в нанокомпозите с ПАНИ-ПАМПСК возможно направленное регулирование электрической проводимости полученных пленок.

Добавка к ПАНИ	Электропроводность, См/см
-	1.5.10-2
Г (1 масс.%)	3.0.10-2
СОГ (1 масс.%)	2.5.10-1
ОГ (1 масс.%)	2.0 10-2
МоS <sub>2</sub> (1 масс.%)	4.0·10 <sup>-2</sup>
МоS <sub>2</sub> (10 масс.%)	$1.1 \cdot 10^{-1}$

Таблица 1 - Электропроводность пленок комплексов ПАНИ-ПАМПСК и пленок нанокомпозитов ПАНИ-ПАМПСК с графеном различной степени окисления и MoS<sub>2</sub>

Оценка пригодности полученных нанокомпозитов и комплексов ПАНИ-ПАМПСК для применения в качестве ДТС ОСЭ показала, что разработанные комплексы и нанокомпозиты также удовлетворяют предъявляемым требованиям по оптическим характеристикам: спектроскопия (спектрофотометр UV-3101PC (Shimadzu)) показала, что на основе полученных нанокомпозитов и комплексов ПАНИ-ПАМПСК возможно сформировать тонкие сплошные пленки, имеющие достаточный уровень пропускания (более 75%). При этом характер электронного спектра слоя ПАНИ-ПАМПСК практически не изменяется с введением добавок [11-12].

Для оценки положений энергетических уровней нанокомпозитов проводящего полимера ПАНИ-ПАМПСК с добавками 2D наноструктур с увеличенной шероховатостью использовалась Кельвин-зондовая силовая микроскопия (микроскоп Enviroscope AFM, Bruker). На рисунке 1 представлены изображения образцов ПАНИ-ПАМПСК/Г и ПАНИ-ПАМПСК/МоS<sub>2</sub> и их поперечные сечения в области выступания наноразмерных включений.

На профилях (рисунок 1 б и г, кривая 1) видны четкие пики включений графена с амплитудой около -5.4 эВ и  $MoS_2$  с амплитудой около -4.4 эВ, при этом усредненный энергетический уровень поверхности полимерной матрицы находится в диапазоне - 4.7÷-4.9 эВ. Результаты расчетов показывают, что стеки  $MoS_2$  обладают более низким значением работы выхода, чем ПАНИ-ПАМПСК ( $\Delta WF \sim 0.3$  эВ), в то время как работа выхода для стеков графена в слое ПАНИ-ПАМПСК/Г на 0,4 эВ выше. В последнем случае это может способствовать более эффективной инжекции дырок из композитного слоя.

Была исследована возможность использования полученных нанокомпозитов ПАНИ-ПАМПСК с графеном различной степени окисления в качестве ДТС ОСЭ с объемным гетеропереходом. В таблице 2 приведены численные характеристики сформированных ОСЭ.



Рисунок 1 - Изображения поверхностей нанокомпозитных слоев ПАНИ-ПМПСК/Г(10%) (а), ПАНИ-ПМПСК/МоS<sub>2</sub>(10%) (в), полученное методом Кельвинмикроскопии с использованием TiN- (а) и Pt-катилеверов (в), профили потенциала вдоль линий, обозначенных на изображениях цифрой 1, пересчитанные в значения энергий уровней Ферми (б, г кривые 1) и профили потенциала чистой поверхности НОРG (б, г, кривые 2). Пересчет значений потенциала в значения энергий уровней Ферми выполнен исходя из значений работ выхода НОРG (4.6 эВ), TiN (2.9 эВ), Pt (5.4 eB) [14]

ДТС	$J_{K3}$ , мА/см <sup>2</sup>	<i>Uоц</i> , В	FF, %	КПД, %
ПАНИ-ПАМПСК	7.48	0.64	48.9	2.33
ПАНИ-ПАМПСК /Г	8.58	0.65	52.8	2.94
ПАНИ-ПАМПСК /СОГ	7.90	0.60	46.4	2.19
ПАНИ-ПАМПСК /ОГ	7.69	0.63	46.9	2.27
ПАНИ-ПАМПСК/МоS2	7.89	0.62	47.5	2.32

Примечание -  $J_{K3}$  - плотность тока короткого замыкания в точке нулевого смещения потенциала;  $U_{OII}$  - напряжение открытой цепи в точке с нулевым значением тока; *FF* - фактор заполнения; *КПД* фотопреобразования при мощности падающего света, равной 100 мВт/см<sup>2</sup> в стандартном условии AM1.5

Из данных таблицы 2 видно, что наблюдается уменьшение значений тока короткого замыкания J<sub>K3</sub> с увеличением степени окисления графена. Уменьшение тока короткого замыкания коррелирует с уменьшением проводимости самого графена при возрастании его степени окисления, что связано с нарушением *sp*<sup>2</sup>-связей с увеличением окисления самого графена [15]. При этом отсутствует корреляция между значениями тока короткого замыкания (таблица 2) и продольной проводимости нанокомпозитов (таблица 1): повышение значения J<sub>K3</sub> по сравнению с исходным комплексом ПАНИ-ПАМПСК наблюдается только при использовании нанокомпозита ПАНИ-ПАМПСК/Г. Причина данного явления может быть связана с тем, что продольная проводимость определяется в основном за счет переноса заряда по макромолекулами ПАНИ, поскольку концентрация наностеков графена или его оксида значительно ниже порога перколяции. В то же время, поскольку высота наностеков Г сопоставима с толщиной исследуемых ДТС (рисунок 1), поперечная проводимость нанокомпозита ПАНИ-ПАМПСК/Г может увеличиваться за счет дополнительного вклада от переноса заряда по стопкам графена. Такая картина, однако, не характерна для слоев нанокомпозитов ПАНИ-ПАМПСК/ОГ, где средняя шероховатость не превышает 20 нм. Кроме того, под действием света с энергией фотонов ≥3,2 эВ может происходить фотохимическое восстановление окисленного графена [16-17] по механизму, рассмотренному в [18]. Отслоения и дефекты слоя ОГ [15] в конечном итоге могут выступать в качестве ловушек заряда носителей в ДТС, что приводит к снижению тока короткого замыкания.

Улучшению эффективности работы ОСЭ с ДТС на основе ПАНИ-ПАМПСК/Г также может способствовать повышенная шероховатость поверхности этого слоя (рисунок 2). Поскольку размеры стеков превышают толщину ДТС, то на границе ДТС и фотоактивного слоя неизбежно будут присутствовать выступы (острия), обусловленные частицами графена. Напряженность контактного поля на этих выступах (остриях) выше, чем на гладкой поверхности, что благоприятствует распаду экситонов и переносу на них дырок из ФС [19]. Кроме того, повышенная шероховатость поверхности, очевидно, приводит к увеличению площади раздела между ДТС и ФС и удлиняет оптический путь в ФС за счет повышения рассеяния света. Дополнительно следует отметить, что полученное по результатам кельвин-зондовой силовой микроскопии, значение работы выхода Г (5,27 эВ) занимает промежуточное положение (рисунок 2) между работой выхода ПАНИ (4.87 эВ) и РЗНТ (5,4 эВ), что облегчает перенос дырок с РЗНТ: РС71ВМ на анод.

Полученные результаты показывают, что для представленной серии ОСЭ наблюдается значительное улучшение характеристик устройства при использовании нанокомпозита ПАНИ-ПАМПСК/Г. Таким образом, использование в качестве ДТС ОСЭ пленок нанокомпозита представляется более перспективным, чем использование исходных комплексов ПАНИ-ПАМПСК.

#### Заключение

В настоящей работе разработан одностадийный метод получения нанокомпозитов на основе комплекса ПАНИ-ПАМПСК, включающих в свой состав графен и графеноподобные 2D наноструктуры (MoS<sub>2</sub>) путем непосредственного смешивания дисперсий компонентов. Оценка пригодности полученных нанокомпозитов и комплексов ПАНИ-ПАМПСК для применения в качестве ДТС ОСЭ разработанные комплексы и нанокомпозиты удовлетворяют показала, что предъявляемым требованиям по оптическим и электрическим характеристикам. При этом за счет изменения степени окисления графена, а также концентрации MoS2 направленное регулирование электрических возможно свойства получаемых нанокомпозитов, в том числе увеличение электрической проводимости пленки нанокомпозита более чем на порядок по сравнению с исходным комплексом ПАНИ-ПАМПСК.

Установлено, что на основе полученных нанокомпозитов ПАНИ-ПАМСПК и графена могут быть получены слои, которые характеризуются улучшенным электронным обменом между молекулами ПАНИ, повышенной планарной проводимостью и подвижностью носителей заряда, повышенной вертикальной проводимостью из-за наличия наностеков графена и увеличенной площадью контакта между ФС и слоем нанокомпозита из-за высокой шероховатости поверхности слоя нанокомпозита. При использовании нанокомпозита на основе комплекса ПАНИ с неокисленным графеном в качестве ДТС ОСЭ наблюдается улучшение эффективности работы ОСЭ на 38%, при этом содержание графена в нанокомпозите составляет только 1 масс.%.

## Список использованных источников

1. Po R. et al. The role of buffer layers in polymer solar cells / R. Po // Energy Environ. Sci. - 2011. - Vol. 4. - № 2. - P. 285–310.

2. Posudievsky O.Y. et al. Structure and electronic properties of poly(3,4ethylenedioxythiophene) poly(styrene sulfonate) prepared under ultrasonic irradiation / O.Y. Posudievsky // Synth. Met. - 2014. - Vol. 195. - P. 335–339.

3. Якобсон О.Д. et al. Стабильная водная дисперсия полианилина и полимерной кислоты / О.Д. Якобсон // Физикохимия поверхности и защита материалов. - 2016. - Vol. 52. - № 6. - Р. 613–620.

4. Basavaraja C., Noh G.T., Huh D.S. Chemically modified polyaniline nanocomposites by poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonicacid)/graphene nanoplatelet / C. Basavaraja // Colloid Polym. Sci. - 2013. - Vol. 291. - № 12. - P. 2755–2763.

5. Luo J. et al. Synthesis of stable aqueous dispersion of graphene/polyaniline composite mediated by polystyrene sulfonic acid / J. Luo // J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. - 2012. - Vol. 50. - № 23. - P. 4888–4894.

6. Luo J. et al. Synthesis of water dispersible polyaniline/poly(styrenesulfonic acid) modified graphene composite and its electrochemical properties / J. Luo // Electrochim. Acta. - 2013. - Vol. 96. - P. 103–109.

7. Wan L. et al. Water-soluble polyaniline/graphene prepared by in situ polymerization in graphene dispersions and use as counter-electrode materials for dye-sensitized solar cells / L. Wan // React. Funct. Polym. - 2014. - Vol. 79. - P. 47–53.

8. Gribkova O.L. et al. Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acids) with different rigidity of the polymer chain / Gribkova O.L. // Polymer. - 2011. - Vol. 52. - № 12. - P. 2474–2484.

9. Posudievsky O.Y. et al. High yield of graphene by dispersant-free liquid exfoliation of mechanochemically delaminated graphite / O.Y. Posudievsky // J. Nanoparticle Res. - 2013. - Vol. 15. - № 11. - P. 2046.

10. Posudievsky O.Y. et al. Preparation of graphene oxide by solvent-free mechanochemical oxidation of graphite/ O.Y. Posudievsky // J. Mater. Chem. - 2012. - Vol. 22. - № 25. - P. 12465–12467.

11. Iakobson O.D., Gribkova O.L., Tameev A.R., Kravchenko V.V., Egorov A.V., Vannikov A.V. Conductive composites of polyaniline–polyacid complex and graphene nanostacks / O.D. Iakobson // Synth. Met. - 2016. - Vol. 211. - P. 89–98.

12. Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Cabanova V.A., Krivenko T.V., Nekrasova N.V., Yakovlev S.A., Terukov E.I., Tameev A.R. Water-processable nanocomposite based on polyaniline and 2D molybdenum disulfide for NIR-transparent ambipolar transport layers / O.L. Gribkova // Chemical Papers. – 2018. – Vol. 72.- P. 1741–1752.

13. Wang J. et al. High conductivity graphene-like MoS 2 /polyaniline nanocomposites and its application in supercapacitor / J. Wang // J. Alloys Compd. - 2015. - Vol. 619. - P. 38–43.

14. Beerbom M.M. et al. Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films / M.M. Beerbom // J. Electron Spectros. Relat. Phenomena. - 2006. - Vol. 152. - № 1–2. - P. 12–17.

15. Dreyer D.R. et al. The chemistry of graphene oxide / D.R. Dreyer // Chem. Soc. Rev. - 2010. - Vol. 39. - № 1. - P. 228–240.

16. Kadem B., Cranton W., Hassan A. Metal salt modified PEDOT:PSS as anode buffer layer and its effect on power conversion efficiency of organic solar cells / B. Kadem // Org. Electron. - 2015. - Vol. 24. - P. 73–79.

17. Geethu R., Sudha Kartha C., Vijayakumar K.P. Improving the performance of ITO/ZnO/P3HT:PCBM/Ag solar cells by tuning the surface roughness of sprayed ZnO / R. Geethu // Sol. Energy. - 2015. - Vol. 120. - P. 65–71.

18. Smirnov V.A. et al. Photochemical processes in graphene oxide films / V.A. Smirnov // High Energy Chem. - 2016. - Vol. 50. - № 1. - P. 51–59.

19. Landau L.D., Lifshitz E.M. Electrostatics of Conductors / L.D. Landau // Electrodynamics of Continuous Media. - 1984. - P. 1–33.

## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЬНОЙ МЕМБРАНЕ

К.М. Скупов<sup>1</sup>, И.И. Пономарев<sup>1</sup>, Д.Ю. Разоренов<sup>1</sup>, Ю.А. Волкова<sup>1</sup>, Ив.И. Пономарев<sup>1</sup>, О.М. Жигалина<sup>2,3</sup>, В.Г. Басу<sup>2,4</sup>, Ю.М. Вольфкович<sup>5</sup>, В.Е. Сосенкин<sup>5</sup> <sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений Российской академии наук им. А.Н. Несмеянова, ул. Вавилова, д. 28, 119991, Москва, Россия <sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук, Ленинский просп., д. 59, 119333, Москва, Россия <sup>3</sup>Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1, 105005, Москва, Россия <sup>4</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», пл. Академика Курчатова, д. 1, 123182, Москва, Россия  $^5\Phi$ едеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский просп., д. 31, 119071, Москва, Россия

На современном этапе развития альтернативная энергетика ориентирована на снижение роли углеводородных ресурсов в реальном секторе экономики в связи с истощением природных запасов топлива. [1] В ближайшем будущем альтернативная энергетика должна дать конструктивный ответ на такие стоящие перед человечеством вызовы как глобальное потепление и изменение климата. Одним из путей движения в обозначенном направлении является развитие водородных топливных элементов, где в качестве топлива используется водород, а в качестве окислителя – атмосферный воздух. Такой топливный элемент в процессе своей работы выделяет только H<sub>2</sub>O, что делает его функционирование высокоэкологичным и безопасным. Среди различных типов топливных элементов весьма интересным представляется тип топливных элементов на полимерной протонпроводящей мембране. Такие топливные элементы работоспособны при температурах от комнатной до ~200 °C, что позволяет их использовать не только в качестве источников электроэнергии, но и для генерации тепла. Среднетемпературные топливные элементы по общей классификации (или полимерно-электролитной высокотемпературные топливные элементы на (полибензимидазольной) мембране по более узкой классификации топливных элементов на полимерных мембранах) представляют значительный интерес, поскольку их температурный интервал работы составляет около 150 - 200 °C, что позволяет использовать в качестве топлива водород, загрязненный примесями CO, H<sub>2</sub>S и окислами азота. [2,3]

Данный тип топливных элементов коммерциализован и выпускается некоторыми зарубежными компаниями. Однако, главным препятствием к его дальнейшему распространению является протекание процессов, связанных с неустойчивостью основных компонентов мембранно-электродного блока. В процессе работы происходит электрохимическая деградация электрода на основе сажи, электрокатализатора (Pt/C<sub>сажа</sub>,), а также деградация мембраны в агрессивной фосфорнокислотной среде. Таким образом, разработка новых более устойчивых в работе газодиффузионных электродов и мембран является важной задачей. [2-4]

Общеизвестным, является тот факт, что углеродные наноструктурированные материалы, такие как углеродные нанотрубки, нановолокна, фуллерены и т. д. более устойчивы по сравнению с сажей. Замена носителя электрокатализатора (сажи), например, на углеродные нановолокна позволяет повысить стойкость материала электрода и, как следствие, продлить время работы батарей и снизить ее цену.

Электроспиннинг растворов таких полимеров, как полиакрилонитрил (ПАН), метаполибензимидазол (м-ПБИ) и некоторых других, является одним из наиболее технологичных методов получения полимерных нановолокон и нетканых материалов (матов). Углеродные нановолокна соответственно могут быть получены после их окислительной карбонизации и высокотемпературном пиролизе в вакууме. В случае ПАН гетероциклический полимер образуется на стадии предварительного окисления полимерного мата в результате циклизации с участием СN-групп. Для совершенствования электрода необходимо получение углеродного материала со смешанными гидрофильногидрофобными свойствами, чтобы протонпроводящая среда могла быть организована в гидрофильных порах и, одновременно, гидрофобные поры углеродного электродного материала могли бы представлять собой газовые каналы для подачи и отвода газов. Таким образом, наличие комплекса смешанных гидрофобных и гидрофильных свойств поверхности углеродных нановолокон, необходимо для организации трехфазной границы в каталитическом слое электрода топливного элемента. Ранее нами было показано, что подобные нановолокна в виде целостного мата могут являться и электропроводящим носителем для платинового электрокатализатора в электродах топливного элемента на полибензимидазольной мембране [5-11], однако, их гидрофильно-гидрофобные свойства практически не изучены.

В данной работе метод эталонной контактной порометрии (МЭКП) [12-14] был использован для анализа гидрофильно-гидрофобных свойств целостного углеродного нановолоконного материала (мата), полученного методом электроспиннинга раствора полиакрилонитрила с последующим окислением с образованием гетероциклической структуры и пиролизом в вакууме с целью оценки и обоснования пригодности материалов подобного типа для получения газодиффузионных электродов топливных элементов (ТЭ).

Нановолокна полиакрилонитрила (ПАН) были получены методом электроформования (электроспиннинга) из раствора в ДМФА, используя установку Nanospider<sup>TM</sup> NSLab (Чехия). Раствор содержал рассчитанные количества ПАН, сажи Ketjen Black<sup>®</sup> ЕС 600 (сокращенно KB) и поливинилпирролидона (ПВП) (6,8 г сухого

вещества на 100 г ДМФА) при массовом соотношении веществ ПАН:ПВП:КВ 13:3:1. Раствор для образцов 1-3 был приготовлен при добавлении ПВП к раствору ПАН и КВ (для образца 1 при добавлении ПАН к раствору ПВП и КВ). ПВП был удален в процессе экстракции этанолом после электроспиннинга. Образцы были окислены на воздухе при 250 °C (образец 3 при 300 °C 3 ч) и пиролизованы в вакууме при 1000 °C 2 ч.

Известно, что с помощью МЭКП возможно определение гидрофильногидрофобных характеристик, в частности зависимость краевого угла смачивания водой  $\theta$  от радиуса пор r. Согласно [12], для определения зависимости  $\theta$ (r) используются две интегральные порограммы снятые по воде и по октану.

На рисунке 1 приведены зависимости краевого угла смачивания от радиуса для гидрофильных пор ( $0^{\circ} < q < 90^{\circ}$ ), из которых видно, что только в области относительно крупных пор значения  $\theta$  ближе к 90° и, таким образом, эти поры являются слабогидрофильными, в то время как более мелкие поры смачиваются идеально.



Рисунок 1 – Зависимость краевого угла смачивания θ(r) от радиуса пор для нановолоконных образцов 1, 2 и 3, а также сажи 4 (Vulcan® XC72R)

Количественные показатели гидрофобной и гидрофильной пористости близки. При этом зависимость  $\theta(\mathbf{r})$  для коммерческого образца сажи Vulcan<sup>®</sup>XC72R, широко применяемой в качестве углеродного носителя для платинового электрокатализатора в топливных элементах на полимерной мембране, имеет несколько отличающийся вид для электроспиннинговых нановолоконных образцов. сравнению c  $\theta(\mathbf{r})$ ПО Гидрофильные поры электроспиннинговых нановолокон имеют более высокое значение  $\theta$  и смачиваются хуже, чем гидрофильные поры сажи. Этот факт соответствует полученным ранее данным о необходимости смешения сажи с фторопластом типа Teflon® для придания каталитическому слою ТЭ определенного уровня гидрофобности с целью организации трехфазной границы. [2] Следует отметить, что исследованные нами ранее электроспиннинговые углеродные нановолокна способны работать в качестве электродов для ТЭ и без дополнительной гидрофобизации, [7] что является следствием более высоких значений  $\theta$  имеющихся на их поверхности гидрофильных пор.

В настоящей работе впервые проведены исследования гидрофильногидрофобных свойств электроспиннинговых нановолоконных пиролизованных материалов. Данные по гидрофильной и гидрофобной пористости, а также данные

160

зависимостей  $\theta(\mathbf{r})$  свидетельствуют о возможности применения электроспиннинговых пиролизованных нановолоконных образцов в качестве носителя электрокатализатора с точки зрения гидрофильно-гидрофобных свойств образцов, т.е. с точки зрения возможности организации трехфазной границы в электроде топливного элемента на полимерной мембране.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 18-13-00421.

## Список использованных источников

1. Di Leo S., Pietrapertosa F., Loperte S., Salvia M., Cosmi C. // Renew. Sust. Energ. Rev. -2015. -V. 42. – P. 394.

2. Li Q., Aili D., Hjuler H. A., Jensen J. O. High Temperature Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells, Approaches, Status and Perspectives. Cham, Heidelberg, New York, Dordrecht, London, Springer, -2016.

3. Zeis R. // Beilstein J. Nanotechnol. -2015. -V. 6. – P. 68.

4. Araya S. S., Zhou F., Liso V., Sahlin S. L., Vang J. R., Thomas S., Gao X., Jeppesen C., Kaer S. K. // Int. J. Hydrogen Energ. -2016. -V. 41. – P. 21310.

5. Ponomarev I. I., Ponomarev Iv. I., Filatov I. Yu., Filatov Yu. N., Razorenov D. Yu., Volkova Yu. A., Zhigalina O. M., Zhigalina V. G., Grebenev V. V., Kiselev N. A. // Dokl. Phys. Chem. -2013, -V. 448, - P. 23.

6. Ponomarev I. I., Skupov K. M., Razorenov D. Yu., Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Ponomarev Iv. I., Volkova Yu. A., Kondratenko M. S., Bukalov S. S., Davydova E. S. // Russ. J. Electrochem. -2016. -V. 52. – P. 735.

7. Skupov K. M., Ponomarev I. I., Razorenov D. Yu., Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Ponomarev Iv. I., Volkova Yu. A., Volfkovich Yu. M., Sosenkin V. E. // Russ. J. Electrochem. -2017. -V. 53. – P. 728.

8. Ponomarev I. I., Razorenov D. Yu., Ponomarev Iv. I., Volkova Yu. A., Skupov K. M. // Russ. J. Electrochem. -2014. -V. 50, -P. 694.

9. Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Ponomarev I. I., Skupov K. M., Razorenov D. Y., Ponomarev I. I., Kiselev N. A., Leitinger G. // CrystEngComm. -2017. -V. 19. – P. 3792.

10. Skupov K. M., Ponomarev I. I., Razorenov D. Y., Zhigalina V. G., Zhigalina O. M., Ponomarev I. I., Volkova Y. A., Volfkovich Y. M., Sosenkin V. E. // Macromol. Symp. -2017. -V. 375. – P. 1600188.

11. Ponomarev I. I., Filatov Y. N., Ponomarev I. I., Filatov I. Y., Razorenov D. Y., Skupov K. M., Zhigalina O. M., Zhigalina V. G. // Fibre Chem. -2017. -V.49. – P. 183.

12. Volfkovich Yu. M., Sosenkin V. E. // Russ. Chem. Rev. -2012. -V.81. - P. 936.

13. Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. London, Springer-Verlag, -2014.

14. Volfkovich Yu. M., Sosenkin V. E., Bagotsky V. S. // J. Power Sources. -2010. - V. 195. - P. 5429.

## РАБОТОСПОСОБНОСТЬ МОЩНОГО ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю.М. Коштял<sup>1</sup>, А.М. Румянцев<sup>1</sup>, М.Ю. Максимов<sup>2</sup>, И.С. Ежов<sup>1</sup>, В.В. Жданов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, ул. Политехническая, д.26, 194021, Санкт-Петербург, Россия <sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, ул. Политехническая, д. 29, 195251, Санкт-Петербург, Россия

#### Введение

Литий-ионные батареи (ЛИАБ) применяют для питания широкого спектра техники – портативные электронные устройства (средства связи, портативные компьютеры), электрический транспорт, сетевые и автономные накопители электрической энергии. Востребованность источников питания на основе ЛИАБ вызвана высокими удельными энергетическими и мощностными характеристиками, длительным ресурсом работы и другими показателями.

ЛИАБ, помимо литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), соединенных по параллельно-последовательной схеме, включает в себя систему контроля и управления (СКУ) и конструктивные элементы. Диапазон рабочих температур ЛИАБ обеспечивается работоспособностью ЛИА и СКУ при требуемой температуре.

Удельные энергетические, мощностные показатели ЛИА в заданном диапазоне температур зависят от используемых при производстве ЛИА материалов, конструкции и технологии изготовления. Для большинства типов ЛИА необходимо учитывать различные интервалы работоспособности при заряде и разряде.

Нижняя граница допустимой температуры заряда ЛИА, в основном, определяется материалом анода и составом электролита. Для ЛИА, изготовленного с применением в качестве анодного материала графита она составляет – 0°С, графитируемого (Soft carbon, SC) и неграфитируемого (Hard carbon, HC) углерода – минус 10°С, титаната лития (Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>) – минус 20°С и ниже. Ввиду ограниченной скорости внедрения лития в структуру анода при низких температурах, на поверхности углеродного материала при потенциалах, близких к литиевому электроду, могут осаждаться плёнки лития, что ведёт росту внутреннего сопротивления ЛИА, а также образованию дендритов лития с последующим коротким замыканием через слой сепаратора. для ЛИА с анодом на основе графита, расширение нижней границы температур заряда при малых токах заряда С/10, С/20 возможно при нанесении на частицы графита углеродных покрытий, введения функциональных добавок в электролит (например, пропенсультон и др.), добавления в состав отрицательного электрода углеродных материалов типа SC и HC.

Нижняя температурная граница разряда может достигать значительно более низких, чем при заряде температур. При низких температурах мощность ЛИА может быть ограничена пониженной ионной проводимостью электролита. Ионная проводимость электролита, помимо температуры, определяется природой и концентрацией ионогенной соли, природой и соотношением органических растворителей, добавками ряда солей (например, LiFSI).

Сравнительная оценка зависимости удельной энергии от температуры для ЛИА ведущих производителей была порведена на основании результатов численного интегрирования разрядных кривых при низких скоростях разряда (0,5-1,4C) (рисунок 1, таблица 1). С понижением температуры, вследствие увеличения внутреннего сопротивления, уменьшается разрядная ёмкость ЛИА и среднее разрядное напряжение. В результате снижается удельная энергия и мощность ЛИА. При понижении температуры на кривой разряда может появляться минимум напряжения в начале разряда вследствие повышения внутреннего сопротивления. Глубина падения напряжения увеличивается с увеличением тока разряда и уменьшением температуры. Дальнейшее повышение напряжения происходит вследствие разогрева ЛИА в процессе разряда. Высокоэнергоёмкие ЛИА обычно имеют большее внутреннее сопротивление по сравнению с высокомощными ЛИА. При снижении напряжения на аккумуляторах в ЛИАБ, если их значение ниже допустимой величины (2,5В), СКУ ЛИАБ дает команду на прекращение разряда. В связи с этим, при пониженных температурах требуется корректировка конечного напряжения разряда.



Рисунок 1 – Влияние температуры на удельную энергию ЛИА при токах разряда 0,5 – 1,5С

Требования, предъявляемые к изделиям специальной техники, вызывают необходимость разработки ЛИА, работоспособных в расширенном диапазоне температур.

Таблица 1 – Характеристики ЛИА ведущих производителей, изготовленных с применением различных активных катодных и анодных материалов

Тип	Φυργο	Матер	Конструк	масса,	объем,	ΠΡ	САн	Імакс,	ссыл-	
1 111	Фирма	иалы	-ция	КГ	Л	О, В	С, Ач	С	ка	
VC7	Sony	M.O./	18650	0.0472	0.0165	3.6	35	~23	[1]	
VC7	Solly	Gr+Si	10050	0,0472	0,0105	5,0	5,5	$\sim 2,3$		
Swing	Boston	M.O./	2x18650	0.0935	0.0376	36	53	~2 5	[2 3]	
5300	Power	Gr	2/10030	0,0755	0,0370	5,0	5,5	$\sim 2,3$	[2,3]	
AMP	Δ123	LFP/G	ппт	0.496	0.263	3 65	20	10	[4 5]	
20Ач	A123	r	$11. J1. \Psi.$	0,490	0,203	3,05	20	10	[4,5]	
Lim	GS	LMO/	пм	17	0.85	37	17.5	6	[6.8]	
50e	Yuasa	Gr	11. 191.	1,/	0,85	5,7	47,5	0	[0-0]	
SCiB	Toshiha	LMO/	пм	0.515	0.271	23	20		[0 11]	
20Ач	TOSITUA	LTO	11. 191.	0,313	0,271	2,5	20	_	[7-11]	
Lim30	GS	LMO/	пм	2.1	1.00	3.6	30	20	[8 12]	
LIIII30	Yuasa	Carb	11. 191.	$^{2,1}$	1,09	5,0	50	20	[0,12]	
Lec	Lec-	NCO/	ппа	1 1	0.600	22	20	1	[12]	
30Ач	-lanche	LTO	11. <i>J</i> 1. Ψ.	1,1	0,009	2,5	50	4	[13]	

Примечание: Carb – SC и/или HC; Gr – графит искусственный и/или натуральный; LFP – литированный фосфат железа; LMO – литий марганцевая шпинель; М.О. – литированные смешанные оксиды NCM (LiNi<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Mn<sub>c</sub>O<sub>2</sub>) и/или NCA (LiNi<sub>d</sub>Co<sub>e</sub>Al<sub>f</sub>O<sub>2</sub>), a+b+c=1, d+e+f=1; NCO – LiNi<sub>g</sub>Co<sub>h</sub>O<sub>2</sub> (g+h=1). П. Л. Ф. – призматический пакетной конструкции; П.М. – призматический (сталь или алюминий).

В настоящей работе приведены результаты электрических испытаний изготовленных макетных образцов высокомощных ЛИА, предназначенных для работы в области отрицательных температур (рисунок 2).



Рисунок 2 – Фотография макетного образца ЛИА с литиевым электродом сравнения. Номинальная ёмкость 2,0 Ач

## Методическая часть

Положительные электроды были изготовлены нанесением на алюминиевую фольгу активной массы, содержащей активный катодный материал LiCoO<sub>2</sub> (Shanshan), проводящий технический углерод (Imerys), проводящие углеродные волокна (Showa Denko), связующее – ПВДФ (Solvay) и н-метилпирролидон. Отрицательные электроды были изготовлены путём нанесения на медную фольгу активной массы, содержащей

искусственный графит (Shanshan), проводящий технический углерод (Imerys), связующее – ПВДФ (Solvay) и н-метилпирролидон. При проведении исследований изменяли толщину электродов, плотность активной массы на единицу поверхности электрода, содержание и состав проводящих добавок [14].

Электрические испытания проводили с использованием зарядно-разрядного стенда CT-3008W-5V60A-NTA (Neware). Работоспособность макетных образцов ЛИА при отрицательных температурах определяли по следующей методике: после заряда при комнатной температуре ЛИА помещали в климатическую камеру (TXB-500 НПФ «Термокон»), в которой поддерживалась заданная температура, и выдерживали в течение 2 часов, после чего ЛИА разряжали.

Введение в конструкцию ЛИА литиевого электрода сравнения позволяет обеспечить независимое измерение потенциалов каждого электрода. Спектры электрохимического импеданса отрицательного электрода измеряли с использованием потенционстата PGSTAT302N (Autolab).

Удельную энергию E (Втч/кг) вычисляли на основании результатов численного интегрирования разрядной кривой методом трапеций по формуле:

$$E = \mathop{a}_{i} \frac{(U_{i+1} + U_{i})}{2 \times m(C_{i+1} - C_{i})},$$
(1)

где і – номер измерения;

m – масса ЛИА, кг;

U – напряжение, В;

С – разрядная ёмкость, Ач.

Среднее значение удельной массовой мощности Р (Вт/кг) определяли из значений среднего разрядного напряжения, тока и массы ЛИА по формуле:

$$P = \frac{I}{n \rtimes m} \mathop{\text{a}}\limits_{i}^{n} U_{i}, \qquad (2)$$

где I – сила тока разряда, А; n – общее число измерений.

#### Экспериментальная часть

При снижении температуры разряда, вследствие увеличения внутреннего сопротивления, снижается разрядная ёмкость и среднее разрядное напряжение ЛИА (Рисунок 3). Рост тока разряда с 0,2С до 0,5С при минус 40°С сопровождается снижением удельной энергии ЛИА. Однако, при разряде током 0,5С при минус 40°С минимум напряжения, в отличие от [2, 3], в начале разряда не наблюдается, что характерно для большинства испытанных ЛИА ведущих производителей.

При увеличении тока разряда с 0,5С до 10С (рисунок 3,4) происходит незначительное уменьшение разрядной ёмкости и среднего разрядного напряжения.

При разряде макетного образца ЛИА током 10С при температуре минус 20°С форма разрядной кривой меняется. В начале разряда наблюдается минимум напряжения ≈3,06В, однако, его значение выше, чем конечное напряжение разряда 2,5В, при котором происходит отключение ЛИАБ.



Рисунок 3 – Влияние температуры (минус 40°С÷20°С) на форму разрядной кривой при разряде токами 0,2÷0,5С



Рисунок 4 – Влияние температуры (минус 20°С;20°С) на форму разрядной кривой при разряде током 10С

Для наглядного представления зависимости удельных энергетических и мощностных характеристик макетного образца ЛИА для каждой рассматриваемой температуры испытаний были построены диаграммы Рагона (рисунок 5).

При нормальных климатических условиях (НКУ) при токе разряда 10С удельная мощность макетного образца ЛИА составляет 1,29 кВт/кг, а удельная энергия 134 Втч/кг. При температуре минус 20°С удельные мощность и энергия составляют 1,16

кВт/кг и 111 Втч/кг соответственно. Дальнейшее снижение температуры разряда до минус 40°С приводит к существенному снижению удельной мощности и энергии.



Рисунок 5 – Влияние температуры разряда на мощность и энергоёмкость макетного образца ЛИА

При заряде макетного образца ЛИА при 0°С током 0,5С минимальное значение потенциала отрицательного электрода составляет 30 мВ относительно литиевого электрода. Следовательно, в этих условиях осаждение лития на отрицательном электроде не происходит. При рассмотрении спектров электрохимического импеданса (рисунок 6) видно, что после заряда при пониженной температуре возрастает внутреннее сопротивление, что в свою очередь, приводит к снижению мощности ЛИА.



Рисунок 6 – Влияние заряда при 0°С током 0,5С на 51-м цикле на изменение формы импедансного спектра макетного образца ЛИА

В соответствии с [15], первая полуокружность импеданса характеризует сопротивление диффузии ионов лития через твердоэлектролитную плёнку отрицательного электрода и электронное контактное сопротивление между частицами в этом электроде. Таким образом, заряд при низких температурах может приводить к

увеличению плотности твердоэлектролитной плёнки и/или увеличению электронного сопротивления между частицами активного материала отрицательного электрода.

## Выводы

В результате проведенной работы изготовлен и испытан макетный образец высокомощного ЛИА со значениями удельной мощности и энергии при разряде током 10С: при НКУ 1,29 кВт/кг и 134 Втч/кг и при минус 20°С 1,16 кВт/кг и 111 Втч/кг. Исследованы ограничения заряда ЛИА при пониженной температуре.

## Список использованных источников

1. Техническое описание Sony VC7. [Электронный ресурс] – Режим доступа:http://queenbattery.com.cn/index.php?controller=attachment&id\_attachment=83(Датаобращения: 04.05.2018).

2. Chamberlain R. Progress of xEV batteries with blended NCM/NCA cathode materials (Boston Power) // Asia-Pacific Lithium Battery Congress 2014. – Shenzhen, China, 26-28 of March 2014. – P. 28.

3. Swing (R) 5300 Rechargeable Lithium ion Cell (Boston Power). [Электронный pecypc] – Режим доступа:

https://www.tme.eu/en/Document/87b5645f730e56cad507df13706ef5b9/Swing5300. pdf (Дата обращения: 16.08.2018).

4. Battery Pack Design, Validation, and Assembly Guide using A123 Systems Nanophosphate® Cells (493005-002, Rev. 2). [Электронный ресурс] – Режим доступа: https://www.buya123products.com/uploads/vipcase/48ccae4db85064588e3d82c105ab4247. pdf (Дата обращения: 10.07.2018).

5. Nanophosphate® Lithium Ion Prismatic Pouch Cell AMP20M1HD-A (A123). [Электронный ресурс] – Режим доступа:

https://www.buya123products.com/uploads/vipcase/468623916e3ecc5b8a5f3d20825 eb98d.pdf (Дата обращения: 06.07.2018).

6. Yuasa battery sales (UK) ltd launches lithium-ion cells for industrial power applications. [Электронный ресурс] – Режим доступа:

https://www.yuasa.co.uk/2013/10/yuasa-battery-sales-uk-ltd-launches-lithium-ion-cells-industrial-power-applications/ (Дата обращения: 06.07.2018).

7. Product safety datasheet. [Электронный ресурс] – Режим доступа:

http://www.gsyuasa-lp.com/SpecSheets/LIM50E-MSDS.pdf (Дата обращения: 11.07.2018).

8. Lithium ion battery for industrial use (Lim50E, Lim40, Lim30H), GS Yuasa. [Электронный ресурс] – Режим доступа:

https://files.vogel.de/vogelonline/vogelonline/companyfiles/10901.pdf (Дата обращения: 11.07.2018).

9. 东芝基于钛酸锂负极的SCiB锂 . [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://libattery.ofweek.com/2017-02/ART-36008-11000-30105568\_2.html (Дата обращения: 07.07.2018).

10. Hashimoto T., Kawamata T., Shimada K. Commencement of Operation of Large-Scale Battery Energy Storage System for Nishi-Sendai Substation of Tohoku Electric Power Co., Inc. // 東芝レビュ (Toshiba review). – 2015. – V. 70. – № 2. – P. 45-48.

11. Hirota K. Battery Energy Storage Systems for Rolling Stock Using SCiBTM Lithium-Ion Battery // 東芝レビュ (Toshiba reviews). – 2016. – V. 71. – № 4. – P. 16-19.

12. Uebo Y., Shimomura K., Nishie K., Nanamoto K., Matsubara T., Seike H., Kuzuhara M. Development of High Power Li-ion Cell "LIM25H" for Industrial Applications // GS Yuasa Technical Report. – 2015. – V. 12. – C. 12-17.

13. LecCell LTO (Leclanche). [Электронный ресурс] – Режим доступа:http://pdf.directindustry.com/pdf/leclanche/leccell-lto/20918-734815.html(Датаобращения: 06.07.2018).

14. Koshtyal Y. M., Rumyantsev A. M., Zhdanov V. V. High power lithium ion cells – state of art and challenges of design // XV международная конференция Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах – Санкт-Петербург, 17-20 сентября 2018. – в печати.

15. Bettge M., Li Y., Sankaran B., Rago N. D., Spila T., Haasch R. T., Petrov I., Abraham D. P. Improving high-capacity Li1.2Ni0.15Mn0.55Co0.1O2-based lithium-ion cells by modifiying the positive electrode with alumina // Journal of Power Sources. – 2013. – V. 233. – P. 346-357.

III. Полимерные материалы и композиты на их основе

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕРАБОТКИ СТЕКЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

А.В. Саморядов<sup>1,3</sup>, А.В. Приказщиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 65, стр.6, 117342, Москва, Россия <sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственностью «Конструкторское бюро электроаппаратуры»,

ул. Текстильщиков, д. 8, 428000, Чебоксары, Чувашская Республика, Россия, <sup>3</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Терморан», пр.50-летия Октября, д.21А, 142180, Подольск, Московская область, Россия

Общеизвестно [1-2], что реализация высоких прочностных характеристик пластмасс в изделии возможна только при условии установления оптимальных технологических параметров их переработки. Физический смысл оптимизации параметров переработки заключается в определении условий, способствующих максимальной реализации комплекса свойств материала в отформованном изделии.

Оптимизация параметров переработки пластмасс литьем под давлением представляет собой многофакторную задачу, в которой практически все параметры являются определяющими и взаимосвязаны между собой [3].

Так, время выдержки расплава в прессформе под давлением определяет условия уплотнения (подпитки) материала, т.е. условия компенсации температурной усадки материала в результате охлаждения и кристаллизации полимера в форме [1-3]. Сама величина выдержки под давлением в большинстве случаев зависит не от габаритов детали или образца, а определяется размерами впускного канала, после затвердевания которого подпитка материала осуществляться, естественно, не будет. Время цикла литья (сумма времен выдержки под давлением и при охлаждении) неразрывно связано с объемом цилиндра термопластавтомата и объемом отливки через показатель термостабильности перерабатываемого материала, который определяется временем, в течение которого находящийся в расплаве полимерный материал не разлагается. пластмассы Температура литья, определяющая текучесть И заполняемость прессформы, взаимосвязана с давлением литья и т.д.

В известных источниках [3-5] указывается, что переработку стеклонаполненных композиций на основе полифениленсульфида осуществляют литьем под давлением при температуре 315-370 °C, давлении литья 60-90 МПа и температуре прессформы 65-130 °C. Эти общие рекомендации даны, как правило, для формования деталей и образцов толщиной 2-4 мм, а изготовить тонкостенные армированные детали по указанным режимам оказалось практически невозможным.

Ранее проведенными исследованиями по переработке стеклонаполненного полифениленсульфида было показано [6], что наиболее значимо на уровень

171

прочностных свойств и внешний вид изготавливаемых деталей оказывает температура прессформы и был установлен диапазон температур нагрева прессформы ( $145 \pm 5$ ) °C, обеспечивающий не только высокий уровень свойств, но и формирование наиболее равновесной кристаллической структуры полимера.

Отработка технологических параметров переработки стеклонаполненного полифениленсульфида в тонкостенные сложной геометрической конфигурации детали методом литья под давлением осуществлена на основе исследований закономерностей течения (реологии) материала и формирования кристаллической структуры полимера в изготовленном изделии.

Как следует из реологических исследований (рисунок 1), вязкость расплава стеклонаполненного полифениленсульфида (40 мас.% стекловолокна) заметно снижается с повышением скорости сдвига и слабо зависит от температуры расплава, из чего следует, что при переработке материала не следует сильно повышать температуру, а текучесть материала можно регулировать скоростью сдвига, реализуемой на термопластавтоматах через скорость впрыска расплава в прессформу.



Рисунок 1 - Зависимость вязкости расплава материала от скорости сдвига при температуре 310°С (верхняя кривая) и 330°С (нижняя кривая)

Как показали эксперименты, при температурах литья 310-320 °C, средних значениях давления литья и скорости впрыска выше среднего показателя (60-80% от максимально допустимой скорости впрыска для конкретного термопластавтомата) достигается хорошее заполнение прессформы и оформление деталей с толщиной стенки от 0,2 мм. По данным дифференциальной сканирующей калориметрии степень кристалличности полифениленсульфида в отформованных деталях составляет 40-44%, что очень близко к максимальному значению.

На основании проведенных работ рекомендованы технологические параметры изготовления методом литья под давлением деталей и изделий из стеклонаполненного полифениленсульфида, представленные в таблице 1. Данные технологические параметры могут быть скорректированы в зависимости от объема материального цилиндра термопластавтомата и габаритно-массовых характеристик детали.

172

Регулируемые параметры	Величина параметра
Литье под давлением	
Температура расплава, °С	310±10
Температура формы, °С	145±5
Скорость вращения шнека, об/мин.	40-60
Давление впрыска, бар	1100±100
Давление формования, бар	800±100
Время выдержки под давлением, с	15±2
Время охлаждения, с	20±2
Скорость впрыска, см <sup>3</sup> /с	60-80
Давление пластикации, бар	10-15

Таблица 1 - Рекомендуемые технологические параметры переработки стеклонаполненного полифениленсульфида методом литья под давлением

Разработанный технологический процесс переработки материала был опробован в изготовлении 3-х тонкостенных деталей в условиях серийного производства, внешний вид которых приведен на рисунке 1, а результаты измерений - в таблицах 2-4. Геометрические размеры деталей определяли по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 404-1), группу сложности - по ОСТ 24.023.29, класс точности деталей - по ГОСТ 25670.



Рисунок 1 - Тонкостенные детали из стеклонаполненного полифениленсульфида: корпус 1 (а), корпус 2 (б) и колодка (в)

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны технологические параметры переработки методом литья под давлением стеклонаполненного полифениленсульфида, обеспечивающие формование высокоточных тонкостенных деталей сложной геометрической формы.

Таблица 2 - Геометрические размеры, группа сложности и класс точности детали «Корпус 1»

Наименование определяемого		Метод	Требова -ние к	Разм	еры деталі	A, MM
парамет] год	параметра-критерия годности		детали по КД	1	2	3
Форма сложнос	Форма (группа сложности) детали:		-	3	3	3
Минимали стенок де	Минимальная толщина стенок детали по КД, мм		0,4-0,1	0,31	0,31	0,31
Ллина.	величина		27,8-0,21	27,64	27,65	27,64
ММ	отклонение	ГОСТ РВ	0,21	0,00	0,01	0,00
Ширина,	величина	20.57.416-98	19,5-0,21	19,45	19,45	19,45
ММ	отклонение	(метод 404-1)	0,21	0,00	0,00	0,00
Высота,	величина		9,6-0,15	9,56	9,55	9,55
MM	отклонение		0,15	0,01	0,00	0,00
Класс	Класс точности		-	2	2	2

Таблица 3 - Геометрические размеры, группа сложности и класс точности детали «Корпус 2»

Наименование			Требова	Разм	еры летап	4. MM
определяемого		Метод	-ние к	1 45141	еры детал	.,
параметр	ра-критерия	определения	детали	1	2	3
год	ности		по КД	1	2	5
Форма	а (группа	OCT		2	2	2
сложнос	ти) детали:	24.023.29-84	-	Z	Z	Z
Минимали	ная толщина	ГОСТ РВ				
стенок де	стенок детали по КД,		0,5-0,1	0,42	0,42	0,43
	MM	(метод 404-1)				
Длина,	величина		28,0-0,21	27,66	27,66	27,67
MM	отклонение	LOCT DB	0,21	0,00	0,00	0,01
Ширина,	величина	20.57.416.98	19,5-0,21	19,43	19,43	19,43
MM	отклонение	(Meton 404-1)	0,21	0,00	0,00	0,00
Высота,	величина	(метод +0+-1)	7,5-0,15	7,47	7,48	7,47
MM	отклонение		0,15	0,00	0,01	0,00
Класс точности		ГОСТ 25670- 83	-	2	2	2

Таблица 4 - Геометрические размеры, группа сложности и класс точности детали «Колодка»

Наименование			Требова	Разм				
определяемого		Метод	-ние к	тазмеры детали, мм				
параметр	ра-критерия	определения	детали	1	2	3		
год	цности		по КД	1	2	5		
Форма	а (группа	OCT		2	2	2		
сложнос	ти) детали:	24.023.29-84	-	2	2	2		
Минимали	ьная толщина	ГОСТ РВ						
стенок де	стали по КД,	20.57.416-98	0,6-0,1	0,56	0,55	0,53		
	MM							
Длина,	величина		16,35-0,18	16,29	16,29	16,29		
ММ	отклонение	ГОСТ РВ	0,18	0,00	0,00	0,00		
Ширина,	величина	20.57.416-98 (метод 404-1)	16,35-0,18	16,35	16,35	16,34		
IVIIVI	отклонение		0,18	0,00	0,00	0,01		
Высота,	величина	]	2,9-0,1	2,87	2,87	2,86		
MM	отклонение	]	0,10	0,00	0,00	0,01		
Класс точности		ГОСТ 25670- 83	-	2	2	2		

Список использованных источников

1. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. - М. : Химия, 2004. - 600с.

2. Литье пластмасс под давлением /Дж. Бемон и др.; ред. Оссвальд Т., Тунг Л.-Ш., Грэманн П. Дж.; пер. с англ. Калинчева Э.Л. - СПб. : Профессия, 2008. - 712 с.

3. Polyfenylenesulfide Resins. Проспект. - Phillips Petroleum Corp., 1992. - 24 с.

4. ФОРТРОН<sup>®</sup> Полифениленсульфид / Проспект фирмы Тикона. - 2015. - 55 с.

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

6. 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.

# ЭКСПЛУАТАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКЛОНАПОЛНЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА

А.В. Саморядов<sup>1</sup>, Е.В. Калугина<sup>2</sup>, В.Б. Иванов<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия
 <sup>2</sup> Общество с ограниченной ответственностью «Группа ПОЛИПЛАСТИК», 119530, Москва, ул. Генерала Дорохова, д. 14
 <sup>3</sup> ФГБУН Институт химической физики имени Н.Н.Семенова РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия

В ранее представленных работах были приведены результаты исследований по разработке стеклонаполненного полифениленсульфида (ПФС) и исследованиям его прочностных и теплофизических характеристик в диапазоне температур эксплуатации, а также устойчивости к длительному термическому старению [1-2]. В данном докладе представлены результаты испытаний устойчивости стеклонапол-ненного ПФС к эксплуатационным и внешним воздействующим факторам.

Испытания на устойчивость к основным внешним воздействующим и эксплуатационным факторам проводили на стандартных образцах, изготовленных из стеклонаполненного ПФС методом литья под давлением, по гостированным методикам для испытаний пластмасс и изделий военной и специальной техники.

## Эксплуатационная устойчивость

Согласно проспектам производителей и многочисленным публикациям [3-7], ПФС и композиции на его основе характеризуются негорючестью, высокой теплостойкостью, исключительной химической стойкостью, в том числе к автомобильному и авиационному топливу, горюче-смазочным материалам, кислотам, щелочам, моющим средствам, а также стойкостью к гидролизу, водостойкостью, а изделия из него могут эксплуатироваться в широком диапазоне температур, который согласно известным данным составляет от минус 60 (по некоторым данным от минус 70 °C) до +240 °C длительно и до +270 °C кратковременно.

Учитывая, что в большинстве вышеприведенных источников отсутствуют методики определения указанных характеристик, а их распространение на все композиционные материалы на основе ПФС некорректно, нами были проведены испытания разработанного стеклонаполненного ПФС [1-2] по Российским гостированным методикам.

Проведенными испытаниями на стойкость к горению по ГОСТ 28157 установлено, что стеклонаполненный ПФС является негорючим материалом и имеет высшую категорию стойкости ПВ-0, что соответствует категории V-0 по UL-94.

Испытания на пожароопасность по ГОСТ 27483 (испытания) показали, что материал стоек к нагретой проволоке с температурой 960 °C, что обеспечивает его

применимость для электротехнического оборудования под постоянной нагрузкой, эксплуатируемого в жестких условиях.

Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа (теплостойкость при изгибе), установленная по ГОСТ 12021, составляет 267-270 °C, что предопределяет возможность его применения для деталей, подвергаемых воздействию температур 250 °C и выше, что подтверждается нижеприведенными испытаниями.

Испытаниями на теплостойкость при пайке, проведенными на образцах стеклонаполненного ПФС, имеющих металлическую арматуру (выводы), в соответствии с ГОСТ 28211 показали, что после выдержки в течение  $(10 \pm 1)$  с в расплаве припоя с температурой  $(260 \pm 5)$  °С (метод 1А) и в течение  $(3,5 \pm 0,5)$  с в расплаве припоя с температурой  $(350 \pm 10)$  °С (метод 1В) внешний вид образцов не изменился и отсутствует коробление.

Условия вакуумной металлизации (покрытие образца алюминием осуществляли методом вакуумного термического напыления при следующих параметрах: испаритель - вольфрам, вакуум (4,5 – 6,0) \*10<sup>-3</sup>, время нанесения 5-8 минут) образцы стеклонаполненного ПФС также выдержали без коробления. Отметим, что полученные покрытия имели гладкую, ровную поверхность и высокую прочность сцепления по ГОСТ 9.302.

Диапазон температур возможной эксплуатации деталей и изделий из стеклонаполненного ПФС определяли динамическим термомеханическим методом [8-9]: образец размером 4×10×80 мм, скорость подъема температуры 5 <sup>0</sup>С/мин.

Релаксационные свойства и температуры фазовых переходов ПФС исследовали в режиме сдвига: на образец с частотой 1 Гц прикладывается синусоидальное напряжение, составляющее 0,03% от прочности материала образца при сдвиге, т.е. напряжение, не приводящее к какому-либо изменению анализируемого материала.

Как видно из данных динамического термомеханического анализа образцов ПФС (рисунок 1), модуль упругости при сдвиге (красная линия) образца остается неизменным до температуры ~90 °C, а при дальнейшем повышении температуры снижается в области 100-150°C, а затем стабилизируется вплоть до  $250^{\circ}$ C. Такой характер изменения модуля упругости обусловлен, как следует из данных потерь модуля упругости G<sup>II</sup> (синяя линия на рисунке 1) и тангенса угла механических потерь (черная линия на рисунке 1), фазовым переходом (стеклованием) ПФС, в точности совпадающим с данными ДСК [1-2].

Примечательно, что в области низких температур вплоть до минус 150 °С модуль упругости и тангенс угла механических потерь не имеют никаких максимумов или отклонений, характерных для релаксационных переходов, обусловленных размораживанием подвижности, что позволяет безопасно использовать ПФС при указанных температурах.

Таким образом, из приведенных выше данных можно констатировать, что температурный интервал безопасной эксплуатации деталей и образцов из стеклонаполненного полифениленсульфида в нагруженном состоянии составляет от

минус 150 до примерно 90-100 °C, а при небольших нагрузках или в отсутствии таковых - почти до температуры плавления полимера, т.е. до 260-270 °C.



Рисунок 1 - Динамический термомеханический анализ ПФС

Длительные испытания стеклонаполненного ПФС на воздействие повышенной по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 201-1) выдержкой в термокамере при температуре (150 ± 2) °С в течение 2000 часов и пониженной по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 203-1) выдержкой в камере холода при температуре (минус 60 ± 2) °С в течение 24-х часов, показали, что физико-механические и электрофизические свойства материала остались на исходном уровне.

Испытания на стойкость к термоциклированию по ГОСТ РВ 20.57.416 (метод 205-1) последовательной выдержкой образцов стеклонаполненного ПФС в камерах тепла и холода при температурах:

- от минус 70 °C до + 90 °C с выдержкой по 4 часа при каждой температуре. Общее количество циклов - 25;

- от минус 60 °C до + 125 °C с выдержкой по 30 минут при каждой температуре. Общее количество циклов - 20,

также не привели к изменениям физико-механических и электрофизических характеристик материала.

Результаты испытаний по ГОСТ 10315 на влагостойкость (выдержка в климатической камере в атмосфере воздуха с относительной влажностью  $(93\pm2)$ % и температуре  $(23\pm2)$  °C в течение 12 месяцев) и водостойкость (выдержка в дистиллированной воде при температуре  $(23\pm0,5)$ °C в течение 12 месяцев) показали, что геометрические размеры и масса испытанных образцов практически не изменились (таблицы 1 и 2), что свидетельствует о высокой влаго- и водостойкости разработанного стеклонаполненного ПФС.

Наименование показателя свойств	Метод	Единица		Знач	ение п	оказат	еля сво	ойств в	в проце	ессе ис	пытан	ий, ме	сяцы	
	испытаний	измере- ния	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Изменение массы образца	ГОСТ РВ 20.57.416-98 метод 406-1	%	0,025	0,025	0,030	0.027	0,030	0,030	0,025	0,030	0,035	0,035	0,030	0,035
Изменение размера образца вдоль течения материала	ГОСТ РВ	%	0,020	0,020	0,020	0,020	0,025	0,020	0,020	0,025	0,025	0,025	0,025	0,025
Изменение размера образца поперек течения материала	20.37.410-98 (метод 404-1)	%	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020

Таблица 1 - Результаты испытаний стеклонаполненного ПФС на влагостойкость

Таблица 2 - Результаты испытаний стеклонаполненного ПФС на водостойкость

Наименование показателя	Метод	Единица измере-		Знач	ение п	оказат	еля сво	ойств і	в проц	ессе ис	спытан	ий, ме	сяцы	
свойств	испытаний	ния	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Изменение массы образца	ГОСТ РВ 20.57.416-98 (метод 406-1	%	0,038	0,047	0,052	0.067	0,072	0,070	0,066	0,071	0,085	0,084	0,095	0,090
Изменение размера образца вдоль течения материала	ГОСТ РВ	%	0,020	0,030	0,030	0,035	0,035	0,030	0,030	0,035	0,040	0,040	0,040	0,040
Изменение размера образца поперек течения материала	(метод 404-1)	%	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020

Как отмечено выше, ПФС обладает исключительной химической стойкостью, в том числе к автомобильному и авиационному топливу и горюче-смазочным материалам, кислотам, щелочам, моющим средствам и не растворим ни в одном из известных химических растворителей при температуре ниже 200 °C.

Нами проведены испытания на стойкость к агрессивным химическим средам (таблица 3), в качестве которых использованы электролиты для жидкостных конденсаторов, а именно: электролит 135 (на основе N,N<sup>I</sup>-диметилформамида) и электролит П-4 (на основе  $\gamma$ -бутиролактона). Испытания проводили по ГОСТ 12020; температура испытаний 110 °C продолжительность 96 часов.

Таблица 3 - Результаты испытаний стеклонаполненного ПФС на стойкость к агрессивным химическим средам

			Значение показателя			
Наименование показателя	Единица	Метод	СВО	йств		
свойств	измерения	испытаний	до	после		
			испытаний	испытаний		
Электро.	лит 135 (дим	иетилформам	ид)			
Прочность при разрыве	МПа	ГОСТ 11262	185,0	180		
Изгибающее напряжение при	МΠо	ГОСТ 4648-	271	253		
максимальной нагрузке	Ivii ia	2014	271	255		
Модуль упругости при	МΠо	ГОСТ 4648-	12020	12860		
изгибе	Ivii la	2014	12930	12800		
Ударная вязкость по Шарпи	кДж/м <sup>2</sup>	ГОСТ 4647	50	36		
Anarthunackan monutocti	<b>rB</b> /m	ГОСТ	37	27		
Электрическая прочность	KD/ MM	6433.3	32	27		
Удельное поверхностное	Ov	ГОСТ	<b>8</b> 10 <sup>15</sup>	$2 \ 10^{15}$		
электрическое сопротивление	Ом	6433.2	ð·10	2.10		
Удельное объемное	ON Y CM	ГОСТ	6.10 <sup>16</sup>	$2.10^{14}$		
электрическое сопротивление	OM X CM	6433.2	0.10	2.10		
Электр	<u>олит П-4 (ү-</u>	бутиролакто	н)			
Прочность при разрыве,	MПа	ГОСТ 11262	185.0	189		
МПа	Iviiia	100111202	165,0	109		
Изгибающее напряжение при	MПа	ГОСТ 4648-	271	264		
максимальной нагрузке, МПа	Iviiia	2014	271	204		
Модуль упругости при	MПа	ГОСТ 4648-	12930	12930		
изгибе	wiiia	2014	12750	12750		
Ударная вязкость по Шарпи	кДж/м <sup>2</sup>	ГОСТ 4647	50	40		
Alectomueckas upourocti	rB/mm	ГОСТ	32	27		
Электрическая прочноств		6433.3	52	21		
Удельное поверхностное	Ом	ГОСТ	8.10 <sup>15</sup>	6.10 <sup>15</sup>		
электрическое сопротивление	OM	6433.2	0 10	0.10		
Удельное объемное	OM X CM	ГОСТ	6.10 <sup>16</sup>	$2.10^{15}$		
электрическое сопротивление		6433.2	0.10	210		

Как видно из результатов испытаний, приведенных в таблице 3, прочностные и электрофизические свойства остались практически на исходном уровне, кроме ударной вязкости и электрической прочности, которые снизились на 15-20%.
Вышеприведенные данные позволяют рекомендовать стеклонаполненный ПФС для изготовления различных деталей изделий аэрокосмической и специальной техники, нефте- и газодобычи, автомобилестроения, электротехнической и др. отраслей промышленности (корпуса и крыльчатки насосов, топливо- и воздухопроводы, генераторы, силовые модули и т.д.), эксплуатируемых в жестких условиях и широком диапазоне температур.

## Стойкость к внешним воздействующим факторам

Испытания на стойкость к воздействию соляного тумана проводили по ГОСТ РВ 20.57.306: образцы подвергались воздействию соляного тумана дисперсностью 1 - 10 мкм (95 % капель) и водностью 2 – 3 г/м<sup>3</sup>, температура в испытательной камере (+ 55±2) °C, продолжительность воздействия - 7 суток. Как видно из результатов, приведенных в таблице 4, стеклонаполненный ПФС устойчив к соляному туману.

			Значение	показателя
Наименование показателя	Единица	Метод	сво	йств
свойств	измерения	испытаний	до	после
			испытаний	испытаний
Прочность при разрыве	МПа	ГОСТ 11262	185,0	177,0
Модуль упругости при растяжении	МПа	ГОСТ 9550	16407	16030
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке	МПа	ГОСТ 4648- 2014	271	263
Модуль упругости при изгибе	МПа	ГОСТ 4648- 2014	12930	13340
Ударная вязкость по Шарпи	кДж/м <sup>2</sup>	ГОСТ 4647	50	45
Удельное поверхностное электрическое сопротивление	Ом	ГОСТ 6433.3	$8 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{15}$
Удельное объемное электрическое сопротивление,	Ом х см	ГОСТ 6433.2	$6 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$
Электрическая прочность	кВ/мм	ГОСТ 6433.3	32	33
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10 <sup>6</sup> Гц	-	ГОСТ 22372	0,002	0,002
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>6</sup> Гц	-	ГОСТ 22372	4,0	4,0

Таблица 4 - Результаты испытаний стеклонаполненного ПФС на стойкость к соляному туману

Результаты испытаний стеклонаполненного ПФС на стойкость к солнечному излучению приведены в таблице 5. Испытания на стойкость к солнечному излучению проводили по ГОСТ РВ 20.57-306: температура в испытательной камере (+ 45±2) °C, время воздействия - 5 суток.

Таблица 5 - Результаты испытаний стеклонаполненного ПФС на стойкость к солнечному излучению

			Значение показателя	
Наименование показателя	Единица	Метод	свой	іств
свойств	измерения	испытаний	до	после
			испытаний	испытаний
Прочность при разрыве	МПа	ГОСТ 11262	185,0	170,2
Модуль упругости при растяжении	МΠа	ГОСТ 9550	16407	16400
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке	М∏а	ГОСТ 4648	271,0	262,8
Модуль упругости при изгибе	МПа	ГОСТ 4648	12930	12950
Ударная вязкость по Шарпи, кДж/м <sup>2</sup>	кДж/м <sup>2</sup>	ГОСТ 4647	50,0	39,3
Удельное поверхностное	OM	ГОСТ	8, 10 <sup>15</sup>	5.10 <sup>15</sup>
электрическое сопротивление	Ом	6433.3	0.10	5.10
Удельное объемное	OM X CM	ГОСТ	6.10 <sup>16</sup>	6.10 <sup>16</sup>
электрическое сопротивление		6433.2	0.10	0.10

По результатам испытаний на грибостойкость, проведенных в НИИ химии НГУ им. Н. И. Лобачевского по ГОСТ 9.049, материал имеет степень обрастания по методу 1 - 0 баллов, а по методу 2 - 1 балл, т.е. является грибостойким.

Представленные результаты исследований вместе с данными ПО стеклонаполненному ПФС, опубликованными ранее [2], достаточно полно характеризуют стойкость материала к воздействию эксплуатационных и внешних воздействующих факторов, что позволяет практически без проведения многих дополнительных испытаний использовать данный материал в производстве широкой номенклатуры деталей изделий аэрокосмической, военной, специальной, радио- и электротехнической техники и др. отраслей промышленности, требующих современных высокотехнологичных материалов, работоспособных в широком диапазоне температур и экстремальных условий эксплуатации.

Выражаем надежду на то, что представленные материалы будут полезны широкому кругу конструкторов, материаловедов и технологов.

## 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 полифениленсульфида 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. 100-109.

3. Полифениленсульфид - материал будущего / Техническая информация фирмы «Олента» / Сайт: www.olenta.ru.

4. ФОРТРОН<sup>®</sup> Полифениленсульфид / Проспект фирмы Тикона. - 2015. - 55 с.

5. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. - 2006. - 624 с.

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

7. База полимеров Пластинфо / Сайт: www.plastinfo.ru.

8. Замышляева О.Г. Методы исследования современных полимерных материалов. - Н.Новгород. : Нижегородский госуниверситет, 2012. - 90 с.

9. Грэлльман В., Сэйдлер С. Испытания пластмасс. - М. : НОТ, 2010. - 720 с.

10. Прокопов Н.И., Гервальд А.Ю., Черникова Е.В. и др. Практикум по дисциплине «Методы исследования полимеров». - М. : МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013 – 150 с.

# РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСИЛОКСАНОВ

М.В. Кузьмин<sup>1</sup>, А.В. Приказщиков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова», пр. Московский, д.15, 428015, Чебоксары, Россия <sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственностью «Конструкторское бюро электроаппаратуры» ул. Текстильщиков, д. 8, 428008, Чебоксары, Россия

Одним из актуальных направлений развития современных полимерных наноматериалов является создание магнитоуправляемых материалов, в которых дисперсные частицы магнитного материала равномерно распределены в полимерной матрице. Полимерные материалы на основе магнитотвердых частиц могут быть использованы в различных отраслях, таких как производство гибких композиционных магнитов, В акустических системах, реле, постоянных электродвигателях, бесконтактных датчиках, медицинских приборах, периферийных устройствах компьютеров, а также при создании «умных» лекарственных препаратов [1-3]. Магнитонаполненные полимерные материалы, содержащие магнитомягкие частицы, широко применяются в производстве магнитных адгезивов и красок, магнитных экранов для абсорбции электромагнитного излучения различной частоты и покрытий для защиты приборов и датчиков, чувствительных к электромагнитному излучению.

Уникальность магнитного наполнителя достигается за счет технологии, которая приводит к образованию сложной слоистой, луковичной структуры сферических частиц карбонильного железа, данный класс продуктов приобретает специфические электромагнитные свойства [4], которые могут варьироваться специальными технологическими приемами. Эти свойства могут в дальнейшем использоваться при воздействии на изделия электромагнитным излучением.

В свою очередь, в настоящее время прогрессивным является применение данных материалов в целевой лечебной терапии, в основе которой лежит транспортировка лекарственных средств в любую точку организма с точностью до нескольких клеток. Одним из перспективных направлений является доставка лекарственных препаратов посредством микророботов [5].

Устройство медицинского микроробота должно [6] обеспечить адаптивность процесса перемещения к индивидуальным особенностям биологической среды и безопасность использования робототехнического устройства внутри человеческого организма, при этом обеспечивая безопасность пациента.

В связи с вышесказанным в настоящей работе предпринята попытка создания универсального магнитоуправляемого инертного и прочного композиционного полимерного материала с комплексом эксплуатационных свойств. При этом в качестве полимерной матрицы использован инертный полисилоксановый каучук серии VMQ. В качестве магнитного наполнителя использовали нанодисперсное карбонильное железо

марки HC-C1. Содержание магнитного наполнителя варьировали от 0 до 60 %. Исследованные варианты резиновой смеси с применением магнитного наполнителя приведены в таблице 1.

Fe(CO) <sub>5</sub>	Варианты				
	1	2	3	4	
НС-С1, в %	-	15	30	60	

Таблица 1 - Содержание магнитного наполнителя в процентах

Базовым и стандартным являлся первый вариант без введения магнитного наполнителя. Остальные варианты 2, 3 и 4 содержали магнитный наполнитель марки HC-C1 в количестве 15, 30 и 60 процентов от массы резиновой смеси.

Образцы композиционного материала готовили на вальцах ВШР-901, вводили наполнитель в течение 3 минут. Вулканизацию проводили на электрообогреваемом вулканизационном прессе 2430Б. Для испытаний изготавливались образцы в виде пластин, шайб и столбиков. Для пластин режим вулканизации – 170 °C 15 минут, для столбиков и шайб – 170 °C 20 минут. Вулканизованные стандартные образцы через 24 часа после вулканизации подвергались термостатированию. Термостатирование проводилось в термостате в течение четырех часов при температуре 200 °C.

Для полученных образцов вулканизатов определялись физико-механические показатели по стандартным методикам: стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред (ГОСТ 9.030-74), определение условной прочности на растяжение и относительное удлинение при разрыве (ГОСТ 270-75), метод определения твердости по Шору А (ГОСТ 263-75), определение сопротивления раздиру (ГОСТ 262-93), методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия (ГОСТ 9.029-74), определение стойкости в агрессивных средах (ГОСТ 11596-65).

Для вариантов образцов вулканизатов полисилоксановой резины, наполненной магнитным наполнителем, определялись следующие показатели: твёрдость по Шору А, условная прочность при растяжении (МПа), относительное удлинение при разрыве (%), сопротивление раздиру (Н/мм).

В таблице 2 представлены значения физико-механических свойств вулканизатов для вариантов 1-4.

N⁰	Наименование показателя и единицы	Значение				
п/п	измерения		2	3	4	
1	Твердость, ед. Шор А	46	46	47	51	
2	Условная прочность при растяжении, МПа	9.68	9.23	10.3	7.98	
3	Относительное удлинение при разрыве, %	553	563	601	513	
4	Сопротивление раздиру, Н/мм	30.0	28.8	29.4	30.3	

Таблица 2 – Физико-механические свойства резиновой смеси

Из таблицы 2 следует, что твердость по Шору А, по сравнению с базовым вариантом, повысилась только в четвертом варианте ввиду большого количества наполнителя, введение до 30 % наполнителя практически не сказывается на твердости вулканизатов. Показатели условной прочности при растяжении уменьшились во втором и четвертом варианте при том, что в четвертом варианте ухудшение этого показателя значительнее. Значение относительного удлинения при растяжении у второго и третьего варианта по сравнению с первым возросло. Значения сопротивления раздиру незначительно уменьшились у вариантов 2 и 3, при этом у четвёртого варианта показатель практически не изменился. Таким образом, из вышесказанного можно сделать вывод, что введение небольшого количества магнитного наполнителя практически не влияет на физико-механические свойства резиновой смеси на основе полисилоксанового каучука. Введение же наполнителя в количестве 60 % и более существенно ухудшает физико-механические свойства. Отдельно стоит обратить внимание на композит с магнитным наполнителем в количестве 30 %. В этом случае непредсказуемо повысились все физико-механические показатели, потому этот вариант является самым оптимальным. Также, исходя из значений физикомеханических показателей, можно сделать вывод, что резких изменений при введении даже больших количеств наполнителя не произошло, следовательно, наполнитель хорошо распределяется в матрице каучука в виде магнитного наполнителя, при этом серьезных изменений физико-механических показателей не происходит.

В дальнейшем нами изучалось изменение физико-механических показателей вулканизатов после термического старения на воздухе и в жидких агрессивных средах, а именно: относительной остаточной деформации на воздухе при 25 % сжатии в течение 24 часов при 150 °C, изменение твердости и условной прочности на воздухе при 150 °C в течение 72 часов, а также изменение твердости и объема в моторном масле SAE 15W-40 API CF-4/SG при температуре 125 °C в течение 72 ч. Результаты исследования приведены в таблице 3.

N⁰	Наименорание показателя и елиници	Значение				
п/п	Паименование показателя и единицы	1	2	3	4	
1	Стойкость к терм. старению на воздухе при 150°С 72 ч.					
1.1	Изменение твердости, ед. Шор А	+1	+ 1	+ 1	+ 1	
12	.2 Изменение условной прочности, %		-0.6	-2.1	-0.5	
1.2			(8.61)	(8.23)	(7.50)	
	Стойкость к воздействию жидких	агресси	вных сре	ед		
2	Масло моторное SAE 15W-40 API CF-4/SC	3 при те	мператур	be 125 °C	Св	
2	течение 72 ч:					
2.1	Изменение твердости, ед. Шор А		- 16	- 16	- 14	
2.2	Изменение объема, %	22.2	22.0	23.5	19.9	

Таблица 3 – Изменение физико-механических показателей вулканизатов после термического старения на воздухе и в жидких агрессивных средах

Как видно из таблицы 3, вулканизат четвертого варианта обладает наименьшими значениями изменения условной прочности при термическом старении, изменения твердости и объема в моторном масле, также существенных изменений в стойкости к агрессивным средам и старению на воздухе не обнаружено. Добавление наноразмерного магнитного наполнителя до 30 % незначительно повышает физикомеханические свойства вулканизатов.

Таким образом, в настоящей работе изучена возможность получения магнитомягких нанонаполненных материалов на основе полисилоксанового каучука с пищевым допуском, изучены основные методы исследования физико-механических и эксплуатационных свойств вулканизатов. Изучено влияние нанодисперсного карбонильного железа на свойства полисилоксанового каучука, а также физико-механические свойства вулканизатов. Добавление наноразмерного магнитного наполнителя до 30 % незначительно повышает физико-механические свойства вулканизатов без изменения их пласто-эластических свойств. Полученный композит является физиологически инертным и подходит для создания магнитоуправляемых микророботов с инертным полисилоксановым покрытием для работы внутри организма и транспортировки лекарственных веществ, либо для других целей.

#### Список использованных источников

1. Lu, A.-H. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application / A.-H Lu, E.L. Salabas, F Schuth // Angrew. Chem. Int. Ed. - 2007. - V. 46. - P. 1222-1244.

2. Elmest, H. Impact of nanotechnology on biomedical sciences: Review of current concepts on convergence of nanotechnology with biology / H Elmest, R Shetty // J. of Nanobiotechnol. - 2005.

3. Berry, C. Functionalisation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine /C Berry, A Curtis // J. Phys. D. Appl. Phys. - 2003 - V. 40. - P. 36.

4. Магнитоактивный полимер с магнитотвердым наполнителем / Г.В. Степанов, Е.Ю. Крамаренко, Н.С. Перов, А.С. Семисалова, Д.Ю. Борин, В.В. Богданов, Д.А. Семеренко, А.В. Бахтияров, Л.Д. Свиридова, П.А. Стороженко // Вестник ПНИПУ. Механика. - 2013. - № 4. - С. 106-137.

5. Д.А. Пелевина, С.А. Калмыков, В.А. Налетова, В.А. Турков // Деформация и движение тел из магнитоуправляемых материалов во вращающемся магнитном поле // 17-я Международная Плесская научная конференция по нанодисперсным магнитным жидкостям: Сборник научных трудов. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2016. – С. 286-295.

6. А.С. Ющенко, В.В. Войнов, Разработка системы управления медицинским микророботом с применением методов нечеткой логики, Наука и образование. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Электрон. журн., 2014, № 12. С. 128–136.

# МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ПУТЕМ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА

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

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ИХФ РАН), ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, Россия

Создание новых материалов на основе полимер-полимерных смесей. обладающих улучшенным комплексом эксплуатационных и технологических свойств за счет сочетания в них наиболее важных характеристик каждого из компонентов, является актуальным направлением в области ХИМИИ высокомолекулярных соединений. Среди таких материалов особый интерес представляют смеси на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с молекулярной массой ≥ 1×10<sup>6</sup>. Благодаря деформационно-прочностных свойств, сочетанию высоких износостойкости, стойкости к ударным нагрузкам, низкого коэффициента трения и др., а также способности сохранять эти свойства в широком интервале температур, СВМПЭ является одним из наиболее перспективных конструкционных материалов и может применяться в экстремальных условиях эксплуатации в различных отраслях промышленности. Высокая вязкость расплава затрудняет переработку этого уникального материала в изделия по обычным технологиям переработки полимеров [1]. Применяются новые энергоемкие методы, которые помимо увеличения стоимости переработки за счет жесткого воздействия на СВМПЭ приводят к снижению его свойств [1]. Для получения материала, сочетающего хорошую перерабатываемость и высокие механические свойства, актуальным является создание полимер-полимерных композиций с мультимодальным молекулярно-массовым распределением на основе СВМПЭ и полиолефинов с хорошей текучестью, например, ПЭВП с низкой молекулярной массой, линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) [2, 3].

Интерес к полимер-полимерным смесям СВМПЭ может быть связан не только с его перерабатываемости, но и с возможностью повышением улучшения эксплуатационных характеристик ПЭВП за счет придания полимеру свойств СВМПЭ. ПЭВП является полимером, обычно используемым для изготовления труб для водоснабжения, канализации и как покрытие стальных труб для транспортировки газа, нефти, минералов. Этот материал должен иметь хороший набор таких свойств, как устойчивость к абразивному износу, ударопрочность и прочность на растяжение и изгиб. Повышение этих свойств ПЭВП низкой и средней молекулярной массы имеет большое практическое значение и может быть достигнуто за счет введения в полимерную матрицу фракции СВМПЭ.

Традиционным методом получения полиолефиновых смесей является механическое смешение в расплаве, однако в случае СВМПЭ это затруднено

вследствие неблагоприятных для этих целей свойств расплава полимера. Поэтому актуальными являются исследования, направленные на создание смесей СВМПЭ/ПЭВП непосредственно в синтезе [3, 4]. Цель работы заключалась в получении полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и полиэтилена с более низкой молекулярной массой (НМПЭ) в процессе двухстадийной полимеризации этилена на металлоценовых катализаторах. Осуществлен выбор каталитической системы и условий стадий процесса, обеспечивающих синтез смесей (реакторных смесей=РС) с заданными свойствами компонентов. С применением метода ДСК и электронной микроскопии изучена морфология сканирующей материалов. Исследованы деформационно-прочностные свойства и устойчивость к абразивному износу полученных РС.

Для синтеза РС был выбран металлоценовый катализатор гас-Me2Si(Ind)2ZrCl2/метилалюмоксан (MAO). Это один из немногих гомогенных металлоценовых катализаторов, в присутствии которых при температуре 30 0С образуется СВМПЭ со средневесовой молекулярной массой (Mw) 1000 кг/моль [3, 5]. Изучение полимеризации этилена на указанном катализаторе показало, что при изменении температуры от 30 до 80 0С активность системы повышается (таблица 1). Величина наблюдаемой энергии активации, рассчитанная по эффективной константе скорости полимеризации, достигаемой к 20 минутам, составляет 9,5 ккал/моль.

Mo		Кэфф при τ=20мин,	Mη ×10 <sup>-3</sup> ,	$Mw \times 10^{-3},$	Muu/Mn	
	кгПэ/мольZr [C2]час	г/дл	г/моль	IVI W/ IVIII		
1	30	6,8	-	1000	3,0	
2	40	26,4	363	440	2,8	
3	50	32,0	316	380	2,6	
4	60	42,0	267	-	-	
5	70	92,0	120	160	2,8	
6	80	132,8	80	92	2,5	

Таблица 1 – Влияние температуры полимеризации на активность

Me<sub>2</sub>SiInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO и молекулярно-массовые характеристики образующегося полиэтилена

Исследование молекулярно-массовых характеристик синтезированных образцов проводили методом ГПХ на приборе GPC «Waters 150С» в 1,2,4-трихлорбензоле при 1400C. а вискозиметрическим 1350C. также методом В декалине при Средневязкостную молекулярную массу Му полимеров рассчитывали по формуле: [ŋ]=4,6·10-4·Мŋ-0,73, где [ŋ] – характеристическая вязкость, дл/г. Установлено, что повышение температуры полимеризации приводит к снижению молекулярной массы синтезированного полиэтилена (таблица 1) с наблюдаемой энергией активации, рассчитанной по изменению как Mw, так и Mn -8,5 ккал/моль.

Данные, полученные при изучении одностадийной полимеризации этилена на *rac*-Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>/MAO, были использованы при выборе условий стадий последовательного процесса для получения реакторных смесей на основе СВМПЭ и

НМПЭ заданного состава и свойств компонентов. Синтез РС осуществлялся по двум направлениям (рисунок 1 а и б). По схеме (а) на первой стадии процесса проводилась полимеризация этилена при температуре 30  $^{0}$ С, после образования необходимого количества СВМПЭ, рассчитанного по расходу этилена из емкости известного объема, температуру полимеризации поднимали до  $70^{0}$ С, что приводило к увеличению активности системы и снижению молекулярной массы синтезируемого ПЭ. Количество НМПЭ, полученного на второй стадии, а, следовательно, и фракционный состав РС могут варьироваться в любых заданных пределах. Согласно литературным данным в двухстадийных процессах состав и свойства полимерных продуктов, образующихся на второй стадии, не зависят от пре-полимеризации этилена, а определяются условиями этой стадии [3]. Таким образом, по указанной схеме был синтезирован образец реакторной смеси СВМПЭ/НМПЭ, включающий 30 масс.% СВМПЭ с Мw = 1000 кг/моль и 70 масс.% НМПЭ с Mw = 160 кг/моль (таблица 1, оп. 5). Такая же смесь была получена при обратной последовательности стадий (схема б). Для удобства такая смесь далее обозначается как НМПЭ/СВМПЭ.



Рисунок 1 – Схема процесса получения реакторных смесей СВМПЭ и НМПЭ

Исследование молекулярно-массовых характеристик полученных образцов показало, что полимер-полимерные смеси обладают более широким MMP (4,5 – 5,0), чем их компоненты, немодифицированные СВМПЭ и НМПЭ с MMP соответственно 3,0 и 2,8 (таблица 1).

Установлено, что в зависимости от последовательности стадий получения компонентов в PC одинакового состава меняется морфология частиц образующего материала. На рисунках 2a и 2б представлены выполненные на поляризационном микроскопе «Альтами ПОЛАР 3» фотографии насцентных порошков соответственно чистых СВМПЭ и НМПЭ, на рисунках 2в и 2г – смесей СВМПЭ/НМПЭ и НМПЭ/СВМПЭ с 30 масс.% СВМПЭ. Немодифицированный СВМПЭ и СВМПЭ/НМПЭ образуются в виде крупных плотных чешуйчатых частиц, а НМПЭ и НМПЭ/СВМПЭ – в виде гораздо более мелких рыхлых частиц. Очевидно, что при синтезе частицы PC как бы повторяют форму частиц, образующихся на первой стадии процесса.

Исследование материалов методом сканирующей электронной микроскопии с применением растрового электронного микроскопа высокого разрешения JSM-7001F продемонстрировало различия в структуре поверхности частиц. На рисунке 3 представлены СЭМ микрофотографии поверхностей частиц, исследуемых насцентных порошков при высоком увеличении. Поверхность частиц всех типов материалов имеет узлово-фибриллярную структуру, ее можно рассматривать как смесь структуры

паутины и «цветной капусты» (cauliflower) [6]. Такая структура описана в [4] для порошков СВМПЭ/ПЭВП, полученных в многостадийной полимеризации на титанмагниевом катализаторе. Однако, как видно, НМПЭ (рисунок 3б) и НМПЭ/СВМПЭ (рисунок 3г) показывают менее плотную упаковку с преобладанием структуры «паутина» по сравнению с СВМПЭ (рисунок 3а) и СВМПЭ/НМПЭ (рисунок 3в).







(6)





Рисунок 2 – Микрофотографии частиц порошков СВМПЭ (а), НМПЭ (б) и их реакторных смесей СВМПЭ/НМПЭ (в), НМПЭ/СВМПЭ (г); увеличение 50



Рисунок 3 – СЭМ-микрофотографии поверхности частиц порошков СВМПЭ (а), НМПЭ (б), СВМПЭ/НМПЭ (в) и НМПЭ/СВМПЭ (г); увеличение 5000

Надмолекулярную структуру полученных материалов исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием сканирующего калориметра «Netzsch», Германия, модель DSC-204 F1. Образцы нагревали до  $160^{\circ}$  С при скорости нагрева в 10 0С/мин. Определение температуры плавления (Тпл) и кристалличности образцов ( $\chi$ ) проводили, исходя из данных второго плавления. Для расчета  $\chi$  за теплоту плавления идеального кристалла ПЭ принимали  $\Delta$ H=289 Дж/г.

Установлено, что на кривых ДСК образцов СВМПЭ/НМПЭ и НМПЭ/СВМПЭ присутствует единичный узкий пик плавления, свидетельствующий об образовании в материале единой кристаллической фазы в результате сокристаллизации [2]. Из данных, представленных в таблице 2, видно, что кристалличность реакторных смесей как СВМПЭ/НМПЭ, так И НМПЭ/СВМПЭ превышает кристалличность немодифицированных СВМПЭ и НМПЭ. Такое отклонение экспериментально найденных значений кристалличности от правила аддитивности наблюдалось для механических смесей СВМПЭ/НМПЭ [2]. Существует мнение, что повышение кристалличности смеси может быть обусловлено нуклеирующим действием СВМПЭ [2, 7]. Однако это явление требует дальнейших исследований.

PC	СВМПЭ,	Данные ДСК (второе плавление)			
IC	мас.%	Тпл, <sup>0</sup> С	∆Н, кДж/г	χ, %	
СВМПЭ	100	132,1	148,7	50,7	
СВМПЭ/НМПЭ	30	133,8	188,0	64,2	
НМПЭ/СВМПЭ	30	134,2	183,4	62,6	
НМПЭ	-	132,0	180,0	62,2	

Таблица 2 – Температура плавления и кристалличность исследованных материалов

Изменение морфологии материалов в результате введения в СВМПЭ низкомолекулярной фракции и, наоборот, в матрицу НМПЭ – фракции СВМПЭ приводит к изменению их деформационно-прочностных свойств, которые определяли с использованием универсальной испытательной машины «Instron 3365». На рисунках 4а и 4б представлены данные, отражающие влияние последовательности стадий при синтезе PC на величины соответственно модуля упругости (Е) и прочности при разрыве ( $\sigma_p$ ). Видно, что порядок введения компонентов, то есть НМПЭ в СВМПЭ и, наоборот, СВМПЭ в матрицу НМПЭ, практически не влияет на указанные характеристики реакторных смесей, причем величины Е и  $\sigma_p$  подчиняются правилу аддитивности.

В то же время для этих смесей имеются большие различия в величинах относительного удлинения при разрыве ( $\varepsilon_p$ ). Как видно из рисунка 5, если в случае СВМПЭ/НМПЭ экспериментально найденное значение  $\varepsilon_p$ , хотя и с большим доверительным интервалом, приближается к  $\varepsilon_p$ , рассчитанному из аддитивности, то для НМПЭ/СВМПЭ наблюдается синергетический эффект, что свидетельствует о более высоких пластических свойствах PC, полученной введением СВМПЭ в матрицу НМПЭ.



Рисунок 4 – Влияние последовательности стадий при синтезе реакторных смесей на основе СВМПЭ и НМПЭ на Е и  $\sigma_p$  материала



содержание СВМПЭ, масс.%

Рисунок 5 – Влияние последовательности стадий при синтезе реакторных смесей на основе СВМПЭ и НМПЭ на относительное удлинение при разрыве материала

В таблице 3 представлены данные по сравнению износостойкости немодифицированных СВМПЭ и НМПЭ, и реакторной смеси НМПЭ/СВМПЭ. Определялся износ при трении по шкурке КК511Х Р60 с размером абразивных частиц 250 – 397 мкм на приборе GT-7012-D. Видно, что введение 30 масс.% СВМПЭ в матрицу НМПЭ приводит к возрастанию износостойкости материала. Объемный износ уменьшается с 42,0 см<sup>3</sup> для НМПЭ до 36,1 см<sup>3</sup>.

Таблица 3 – Стойкость исследованных материалов к абразивному износу

N⁰	Ofreezew	Массовый	Плотность,	Объемный
п/п	Образец	износ, мг	г/см <sup>3</sup>	износ, см <sup>3</sup>
1	СВМПЭ	26,2	0,937	28,0
2	НМПЭ/СВМПЭ (30 масс.% СВМПЭ)	33,8	0,935	36,1
3	НМПЭ	39,2	0,933	42,0

#### Выводы

Проведенное исследование показало эффективность двухстадийной последовательной полимеризации для получения полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ и НМПЭ. Установлено влияние последовательности стадий полимеризационного процесса на морфологию и структуру поверхности частиц СВМПЭ/НМПЭ и НМПЭ/СВМПЭ одинакового состава (30 масс.% СВМПЭ). Порядок введения компонентов в РС практически не влияет на величины Е и ор материала, которые находятся между значениями этих характеристик для немодифицированных НМПЭ и СВМПЭ и подчиняются правилу аддитивности. Синергизм, наблюдаемый для относительного удлинения при разрыве в случае реакторной смеси НМПЭ/СВМПЭ свидетельствует о ее повышенных пластических свойствах по сравнению с СВМПЭ/НМПЭ, по-видимому, из-за более высокой однородности. Введение СВМПЭ в матрицу НМПЭ приводит к увеличению стойкости материала к абразивному износу.

Работа выполнена за счет средств Российского Фонда Фундаментальных Исследований (Проект мол\_а № 18-33-00825) и поддержана средствами Программы фундаментальных исследований Российской академии наук 2013-2020 (Проект №0082-2014-0009)

#### Список использованных источников

1. Kurtz, S. M. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement / S. M. Kurtz. – Elsevier Academic Press: San Diego, CA, 2004.

2. Lim, K. L. K. High-Density Polyethylene/Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene Blend. I. The Processing, Thermal, and Mechanical Properties / K. L. K. Lim, Z. A. MohdIshak, U. S. Ishiaku, A. M. Y. Fuad, A. H. Yusof, T. Czigany, B. Pukanszky, D. S. Ogunniyi // Journal of Applied Polymer Science. –2005. – V. 97. –P. 413–425.

3. 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.

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

5. Alt, H. G. Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization / H. G. Alt, A. Koppl // Chem. Rev. -2000.  $- N_{0} 100$ . - P. 1205-1221.

6. Michler, G. H. V. Correlation among powder morphology, compactability, and mechanical properties of consolidated nascent UHMWPE / G. H. V. Michler, M. Seydewitz, L. Buschnakowski, P. Myasnikowa, E. M. Ivankova, V. A. Marikhin, Y. M. Boiko, S. Goerlitz // J. Appl. Polym. Sci. – 2010. – N 118. P. 866 – 875.

7. 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.

# ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АНИЗОГРИДНЫХ (СЕТЧАТЫХ) КОНСТРУКЦИЙ

Г.В. Малков<sup>1</sup>, В.Л. Страхов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), пр. Академика Семенова, д. 1, 142432, Черноголовка, Московская обл., Россия <sup>2</sup>АО «Центральный Научно-исследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ»), ул. Заводская, 141371, Хотьково, Московская обл., Россия

#### Введение

Целью оптимизации технологических режимов термообработки отверждаемых изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) является обеспечение заданного качества изготовления изделий, сокращение продолжительности процесса их термообработки и снижение затрат энергии при проведении конкретного технологического процесса.

Оптимизация технологических режимов термообработки производится на основе результатов математического моделирования термохимических и теплофизических свойств материала, кинетики процесса полимеризации связующего, а также процессов теплопереноса в изделии, сопровождающихся соответствующими физико-химическими превращениями [1 – 4].

Анализ современного состояния данной проблемы показывает, что кинетика процесса полимеризации эпоксидных композиций, применяемых на практике для изготовления изделий ракетно-космической техники, изучена недостаточно [5] (особенно в части учета взаимодействия связующего с армирующими наполнителями на основе углеродных и органических волокон). Кроме того, процессы сложной теплопередачи в термокамере с отверждаемым изделием в известной авторам литературе не рассматриваются.

В статье изложены результаты проведенных авторами исследований процессов полимеризации эпоксидных композиций различных составов с учетом взаимодействия с армирующими наполнителями на основе углеродных и органических волокон и разработки на этой основе методики оптимизация температурно-временных режимов отверждения конструкций из ПКМ анизогридной сетчатой структуры с заданными прочностными, жесткостными и теплофизическими характеристиками. Основное внимание уделено, наряду с кинетикой полимеризации, процессам тепломассопереноса в системе «оправка-отверждаемая конструкция».

#### Математическая модель

Уравнение сохранения энергии в системе «оправка-отверждаемая конструкция» имеет вид<sup>†</sup>:

$$c \langle T, \mathbf{b} \rangle \mathbf{r} \langle \mathbf{b} \rangle (1 - \mathbf{j}_{\kappa M}) \frac{\P T}{\P t} = \operatorname{div} (\mathsf{I} (T, \mathbf{b}) \operatorname{grad} T) + \mathsf{r}_o Q \mathsf{m}_{c_0} \frac{d \mathsf{b}}{d t},$$
 (1)

где T – температура, t – время;  $\lambda$  – теплопроводность; c', r' – теплоемкость и плотность каркаса пористого материала<sup>‡</sup>;  $\varphi_{\kappa M}$  – пористость ПКМ;  $\rho_0$  – объемная плотность ПКМ; Q – теплота, выделяющаяся при полимеризации;  $\mathbf{m}_{ce}$  – массовая доля связующего;  $\beta$  – степень полимеризации;  $d\beta/dt$  – скорость отверждения связующего.

Входящие в уравнение (1) формулы для расчета теплофизических характеристик ПКМ, рассматриваемых в рамках данной работы, с учетом их состава (содержания связующего), структуры и степени полимеризации связующего получены в работе [6].

Граничные условия на наружной (обогреваемой) и внутренней поверхности системы имеют вид:

$$I \frac{\P T}{\P n_{e}} = a_{e}(T_{ce} - T_{we}) + q_{r}, \qquad (2)$$

$$I \frac{\P T}{\P n_i} = a_i (T_{ci} - T_{wi}), \qquad (3)$$

где *n* – нормаль к поверхности; α – коэффициент конвективной теплоотдачи; *q<sub>r</sub>* – плотность результирующего лучистого теплового потока; индексы: *e* –наружный; *i* – внутренний; *c* – окружающая среда; *w* – поверхность.

Степень полимеризации и скорость отверждения связующего в каждой точке отверждаемого изделия определяются в соответствии с принятой кинетической моделью процесса полимеризации, общее математическое выражение которой имеет вид:

- 
$$\frac{d\mathbf{b}}{dt} = f_p(T,\mathbf{b})$$
 при  $t = 0$   $\beta = \beta_0.$  (4)

Значения температуры воздуха в свободном объеме термокамеры, скорости его течения и параметров конвективного теплообмена на обогреваемой поверхности отверждаемой конструкции определяются экспериментально или из решения соответствующей задачи газовой динамики в свободном объеме термокамеры, с

<sup>&</sup>lt;sup>†</sup> Уравнение записано в предположении о слабом влиянии на температурное поле фильтрации летучих продуктов, выделяющихся при термообработке отверждаемых изделий из ПКМ.

<sup>&</sup>lt;sup>‡</sup>В связи с тем, что плотность газов, заполняющих поры мала по сравнению плотностью каркаса, их вкладом в суммарную теплоемкость пористого материала можно пренебречь.

учетом его геометрии, мгновенных значений температуры ограждающих поверхностей, скорости и температуры воздуха на входе.

Вид функции *f<sub>p</sub>* определяется на основе результатов экспериментальных исследований данного процесса методами термического анализа.

Решение задачи (1) – (4) методом конечных разностей применительно к процессу отверждения цилиндрических заготовок из ПКМ рассмотрено в работе [7].

#### Кинетика процесса полимеризации связующего

Математическая модель кинетики процесса полимеризации связующего разрабатывалась применительно к типичным ПКМ на основе эпоксидных термореактивных смол:

- композиция № 1 из арамидной нити (жгута) марки Русар-С и связующего на основе эпоксидной многофункциональной смолы ЭХД-МД с отвердителем – изометилтетрагидрофталевым ангидридом (и-МТГФА);

- композиция № 2 из углеродной нити марки УКН-М (6К) и аналогичного связующего.

С этой целью были изготовлены представительные образцы связующего ЭХД-МД с добавлением и без добавления воды, моделирующей влажность наполнителя.

Для построения кинетической модели процесса полимеризации эпоксидного связующего в составе угле- и органопластиков использовали результаты исследования образцов современными методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), изотермической калориметрии (ИК) и динамического механического анализа (ДМА).

Содержание воды в образцах варьировали от 0 до 2,237 моль [H<sub>2</sub>O]/ моль [ангидридных групп]. Выбор такого диапазона концентраций воды обусловлен следующим.

Измеренная по ОСТ 92-0903-78 влажность наполнителей составила:

- для органической нити РУСАР-С, хранившейся 1 год в складских условиях, 2,980±0,004% масс,

- для органической нити РУСАР-С, взятой с участка намотки, 2,655±0,019% масс;

- для углеродной нити УКНМ-6(К) 0,13±0,014% масс.

Для расчета «мольной влажности» *Н* (моль [H<sub>2</sub>0]/моль [и-МТГФА]) композиций № 1 ЭХД-МД/Русар-С и №2 ЭХД-МД/УКНМ-6(К) использовали следующую формулу:

 $H = \frac{\text{влажность наполнителя [мас%]} \times (1 - M_m [мас доля связующего])}{3,479[\% \times \text{моль} / \text{моль}] \times M_m [мас доля связующего]} \times M_m [mac доля связующего]}$ 

В результате расчетов было установлено, что:

а) для композиции №1 мольная влажность может изменяться в пределах от 0,808 до 1,211<sup>§</sup>;

<sup>&</sup>lt;sup>§</sup> С учетом определяемой по технологической документации объемной доли армирующего наполнителя в ПКМ, получаемых на основе этой композиции в производстве

б) для композиции №2 этот параметр может изменяться в пределах 0,044 ÷ 0,062.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что введение воды приводит к сдвигу максимума скорости реакции полимеризации (максимума тепловыделения) влево, то есть вызывает значительное ускорение реакции.

Для моделирования процесса отверждения связующего ЭХД-МД в присутствии воды была предложена кинетическая модель, описывающая возможность протекания параллельных процессов и учитывающая «мольную влажность» связующего в виде:

$$\frac{d\mathbf{b}}{dt} = F_w(T, \mathbf{b}) + F_p(T, \mathbf{b}).$$
(5)

Первое слагаемое в правой части уравнения (5) учитывает влажность отверждаемого ПКМ:

$$F_{w}(T,b) = Hk_{w} \exp(E_{w}/RT)b^{mw}(1-b)^{nw} - \ln(1-b)^{pw}.$$
(6)

Выражение для второго слагаемого в правой части формулы (5) имеет вид:

$$F_{p}(T,b) = \left(k_{1} \exp(E_{1}/RT) + k_{2} \exp(E_{2}/RT)b^{m}\right)\left(1 - b\right)^{n} \overleftarrow{\xi}^{\frac{2}{2}} \underbrace{\frac{2}{1 + \exp(E_{a}/RT)}}_{b_{0}} \underbrace{\frac{\ddot{\varphi}}{\exp(E_{a}/RT)}}_{b_{0}} \underbrace{\frac{\ddot{\varphi}}{\exp(E_{b}/RT)}}_{\dot{\varphi}} \underbrace{\frac{\ddot{\varphi}}{\dot{\varphi}}}_{\dot{\varphi}} \cdot \underbrace{\frac{\dot{\varphi}}{\dot{\varphi}}}_{\dot{\varphi}} (7)$$

Входящие в формулы (6), (7) параметры для рассматриваемого связующего имеют следующие значения: n = 1,9; m = 1,0; nw = 1,6; mw = 0,254; pw = 0,802;  $k_w = 76,64$  1/c;  $k_1 = 2\ 160\ 1/c$ ;  $k_2 = 2\ 022\ 810\ 1/c$ ;  $b_0 = 0,18$ ;  $\beta_0 = 2,47$ ;  $E_w = 29\ \kappa\mbox{Д}\mbox{ж/моль}$ ;  $E_1 = 53,2\ \kappa\mbox{Д}\mbox{ж/моль}$ ;  $E_2 = 70,4\ \kappa\mbox{Д}\mbox{ж/моль}$ ;  $E_a = 3,6\ \kappa\mbox{Д}\mbox{ж/моль}$ ;  $E_b = 3,72\ \kappa\mbox{Д}\mbox{ж/моль}$ .

На основе полученных результатов разработана методика оптимизации режимов термообработки изделий из ПКМ, позволяющая с достаточной точностью оценивать распределение температуры и конверсии по сечению стенки натурного изделия и их эволюцию во времени при проведении процесса на реальном технологическом оборудовании.

## Апробирование методики оптимизации режимов термообработки изделий из ПКМ

Апробирование методики проводилось при отработке технологии изготовления опытных образцов корпусных конструкций анизогридной сетчатой структуры из углеи органопластиков на основе широко применяемого на практике эпоксидного связующего ЭХД-МД, отверждаемых в термокамере типовой конструкции. Конструктивная схема термокамеры с термообрабатываемой заготовкой изделия из ПКМ показана на рисунке 1.



Рисунок 1 - Конструктивная схема типовой термокамеры с термообрабатываемой заготовкой изделия из ПКМ:1 – оправка с термообрабатываемой заготовкой изделия; 2 – нагреватели воздуха, поступающего в термокамеру; 3 – опоры с валом, несущим оправку; 4 – поток воздуха внутри свободного объема термокамеры

Рабочая зона термокамеры имеет следующие размеры: длина 9,2 м, ширина и высота 2,5 м. Наружные габариты термокамеры – 9,6х3,3х2,9 м. Каркас термокамеры выполнен из стального швеллерного профиля, имеющего ширину полки 0,18 м. Внутренние и наружные поверхности термокамеры общиты стальным листом толщиной 0,004 м, а внутренние полости всех ограждающих поверхностей заполнены минеральным войлоком. Такую же конструкцию имеют две съемные крышки термокамеры (загрузка изделия в термокамеру производится сверху). Общая масса термокамеры составляет 19 700 кг, а объемный расход воздуха, подаваемого в термокамеру, составляет 14 650 м<sup>3</sup>/ч.

В связи со сложностью геометрии оправки с отверждаемым изделием для расчета полей температуры в данной системе путем численного решения краевой задачи (1) – (3) использован метод элементарных балансов [8]. Согласно этому методу объект численного моделирования разбивается на ячейки, в пределах которых теплофизические характеристики материала принимаются постоянными, а температура – равномерно распределенной по объему ячейки. Распределение температуры по объему отверждаемой конструкции с оправкой в каждый момент находится обыкновенных нелинейных времени ИЗ решения системы дифференциальных уравнений теплового баланса в элементарных ячейках вида:

где  $C \not = c \not (T, \mathbf{b}) \mathbf{r} \not (\mathbf{b}) (1 - \mathbf{j}_{\kappa M})$  – объемная теплоемкость; V – объем элементарной ячейки;  $F_{\alpha}$  – площадь поверхности ячейки, на которой действует конвективный тепловой поток;  $F_n$  – площадь контакта с *n*-ной смежной ячейкой;  $l_n$  – расстояние между центрами рассматриваемой и *n*-ной смежной ячейкой;  $T_n$  – температура *n*-ной смежной ячейки.

Параметры конвективного теплообмена на обогреваемой поверхности оправки с отверждаемым ПКМ определяли по результатам численного моделирования газодинамики в свободном пространстве термокамеры с помощью программного комплекса CDFкода ANES [9]. Для обобщения полученных результатов по теплообмену в термокамере использована критериальная зависимость для конвективного теплообмена при поперечном омывании тела потоком газа [8].

Сложный характер течения приближенно учтен введением коэффициентов согласования с экспериментальными данными *С* в обобщённую критериальную формулу вида:

$$Nu = C \operatorname{Re}^{n} \operatorname{Pr}^{m} \left( \operatorname{Pr}_{e} / \operatorname{Pr}_{w} \right)^{k}, \qquad (9)$$

где Nu = ad/l – число Нуссельта, Re = rwd/m – число Рейнольдса; Pr – число Прандтля; r = p/RT – плотность газа; p – давление; R – газовая постоянная;  $\lambda$ ,  $\mu$  – теплопроводность и динамическая вязкость газа; d – характерный размер; w – характерная скорость газового потока.

В качестве характерного размера принят диаметр оправки, а в качестве характерной скорости газового потока – скорость на входе в свободный объем термокамеры, в котором расположена оправка с отверждаемым изделием (рисунок 1). Входящие в формулу (9) теплофизические характеристики воздуха определяются при температуре на входе в термокамеру.

Комплекс термохимических, теплофизических свойств в процессе отверждения рассматриваемых полимерных композиционных материалов принимали по результатам экспериментальных исследований.

С использованием полученных исходных данных и формулы (8) для теплового баланса в рассматриваемой системе были проведены параметрические оптимизационные расчеты температурного режима полимеризации рассматриваемых ПКМ в термокамере. При расчетах варьировали продолжительностью выдержки температуры в слое отверждаемого ПКМ на различных уровнях.

Рисунок 2 иллюстрирует характер изменения во времени температуры и степени полимеризации связующего ЭХД-МД в слое отверждаемого углепластика на основе углеродной нити УКНМ-6(К) для характерной зоны обогреваемой поверхности оправки с минимальной интенсивностью теплообмена. Из анализа полученных расчетных данных следует, что во всех точках процесс полимеризации связующего практически полностью заканчивается в конце термообработки отверждаемой

заготовки изделия, при этом опасность саморазогрева слоя отверждаемого пластика отсутствует.



Рисунок 2 - Изменение во времени температуры (TGM) и степени полимеризации связующего ЭХД-МД (ВЕТ) в составе отверждаемого углепластика на основе углеродной нити УКНМ-6(К) для зоны оправки с минимальной интенсивностью теплообмена

Вместе с тем, по сравнению с применявшимся ранее трехступенчатым температурным режимом продолжительность термообработки сокращается практически в два раза. При этом обеспечивается заданное качество изделий, о чем свидетельствуют результаты физико-механических испытаний представительных образцов ПКМ. Результаты экспериментального определения показателей качества изготовления изделий из ПКМ подтвердили правомерность допущений, принятых при разработке методики оптимизации технологических режимов термообработки.

#### Заключение

Достоверность основных положений разработанной методики подтверждена на практическом примере оптимизации режима термообработки полномасштабных опытных образцов анизогридной сетчатой структуры из угле- и органопластиков, для которых была построена математическая модель кинетики отверждения и определен комплекс теплофизических и физико-химических характеристик материала.

Удовлетворительное согласование результатов теоретического моделирования и опытных данных подтверждает справедливость принципов и гипотез, использованных при построении описанных в данной работе моделей. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности развиваемого подхода к оптимизации технологических режимов термообработки изделий из полимерных композиционных материалов.

Практическое использование разработанной методики позволяет существенно сократить продолжительность технологического процесса термообработки изделий из

ПКМ и уменьшить затраты энергии на его проведение при обеспечении заданного качества изготовления изделий.

## Список использованных источников

1. Калинин Д.Ю., Резник С.В. Оптимизация режимов термообработки композиционных материалов // Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные проблемы: РКТ-2003: Труды 2-й Международной научной конференции, Москва, 18-21 ноября, 2003. М.: МГТУ. 2005. С. 99 – 100.

2. Дмитриев О.С., Шаповалов А.В. Математическое моделирование отверждения изделий из полимерных композиционных материалов в автоклаве методом вакуумного формования в многослойном технологическом пакете // Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов-21 век: Труды междунар. конф. — Москва, МГУ, 2001. С. 568 – 574.

3. Дмитриев О.С., Кириллов В.Н., Кавун Н.С., Зуев А.В. Определение оптимальных режимов отверждения толстостенных изделий из полимерных композитов. // Тепловые процессы в технике, 2013, №10. С. 467 – 475.

4. Страхов В.Л., Кепман А.В., Макаренко И.В. Математическое моделирование термохимических и теплофизических процессов при отверждении полимерных композиционных материалов // Вопр. оборон. техники. Сер. 15. 2016. Вып. 3 – 4 (182 – 183). С.3 – 10.

5. Гусев С.А., Соколов В.В., Сидоров О.И., Лункина Г.В., Гусев В.Ю. Технологические особенности изготовления толстостенного органопластика методом намотки // Пластические массы, № 9–10. С. 57–60.

6. Кепман А.В., Макаренко И.В. Страхов В.Л. Экспериментальное исследование комплекса термохимических, теплофизических свойств и кинетики процесса отверждения полимерных композиционных материалов // Композиты и наноструктуры, том 8, № 4. 2016. С. 251 – 264.

7. Малинкин М.А., Кузьмин И.А., Слитков М.Н., Страхов В.Л. Компьютерное моделирование тепломассопереноса при отверждении цилиндрических заготовок из ПКМ // Сборник трудов «Новые технологии». – М. РАН, 2017.

8. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – М.: Энергия, 1981. 416 с.

9. ANES/20XE: Код для численного моделирования процессов гидродинамики и тепломассообмена. Версия 2.10. Описание математических моделей кода – М.: 2015. – 98 с. http://anes.ch12655.tmweb.ru/index.php/skachat/139-distributiv-koda.

# УЛУЧШЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРОВ И ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИТОВ ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.В. Крестинин

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

В настоящее время в России компания OCSiAl массово производит углеродный наноматериал под маркой TUBALL® [1], который представляет собой порошок с высоким содержанием однослойных углеродных нанотрубок (OCУHT). Наше независимое исследование характеристик продукта TUBALL® в сравнении с OCУHT электродугового синтеза показало [2], что этот продукт представляет собой сырье высокого качества для производства углеродных нанотрубок (УHT) с целью массового их применения в технических приложениях, прежде всего, как малая добавка в полимеры. В этих условиях важно понять, каков верхний предел в упрочнении конструкционных материалов можно достичь с применением УНТ в таких важных областях, как производство высоконагруженных волокнистых композитов с эпоксидным связующим, пленок эластомеров и волокон эластомеров высокой прочности, углеволокон из полиакрилнитрила (ПАН) и пр. В работе кратко изложены относящиеся к этому вопросу результаты, полученные в наших исследованиях.

## 1 Наномодификаторы на основе УНТ для эпоксидных связующих и их применение в высоконагруженных композитах (совместно с ОАО «Композит», г. Королев, КБ «Салют», г. Москва)

В литературе неявно предполагается, что для улучшения упруго-прочностных характеристик волокнистого композита путем введения УНТ в эпоксидную смолу необходимо увеличить модуль упругости и прочность наномодифицированного связующего. Однако в работах [3,4] впервые было обнаружено заметное улучшение упруго-прочностных характеристик композитов с наполнителем из углеродной ленты ЛУ-П-0,2 и связующим ЭНФБ при добавке в него сверхмалых количеств карбоксилированных ОСУНТ ~ 0,008%. При столь малых концентрациях ОСУНТ, как показали проведенные оценки, характеристики связующего нельзя изменить скольконибудь заметно.

Для испытаний были изготовлены образцы композитов со связующим ЭНФБ, содержащие разную концентрацию ОСУНТ-наномодификатора. Пакеты из 8 однонаправленных слоев имели 6 разных схем армирования. Подробно схемы выкладки пакетов и их испытаний описаны в работе [4]. По результатам испытаний для каждой концентрации наномодификатора были рассчитаны 12 упруго-прочностных постоянных однонаправленного слоя в составе композитов методом решения обратной задачи. На рисунке 1 дан пример результатов испытаний. Результаты расчетов приведены в таблицах 1, 2.



Рисунок 1 - Диаграммы деформирования образцов-полосок со схемой армирования [±20°] по средним показаниям продольных (положительные деформации) и поперечных (отрицательные деформации) датчиков

Tun angayyayyaya	Расчетные значения						
тип связующего	<i>Е</i> 1, ГПа	<b>n</b> 12	<i>E</i> <sub>2</sub> , ГПа	<i>G</i> 12, ГПа	$\overline{d}_{S},\%$		
Исходное состояние	170	0,346	6,27	2,29	6,62		
Модифицированное,	179	0,306	8,34	2,82	6,67		
0,008%	+5%	-8,8%	+33%	+23%			

Таблица 1 - Характеристики упругости

Примечание. Е1 и Е2 - усредненные модули упругости монослоя вдоль и поперек волокон; n12 – коэффициент Пуассона; G12 - модуль сдвига.

Результаты испытаний показали, что при концентрации наномодификатора 0,008% упруго-прочностные характеристики однонаправленного слоя возросли все, за исключением коэффициента Пуассона, что указывает на уменьшение пластичности наномодифицированной матрицы. Однако во всех этих случаях приведенные характеристики монослоя при добавлении наномодификатора улучшаются, что должно служить обязательным требованием к применению наномодифицированного связующего в композитах.

Tur opgoverno	Расчетные значения						
тип связующего	$F_{l}^{+}$ , M $\Pi$ a	$F_1$ , МПа	$F_{2}^{+}$ , MПa	<i>F</i> <sub>2</sub> <sup>-</sup> , МПа	<i>F</i> <sub>12</sub> , МПа	$\overline{d}_{s},\%$	
Исходное состояние	681	834	28,7	138	56,8	13,0	
Модифицированно	820	839	36,3	152	68,2	21,5	
e 0,008%	+20%	+0%	+26%	+10%	+20%		

Примечание. F1+, F1-, F2+, F2-, F12 – усредненные постоянные, характеризующие прочность монослоя.

Анализ полученных нами результатов в работе [5] привел к следующему выводу: упрочняющее действие ОСУНТ в волокнистом композите обязано не улучшению упруго-прочностных свойств эпоксидной матрицы, что обычно предполагается, а увеличению межслоевого модуля упругости и прочности на сдвиг за счет формирования на поверхности микроволокна тонкого слоя нанокомпозита.

Разработан прототип технологии производства наномодификатора для эпоксидных связующих [5]. За счет применения наномодификатора на основе УНТ характеристики однонаправленного слоя в ламинате можно улучшить на 30-40% при нагрузках, действующих в направлениях под углом к укладке волокон.

Одним из барьеров на пути применения УНТ для упрочнения полимеров является плохая смачиваемость углеродных нанотрубок в растворах/расплавах большинства, представляющих практический интерес полимеров и олигомеров, в том числе эпоксидных. Это выражается в образовании агломератов нанотрубок, что исключает их равномерное распределение в жидкой дисперсионной среде и в отвержденной матрице, создавая области концентрации напряжений при нагрузке нанокомпозита.

Разработанная нами технология приготовления лиофильных дисперсий углеродных наночастиц, способных к образованию упрочняющих сеток в эпоксидных матрицах, описана в работе [6] и патенте [7] и имеет следующие преимущества:

технология включает в себя всего две стадии: фторирование и замену фтора функциональной группой – эпоксидной либо аминогруппой;

первая стадия фторирования проводится в газообразном фторе и не требует последующей промывки нанотрубок от жидких продуктов реакции и остатков реагентов, что является очень затратной процедурой;

на второй стадии реакция замещения проводится в ультразвуковом поле, что обеспечивает высокую дисперсность получаемого продукта.

Проведенный нами анализ в рамках модели механики нанокомпозита показал, что экспериментально достигнутые к настоящему времени наилучшие результаты по упрочнению эпоксидной матрицы введением УНТ нельзя объяснить, предполагая независимым друг от друга вклад нанотрубок в механику нанокомпозита – для этого оказывается недостаточной адгезионная и сдвиговая прочность эпоксидной матрицы. Для того, чтобы достичь верхней границы увеличения модуля упругости полиэпоксида за счет введения УНТ необходимо, чтобы нанотрубки образовывали внутри полимерной матрицы связную армирующую сетку. Для этого необходимо выполнить следующие условия [5]:

концентрация нанотрубок должна превышать порог перколяции для данного типа нанотрубок (для ОСУНТ он составляет ~ 0,01%-0,05%);

нанотрубки должны образовать между собой при отверждении нанокомпозита прочные мостиковые связи ковалентного типа;

материал ОСУНТ не должен содержать большую примесь МСУНТ, а также агрегатов ОСУНТ; между такими крупными частицами и сплошной упрочняющей сеткой не удастся создать связь, сравнимую по прочности с самой сеткой, в результате чего они будут концентраторами напряжения и дефектными областями в сетке;

сетка из нанотрубок должна обладать достаточной эластичностью внутри полимерной матрицы, чтобы обеспечить возможность деформации нанокомпозита до разрыва в пределах 2 - 5 %.

# 2 Пленки и волокна из нанокомпозита полиимид/УНТ с увеличенным модулем и прочностью (совместно с ИВС РАН, г. С.-Петербург)

Исследования по изучению механизма упрочнения полиимидов за счет введения в них ОСУНТ проводились с использованием частично кристаллизующегося полиимида Р-ОДФО на основе 1,3-бис(3,3',4,4'-дикарбоксифенокси)бензола и 4,4'бис(4-аминофенокси)дифенила, способного к рекристаллизации из расплава, следующей структуры:



Методика приготовления пленок полиимида (ПИ) и нанокомпозита ПИ/ОСУНТ описана в работе [8]. Оказалось, что структурно-механические свойства пленок нанокомпозита существенно зависят от того, подвергалась ли пленка молекулярной ориентации путем одноосной вытяжки или нет.

Кристаллизация аморфной пленки ПИ в присутствии углеродных нанотрубок и нановолокон

Выяснено, что в кристаллизующемся полиимиде на поверхности нанотрубок или углеродных нановолокон (УНВ) существенно увеличивается скорость образования зародыша кристаллической фазы за счет уменьшения работы образования зародыша. В этом процессе одинаково эффективны как поверхность УНВ, так и ОСУНТ. Однако в нанокомпозите с ОСУНТ формируется кристаллическая фаза ПИ с очень малым размером кристаллитов и высокой дефектностью структуры. Степень кристалличности полимера в этом случае остается ниже, чем в исходном чистом полиимиде даже после длительного отжига при температуре 280 °C. Объясняется это тем, что сетка нанотрубок в нанокомпозите при концентрациях ОСУНТ выше порога перколяции (0,01% -0,1%) создает кинетические затруднения в перестройке структуры полимерной матрицы. То есть процесс кристаллизации ПИ в нанокомпозитах с ОСУНТ при изотропном их 2D- и 3D- введении в полимер ингибируется нанотрубками. В случае с УНВ диаметром более ~ 100 нм такие кинетические затруднения в росте кристаллов ПИ даже при концентрациях УНВ выше порога перколяционной (1% - 2%) практически не заметны.

Кристаллизация пленки ПИ в присутствии углеродных нановолокон и нанотрубок после ориентационной вытяжки

После ориентационной вытяжки пленки нанокомпозита Р-ОДФО/ОСУНТ даже в небольшой степени (в 2-3 раза) происходит существенная ориентация самих нанотрубок и молекул полимера вдоль направления вытягивания. В результате этого процесс роста кристаллов ПИ уже не тормозится кинетически и сильно облегчается термодинамически. Это приводит к значительному увеличению степени кристалличности полимера в нанокомпозите после ориентационной вытяжки сравнительно с чистым полимером. В результате заметно увеличивается модуль упругости и прочность пленки из нанокомпозита, как это видно на рисунке 2.

В таблице 3 приведены количественные результаты испытаний пленок Р-ОДФО/0,5мас.%ОСУНТ, подвергнутых дополнительной ориентационной вытяжке при температуре 250°С. При 8-кратной вытяжке модуль упругости пленок из нанокомпозита достигает 6,6 ГПа (в 3 раза выше, чем в исходном ПИ) и прочность на разрыв возрастает до ~560 МПа (в 5 раз выше, чем в исходном ПИ) при сохранении достаточной пластичности матрицы – деформация до разрыва составляет 24%. Кроме увеличенного модуля и прочности пленка из нанокомпозита с ОСУНТ имеет пониженную газопроницаемость и антистатические свойства.



Рисунок 2 - Кривые напряжение – деформация при растяжении пленок Р-ОДФО/0,5 масс.% ОСУНТ для разной степени вытяжки: (1) – без вытяжки; (2) - 1 = 4; (3) - 1 = 8 [8]

Таблица 3 - Результаты испытаний на растяжение пленок Р-ОДФО, наполненных 0,5 мас.% ОСУНТ и подвергнутых ориентационной вытяжке (1). Толщина плёнок ~ 20 мкм [8]

I, кратность вытяжки	<i>Е</i> , ГПа	<i><b>s</b><sub>n</sub></i> , МПа	$\boldsymbol{s}_p, \mathbf{M} \boldsymbol{\Pi} \mathbf{a}$	<b>G</b> p, %
1	$2,4\pm0.2$	$108 \pm 1$	$102 \pm 4$	60
4	$2.7\pm0.2$	$141 \pm 1$	$264 \pm 8$	43
8	$6.6 \pm 0.3$	нет	$560 \pm 5$	24

Примечание. E – модуль упругости при растяжении на 0.2%;  $S_n$  – предел пластичности;  $S_p$  –прочность при разрыве;  $\Theta_p$  – деформация до разрыва плёнки.

# 3 Волокна из нанокомпозита ПАН/УНТ, в том числе для производства углеродных волокон с высоким модулем упругости и прочностью (анализ литературных данных)

Группой ученых из США в серии работ 2000-2015 гг. в целом разработана технология получения волокон из нанокомпозита УНТ/ПАН, в которой достигнут верхний предел увеличения модуля упругости волокна за счет введения УНТ [9-13].

В работе использовали ПАН производства компании Exlan, Со. (Япония) со средним молекулярным весом 250 000 г/моль и ОСУНТ высокого качества производства Carbon Nanotechnologies, Inc. (Houston, TX), полученные по технологии HiPco. Попытка авторов воспроизвести достигнутые результаты с применением нанотрубок худшего качества производства компании Cheaptubes оказалась неудачной [13].

Анализ результатов работ [9-13] приводит к следующим выводам

1) Найдена технология получения волокон из нанокомпозита УНТ/ПАН, в которой достигнуто максимально возможное увеличение модуля упругости нанокомпозита. Основные особенности технологии:

а) используются ОСУНТ высокого качества. Концентрация ОСУНТ в ПАН не выше  $\sim 1\%;$ 

б) используется ПАН с высокой молекулярной массой ~ 250 000 г/моль;

в) осаждение ПАН на ОСУНТ проводится из разбавленного раствора ПАН/диметилацетамид выпариванием при 80 °С со сдвиговым воздействием на дисперсию;

г) вытяжка волокна из нанокомпозита проводится при T = 160 °C до степени вытяжки  $\sim 40.$ 

2) Полученное волокно из нанокомпозита 1% ОСУНТ/ПАН имеет диаметр ~ 12-20 µm, модуль упругости – максимально возможный для нанокомпозита с данной концентрацией ОСУНТ, прочность – выше, чем у ПАН-волокна и деформация до разрыва – почти такая же, как и у ПАН-волокна. Полученные результаты говорят о том, что достигнута необходимая высокая степень структурирования нанокомпозита.

3) Карбонизацией волокна из нанокомпозита 1%ОСУНТ/ПАН получено углеволокно диаметром ~ 6 µm с модулем упругости выше на 50%, прочностью выше на 63% и деформацией до разрушения выше на ~ 6% сравнительно с углеволокном из чистого ПАН. Слдует подчеркнуть, что достичь такого результата удалось только применением ОСУНТ высокого качества. Попытка реализовать технологию на дешевых УНТ авторам не удалась.

4) Информация о практической реализации технологии производства углеволокна из нанокомпозита УНТ/ПАН отсутствует. Предполагаемая причина – в отсутствии на рынке ОСУНТ-продукта нужного качества по доступной цене.

## Список использованных источников

1. https://ocsial.com - (Дата обращения: 13.06.2018).

2. Крестинин А.В., Дремова Н.Н., Кнерельман Е.И., Блинова Л.Н., Жигалина В.Г., Киселев Н.А. Характеризация ОСУНТ-продуктов Российского производства и

перспективы их промышленного применения // Российские нанотехнологии. – 2015. - Т.10.- №7-8.- С. 30-38.

3. Шумов А.Е., Александров Н.Г., Савватеева О.А., Крестинин А.В. Перспективы применения полимерных композиционных материалов с наномодифицированной матрицей для конструкций ракетно-космической техники. Сб. трудов "Научно-технические разработки КБ «Салют» 2012-2013 гг. Выпуск IV", 2014, Изд-во Машиностроение. 120 с.

4. Смердов А.А., Таирова Л.П., Дворецкий А.Э., Демичев В.И., Александров Н.Г., Шумов А.Е., Крестинин А.В. Экспериментальное исследование влияния нанодобавок на характеристики упругости и прочности углепластика // Конструкции из композиционных материалов. – 2015. - Вып.1. - С.49-55.

5. Дворецкий А.Э., Демичев В.И., Александров Н.Г., Шумов А.Е., Крестинин А.В.. Углеродные нанотрубки для упрочнения волокнистых композиционных материалов с эпоксидной матрицей // Конструкции из композиционных материалов. - 2017. - №3. - С. 34-47.

6. Крестинин А.В., Харитонов А.П. Ковалентная функционализация однослойных углеродных нанотрубок через стадию фторирования для интегрирования в эпоксидные композиции // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. – 2018. - №4.

7. Крестинин А.В., Шестаков В.Л. Способ ковалентной функционализации углеродных нанотрубок с одновременным ультразвуковым диспергированием для введения в эпоксидные композиции // Заявка на патент RU2017120841, приоритет от 14.06.2017.

8. Смирнова В.Е., Гофман И.В., Иванькова Е.М., Диденко А.Л., Крестинин А.В., Зверева Г.И., Светличный В.М., Юдин В.Е. Влияние графитизированных углеродных нановолокон и однослойных углеродных нанотрубок на механические и структурные свойства пленок термопластичной полиимидной матрицы // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. - 2013. - Т. 55. - №4. - С. 427-437.

9. Chae H.G., Sreekumar T.V., Uchida T., Kumar S. A comparison of reinforcement efficiency of various types of carbon nanotubes in polyacrylonitrile fiber // Polymer. - 2005. - V. 46. - P. 10925-10935.

10. Chae H.G., Minus M.L., Kumar S. Oriented and exfoliated single wall carbon nanotubes in polyacrilonotrile // Polymer. – 2006. - V.47. – No.10. - P.3494-3504.

11. Chae H.G., Minus M.L., Rasheed A.R., Kumar S. Stabilization and characterization of gel/spun polyacrylonitrile/single wall carbon nanotube composite fibers // Polymer. – 2007. V.48. - P.3781-3789.

12. Liu Y., Kumar S. Recent progress in fabrication, structure, and properties of carbon fibers // Polym. Rev. - 2012. - V. 54. - P. 234-258.

13. Zhang Y., Song K., Meng J., Minus M.L. Tailoring polyacrylonitrile (PAN) interfacial morphological structure by crystallization in the presence of SWNT // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2013. - V. 5. - P. 807.

# ОКСИФТОРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЁНОК ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ, ПРИМЕНИМОЙ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Ф.А. Доронин<sup>1</sup>, О.В. Лазарева<sup>1</sup>, Г.Н. Журавлева<sup>1</sup>, А.Г. Евдокимов<sup>1</sup>, И.В. Нагорнова<sup>1</sup>, М.А. Савельев<sup>1,2</sup>, В.Г. Назаров<sup>1</sup>

 <sup>1</sup>Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д.38, 107023, Москва, Россия
 <sup>2</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Печатная электроника — термин, под которым понимается электроника, создаваемая с использованием адаптированных под задачи микроэлектроники высокоскоростных и широкоформатных печатных способов последовательного послойного нанесения функциональных слоёв заданной архитектуры, обладающих требуемыми диэлектрическими, полупроводниковыми, электропроводящими, оптическими и иными свойствами [1-3]. Наиболее перспективной разновидностью данного сегмента электроники является производство гибких изделий – в особенности гибких солнечных батарей, подложками для которых служат прозрачные гидрофобные полимерные пленки, в частности, из полиимида и полиэтилентерефталата [1], выбор которых основан на их достаточно высокой радиационной стойкости и электрической прочности [4-5], позволяющих использовать их в экстремальных условиях, в частности, при воздействии космических ионизирующих излучений [4].

Одна из технологических стадий печати функциональных слоев на полимерных пленках – поверхностная модификация пленок с целью гидрофилизации их поверхности. В настоящей работе рассматриваются вопросы влияния химической модификации пленок из ПЭТФ методом оксифторирования на морфологию, структуру и поверхностные свойства подложек для производства изделий печатной электроники, имеющие определяющее В свою очередь значение для критичных ЛЛЯ работоспособности изделий параметров наносимых функциональных слоев, таких как адгезионная прочность, форма поперечного сечения элементов, электропроводость и т.д.

Модификацию поверхности пленок из ПЭТФ проводили по методике, описанной в [6], газовой смесью 7,5%F<sub>2</sub>/10%O<sub>2</sub>. Параметры шероховатости полимерных пленок и функциональных проводящих слоев получали с помощью профилометра TR-200. Морфология пленок и нанесенных слоев исследовалась с помощью автоэмисионного электронного микроскопа Jeol JSM-7500F. Для оценки работоспособности различных объектов микроэлектроники трафаретным способом печати был разработан тест-объект (рисунок 1), макет которого включает следующие

области (рисунок 1а): 1 — область контроля воспроизводимости соединительных печатных элементов; 2 — область определения поверхностного сопротивления четырёхзондовым методом; 3 — область контроля воспроизведения прямоугольных элементов; 4 — контактные площадки с проводящими дорожками различной ширины от 10 до 500 µм; 5 — область контроля воспроизведения кольцевых элементов; 6 — область контроля адгезии функционального слоя к подложке. Печать тест-объекта производили проводящей серебросодержащей краской SunChemical 26–8204. Оптическое изображение образца отпечатанного тест-объекта приведено на рисунке 1b.



а – макет; b – образец тест-объекта Рисунок 1 – Тест-объект

Адгезионную прочность электропроводящего слоя к полимерным подложкам определяли методом нормального отрыва с помощью разрывной машины PM-50.

Обнаружено, что в результате оксифторирования смачиваемость поверхности пленок из ПЭТФ значительно улучшается - краевой угол смачивания водой изменяется с  $(66,0\pm1,0)^{\circ}$  до  $(6,5\pm1,0)^{\circ}$ . Эффект объясняется сочетанием локального изменения поверхностей полимерных химического состава плёнок  $(c (C_{10}H_8O_4)_n)$ предположительно (C<sub>10</sub>H<sub>X</sub>F<sub>8-X</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>) и изменением морфологии суб-микроразмерного рельефа поверхности в результате модификации [6]. Так, значения Ra и Rq показателей профиля поверхности исходных и модифицированных пленок изменяются (0,30±0,03) мкм и (0,90±0,09) мкм с (0,80±0,08) мкм до до (0,30±0,03) мкм соответственно, однако значение Rz-параметра оксифторированных пленок почти в 2 раза больше, чем необработанных:  $(0,90\pm0,09)$  мкм и  $(0,50\pm0,05)$  мкм соответственно.

СЭМ-изображения поверхности исходных и оксифторированных ПЭТФ-пленок подтверждают полученные профилограммы: поверхность исходного образца равномерна по всей площади анализа (рисунок 2a, 2b), тогда как на поверхности оксифторированных пленок зафиксировано образование новых стохастически расположенных выступающих структурных элементов преимущественно округлой формы, средний диаметр таких элементов поверхности составляет (100±20) нм, присутствуют отдельные выступы размером до 250 нм (рисунок 2c, 2d). Наличие таких структурных элементов может существенно повлиять на гомогенность и профиль

наносимого на модифицированную подложку проводящего слоя при сопоставимости их высоты с толщиной слоя.



Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности исходных (a, b) и оксифторированных (c, d) плёнок из ПЭТФ

Как описано в [1], под профилем проводящего элемента понимается характерная форма его поперечного сечения. На рисунке 3 показаны типичные формы профиля поперечного сечения отпечатанных штриховых элементов. Форма профиля зависит от способа печати, вязкости краски, и поверхностной энергии подложки [1].



Рисунок 3 – Профили соединительных печатных элементов: прямоугольный, полукруглый, «кофейное кольцо» [1]

Оптимальной формой профиля электропроводящих элементов является прямоугольная ввиду необходимости равномерного нанесения последующих функциональных слоев, максимальное приближение к которой возможно при использовании высоковязких паст и трафаретного способа их нанесения на подложку, одной из принципиальных особенностей которого является получение слоев большой толщины. Снижение вязкости используемых красок для возможности нанесения тонких электропроводящих слоев иными способами печати и изменение состояния поверхности подложки вследствие ее модификации приводит, в свою очередь, к изменению оптимальной формы профиля, из чего следует необходимость изучения влияния параметров модификации полимерных пленок на геометрию наносимых функциональных слоев.

Определено, что профили отпечатанных на модифицированных пленках элементов тест-объекта заданной шириной 100 и 200 мкм имеют форму, стремящуюся к полукругу (рисунок 4a, 4b), а профили элементов большей ширины стремятся к прямоугольной форме, однако за счёт растекания краски по модифицированной полимерной пленке имеют форму, близкую к трапецеидальной (рисунок 4c, 4d).



а – 200 мкм; b – 100 мкм; c – 2000 мкм; d – 1000 мкм Рисунок 4 – Ширина профилей соединительных элементов

Наблюдаемые на рисунках 4b, 4d выступы, отличные от среднего профиля проводящих элементов, вызваны наличием в данных участках ориентированных вертикально частиц серебра пластинчатой формы. Такие дефекты случайны, но они могут повлиять на формирование последующих функциональных слоёв и вызвать неравномерность их нанесения. Средняя толщина красочного слоя на полученных тестобъектах составила (2,5±0,6) мкм.

Известно, что термообработка до некоторой температуры способствует улучшению адгезионной прочности (до некоторой окрестности предельной температуры, достижение которой может привести к деструкции приповерхнослного слоя подложки) [7]. Зафиксировано, что при печати элементов как на исходной, так и оксифторированной пленке из ПЭТФ прослеживается подобная зависимость: усилие отрыва увеличивается при повышении температуры термообработки полученных

отпечатков (рисунок 5). При этом усилие отрыва элементов, нанесенных на модифицированную подложку выше, чем при испытании тестовых объектов на немодифицированных пленках. Характер отрыва в обоих случаях — адгезионный.



Рисунок 5 – Гистограмма зависимости адгезионной прочности от условий термообработки

Дополнительно термообработка позволяет повысить электропроводность соединительных элементов за счёт спекания металлических частиц в составе печатной краски (рисунок 6): сопротивление ожидаемо уменьшается с увеличением ширины электропроводящих элементов.



а – на исходной ПЭТФ-пленке; b – на оксифторированной ПЭТФ-пленке

Рисунок 6 – Гистограммы зависимости сопротивления от ширины проводника и температуры термообработки элементов тест-объекта

Таким образом, поверхностная химическая модификация пленок из ПЭТФ методом оксифторирования приводит к образованию новых структурных элементов поверхности, которые могут оказать влияние на формирование последующих функциональных слоёв при сопоставимости их величин, позволяет повысить поверхностную энергию подложек до требуемых для изделий гибкой электроники технологических значений, улучшить адгезионную прочность функциональных электропроводящих слоев к подложке, а также косвенно оказывает влияние на профиль наносимых печатными способами элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №18-33-01093 мол\_а.

## Список использованных источников

1. K. Suganuma, Introduction to Printed Electronics, SpringerBriefs in Electrical and Computer Engineering 74.

2. Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED) // Н. Новгород: ДЕКОМ, 2011. – 351 с.

3. J. Hu, L. Li, H. Lin, P. Zhang, W. Zhou, Zh. Ma Flexible integrated photonics: where materials, mechanics and optics meet. Optical materials express 1318.

4. А.П. Тютнев, И.В. Кочетов, В.Т. Семенов, И.П. Безродных Квалификация электротехнических материалов, проводов и кабелей для применения на внешней поверхности космических аппаратов по критерию радиационной стойкости. Вопросы электромеханики Т. 126. 2012. С 29-36.

5. Д.И. Бринкевич, М. Г. Лукашевич, В.С. Просолович, А.А. Харченко, С.А. Вабищевич, Н.В. Вабищевич Микротвердость пленок полиимида и полиэтилентерефталата, облученных гамма-квантами <sup>60</sup>Со // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. 2017. С.30-34.

6. Ф.А. Доронин. Влияние приповерхностного оксифторирования на свойства полимерных плёнок /Ф.А. Доронин, В.П. Столяров, А.Г. Евдокимов, В.Г. Назаров// Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. – 2017. – №2. – с. 3–11.

7. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебник для вузов. – Л.: Химия, 1989. – 384 с.: ил.

# МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Г. Евдокимов<sup>1</sup>, Ф.А. Доронин<sup>1</sup>, М.А. Савельев<sup>1,2</sup>, Г.О. Рытиков<sup>3</sup>, В.Г. Назаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д.38, 107023, Москва, Россия <sup>2</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия <sup>3</sup>Общество с ограниченной ответственность «Импакт-электроникс», ул. Новослободская, д.14/19, стр.8, 127055, Москва, Россия

В силу особенностей химического состава и строения (высокая молекулярная масса, большая длина гибких макромолекул и др.) полимерные материалы обладают рядом физико-химических свойств (высокая эластичность; химическая, механическая стойкость; И биологическая значительная механическая прочность И др.). обеспечивающих широчайшее применение этих высокомолекулярный соединений в отраслях промышленности. Среди наиболее значимых различных областей применения полимеров и композитных материалов на их основе можно выделить оборудование систем транспортировки и хранение воды, природного газа, нефти и нефтепродуктов, обеспечение тепло-, влаго- и электроизоляцию помещений и коммуникационных сетей за счёт использования защитных полимерных оболочек и панелей, а также полиграфическое и упаковочное производство (элементы печатной электроники, упаковка и т.д.) [1].

Большое практическое значение приобретают задачи обеспечения стабильности всего комплекса полезных функциональных свойств обсуждаемого класса материалов в экстремальных условиях эксплуатации: ёмкости для хранения и трубопроводы для транспортировки воды и топлив не должны разрушаться под действием высоких или низких температур; целостность полимерных оболочек для электрических кабелей и оптоволоконных линий, проложенных по морскому дну, не должна нарушаться под действием высокого давления и в результате воздействия солёной воды; теплоизолирующие полимерные материалы и защитно-декоративные пластиковые панели не должны утрачивать своих характеристик в условиях повышенной атмосферной влажности и в результате агрессивных воздействий со стороны биодеструкторов различных типов и классов.

Одним из наиболее эффективных способов управления физико-химическими свойствами полимеров является их модификация [2]. При объёмной модификации свойства создаваемого полимерного композита обычно формируются на этапах, предшествующих полимеризации или экструзии. Их свойства оказываются стабильными приблизительно в той же степени, что и свойства исходных полимеров,
но могут существенно отличаться от свойств первоначальных полимерных матриц значениями соответствующих характеристик (диэлектрической и магнитной проницаемостью, показателем преломления, смачиванием полярными и неполярными жидкостями и т.д.). При поверхностной модификации базовые свойства исходного его поверхности полимера сохраняются, однако на формируется тонкое интегрированное с полимерной матрицей покрытие, физико-химические свойства могут радикально отличаться от свойств материала-подложки. которого К преимуществам поверхностной модификации также следует отнести возможность корректировки некоторых свойств конечных изделий из полимеров непосредственно в процессе их эксплуатации или в периоды технологического обслуживания соответствующего оборудования.

Полимерные плёнки, как один из подклассов полимерных полуфабрикатов, применяются преимущественно для защиты тех или иных товаров от воздействия атмосферной влаги и биологических агентов, т.к. эти материалы сами по себе обладают достаточно низкой смачиваемостью и адгезией, а их относительно низкая шероховатость не способствует механическому закреплению загрязнителей на их поверхностях. Однако побочным негативным в функциональном смысле эффектом является низкая адгезия красок и тонера к полимерным плёнкам (естественно, именно материал используется информирования упаковочный для покупателя 0 характеристиках упакованного продукта). Для преодоления этой технической проблемы необходимо придавать тем областям плёнки, на которых должны размещаться символы информационных сообщений, высокого уровня смачиваемости краской и адгезии пигмента, сохраняя изоляционные свойства упаковки в целом неизменными. Для решения этой и подобных технических задач используется мозаичная поверхностная модификация полимерных плёнок методом газофазного оксифторирования.

В газофазной модификации результате поверхности плёнок ИЗ полиэтилентерефталата (ПЭТФ), проведенной по методике [3] смесью 7,5%F<sub>2</sub>+10%O<sub>2</sub>, смачиваемость соответствующих областей компонентами типографских красок (дистиллированной водой) значительно улучшается (краевой угол смачивания изменяется с 67,0° до 5,5°). Этот эффект объясняется сочетанием локального изменения химического состава поверхностей полимерных плёнок (с (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub> на  $(C_{10}H_{X}F_{8-X}O_{4})_{n})$  и изменением субмикроразмерного рельефа модифицированной поверхности. Сканирующая электронная микроскопия позволяет визуализировать Для количественного описания соответствующие изменения. отличий этих изображений и используются методы, изложенные в статьях [4, 5], о которых написаны статьи в Физической Мезомеханике и в Наносистемах.

Морфологический спектр исходного образца (рисунок 1) представлен группой пространственных решёток из диапазона {A<sub>0;0</sub>...A<sub>6;6</sub>}. Некоторые изменения в этой области в процессе оксифторирования наблюдаются, однако их описание требует отдельного аккуратного рассмотрения, в то время как есть значимые изменения морфологического спектра, заметные невооруженным глазом.

217



Рисунок 1 - Исходное СЭМ-изображение образца ПЭТФ и соответствующий спектр

После оксифторирования в течение 1 минуты (в результате «химической» модификации) (рисунок 2) на поверхности образца формируются зародыши пространственных решёток A<sub>3;8</sub>; A<sub>5;13</sub>; A<sub>6;25</sub>; A<sub>6;32</sub>; A<sub>7;11</sub>; A<sub>7;21</sub>; A<sub>9;12</sub>; A<sub>10;3</sub>; A<sub>13;1</sub>; A<sub>14;3</sub>; A<sub>15;10</sub>; A<sub>19;3</sub>; A<sub>26;17</sub>, вообще не наблюдавшихся в спектре исходного образца.



Рисунок 2 - СЭМ-изображение образца ПЭТФ после одноминутного оксифторирования и соответствующий спектр

При дальнейшей обработке поверхности спектр пространственных решёток существенно расширяется. Причём формируются устойчивые квазипериодические структуры A<sub>3;10</sub>, A<sub>6;10</sub> и A<sub>10;14</sub>, превосходящие по амплитуде первичные структуры не менее, чем в два раза. (рисунок 3).



Рисунок 3 - СЭМ-изображение образца ПЭТФ после тридцатиминутного оксифторирования и соответствующий спектр

продолжительном оксифторировании соответствующие При структуры развиваются, формируя относительно устойчивый к дальнейшей обработке микрорельеф, медленные которого фазу изменения происходят через зародышеобразования уже на неплоской поверхности (рисунок 4,5).



Рисунок 4 - СЭМ-изображение образца ПЭТФ после шестидесятиминутного оксифторирования и соответствующий спектр



Рисунок 5 - СЭМ-изображение образца ПЭТФ после ставосьмидесятиминутного оксифторирования и соответствующий спектр

изображения ~50нм. Характерные размеры пикселя составляют Пространственные периоды наблюдаемых решёток несут информацию о характерных размерах микронеоднородностей поверхности: если период составляет 256 пикселей, а выявленная структура А11:19 характеризуется пространственными частотами 256/11 и 256/19, то характерные микронеоднородностей, размеры формирующих ~1,2мкм×0,7мкм поверхностную составляет соответственно. структуру, Эта информация позволяет не только получить детальное описание многомодальной шероховатости поверхности, что необходимо для расчета поверхностной энергии, определяющей её адгезионные свойства, но и перейти к количественным оценкам трибологических и деформационных характеристик обсуждаемой поверхности при дальнейших исследованиях.

Таким образом, морфологические спектры являются удобным инструментом визуализации особенностей субмикрорельефа и локального распределения химического состава на модифицированной поверхности полимерной плёнки; они позволяют количественно оценить влияние того или иного способа модификации на изменение характера распределения субмикроразмерных неоднородностей по

219

модифицированной поверхности; соответствующая поверхность в трёхмерном пространстве позволяет рассчитать все характеристики локальной шероховатости плёнки (с высокой, но, естественно, конечной точностью), а эта информация позволяет рассчитать углы смачивания теми или иными технологическими жидкостями соответствующей неплоской поверхности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №18-33-01093 мол а.

### Список использованных источников

1. Могинов Р.Г., Нагорнова И.В., Тамойкина Р.Н., Летяго А.Г., Баблюк Е.Б. Особенности флексографской печати электропроводящих элементов на полимерных подложках// Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2017. № 1. С. 3-10.

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

3. Назаров В.Г., Столяров В.П., Молчанов С.П., Юрасик Г.А., Артеменко М.Н. Поверхностные гетерогенные фторсодержащие макро-, микро- и наноструктуры в полимерных пленках и направления их применения// Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2013. Т. 55. № 11. С. 1343.

4. Drozdov S.A., Nazarov V.G., Nozdrachev S.A., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O. THE POLYMER COMPOSITES' MORPHOLOGICAL STRUCTURE SIMULATION// Наносистемы: физика, химия, математика. 2017. Т. 8. № 1. С. 137-145.

5. Копачев Е.С., Ноздрачев С.А., Петрушин В.Н., Рудяк Ю.В., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. Комплексный метод характеризации изображений поверхностей полимерных композитных материалов// Физическая мезомеханика. 2015. Т. 18. № 6. С. 98-110.

# ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОРАЗМЕРНЫХ КАНАЛОВ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ТРАНСПОРТА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПО ПОВЕРХНОСТЯМ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ф.А. Доронин<sup>1</sup>, А.Г. Евдокимов<sup>1</sup>, В.П. Столяров<sup>1</sup>, Г.О. Рытиков<sup>2</sup>, В.Г. Назаров<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский политехнический университет, ул. Большая Семеновская, д.38, 107023, Москва, Россия <sup>2</sup>Общество с ограниченной ответственность «Импакт-электроникс», ул. Новослободская, д.14/19 стр.8, 127055, Москва, Россия

Микрофлюидика \_ интенсивно развивающееся междисциплинарное направление, ориентированное на создание устройств различного назначения (биосенсорных чипов, устройств молекулярной диагностики методами ПЦР и др) [1]. Традиционно для созданий устройств микрофлюидики используют сложные в своем многоступенчатые исполнении методы формирования микроканалов (фотолитография, микропечать («мягкая литография») и др.), но в последнее время 3D-печати активно применяют технологии [2]. В настоящей работе продемонстрировано создание помощью аддитивных технологий c систем обеспечивающих молекулярного транспорта, управляемый массоперенос функциональных соединений по разветвленным сетям топографических микроканалов на поверхностях, модифицированных ПЭТФ пленок. Представленный подход в формировании микроразмерных каналов на полимерных поверхностях создаёт возможность для транспорта функциональных соединений, в том числе, в экстремальных условиях.

Модификацию ПЭТФ пленок (ООО «НПП «Тасма») смесями фтора и кислорода проводили по методике, изложенной в [3]. Контроль модификации осуществляли с помощью ИК-спектров, полученными на Фурье–спектрометре «F–801» с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (приставка НПВО) на кристалле ZnSe (рисунок 1).



Рисунок 1 – ИК–спектры исходного (А) и оксифторированного (Б) образца пленки ПЭТФ

На оксифторированном образце (рисунок 1Б) в сравнении с исходным (рисунок 1А) видно образование кислородосодержащих групп (область поглощения 1600–1700 см<sup>-1</sup>, 3200– 3400 см<sup>-1</sup>). Установлено, что максимальное изменение поверхностных характеристик ПЭТФ достигается при их оксифторировании смесью фтора с кислородом состава 7,5 и 10,0% об. соответственно при продолжительности проведения процесса 1–3 часа. В этих условиях краевой угол смачивания по воде и поверхностная энергия для ПЭТФ изменяются от 67,2 (у исходного полимера) до 4–6°и от 36,9 до 90–92 мН/м соответственно. Из полученных данных видно, что при модификации наблюдается увеличение поверхностной энергии в 3 раза, т.е. наблюдается практическое полное смачивание поверхности дистиллированной водой.

Для формирования микроразмерных каналов использовали технологию 3Dпечати методом послойного наплавления (FDM) с использованием 3D-принтера A8 Anet (Китай). В качестве филамента для создания микроразмерных каналов на поверхности ПЭТФ использовали полилактид (ПЛА) производства FDPlast (Россия), поскольку температура экструзии у него значительно ниже (190–230<sup>0</sup>C), в сравнении с AБС пластиком (240–265<sup>0</sup>C), а также в связи с тем, что полярная составляющая у ПЛА в 2 раза больше, чем у АБС, что дает основание полагать, что адгезия ПЛА к ПЭТФ будет выше. Печать проводили с использованием сопла диаметром 400 мкм. Цифровой файл моделей микроканалов в формате STL (стереолитографии) готовили с использованием программного обеспечения SketchUp, а предподготовку файла к печати (слайсинг) проводили с использованием программы Сига (рисунок 2).



Рисунок 2 – Рабочий интерфейс программы Cura

Параметры печати зубчатого колеса в программе Cura представлены в таблице 1.

No	Наименорание параметра пенати	Значения		
J1≌	Пайменование параметра печати	параметра печати		
1	Высота слоя	0.4 мм		
2	Ширина линии стенки	0.8 мм		
3	Толщина линии стенки	0.8 мм		
4	Плотность заполнения	100%		
5	Температура сопла	230°C		
6	Температура печати первого слоя	230°C		
7	Температура стола	50°C		
8	Температура стола для печати первого слоя	50°C		
9	Диаметр филамента	1.75 мм		
10	Скорость печати	42 мм/с		
11	Скорость печати стенок	21 мм/с		
12	Скорость печати поддержек на первом слое	42 мм/с		
13	Скорость перемещения	60 мм/с		
14	Скорость перемещения на первом слое	60 мм/с		
15	Скорость вентилятора	100%		

Таблица 1 - Параметры 3D-печати

Расход филамента (по стандартным расчетам программы Cura) равен 6 г (2.16 м). В качестве модельного был выбран рисунок каналов в виде полос (рисунок 3) шириной 2 мм (для экспериментального изучения растекания капель по каналам) и рисунок Yобразной формы (формирование двухкомпонентной разветвлённой системы микроканалов) (рисунок 4). Время печати каналов в виде полос составило 4 минуты, а в виде Y-образной формы - 28 минут.



- 1 рабочий стол; 2 направляющие; 3 панель управления процессом 3D-печати; 4 экструзионный блок, включающий механизм подачи филамент, нагревательный элемент, экструзионное сопло 400 мкм
- Рисунок 3 Общий вид 3D–принтера (А) и расположение на рабочем столе пленки ПЭТФ с нанесенными микроканалами (Б)



Рисунок 4 – ПЭТФ пленка с микроканалами У-образной формы

Экспериментальное изучение растекания капель по каналам, сформированным на поверхности модифицированной пленки ПЭТФ, проводили на установке по визуализации процесса смачивания (рисунок 5).



Рисунок 5 – Лабораторный стенд визуализации процесса смачивания в режиме фотои видеофиксации

Дозатором на поверхность пленки ПЭТФ наносили капли дистиллированной воды объемом 5.6 мкл. Дистиллированную воду для лучшей идентификации маркировали красным пищевым красителем. Характер и кинетика растекания капель дистиллированной воды по каналам представлена на рисунке 6.

На рисунке 6 показано интенсивное растекание капли воды по оксифторированному каналу образца 3 (рисунок 6-4) и отсутствие растекания в канале образца 1 (рисунок 6-2). На образце 3 изучена кинетика этого процесса в координатах: длина растекшейся капли вдоль канала (1 в мм) – время (т, с) (рисунок 7).



1, 3 – момент нанесения капли на пленку ПЭТФ; 2, 4 – капля на пленке через 5с

Рисунок 6 – Кинетика растекания капель дистиллированной воды с пищевым красителем на исходной (1, 2) и модифицированной (3, 4) пленках ПЭТФ



Рисунок 7 – Кинетика растекания капли воды на пленке ПЭТФ, оксифторированой смесью состава 7,5% F2, 10% О2 в течение 1,5 ч, по каналу шириной 2 мм (показаны зависимости для 3 экспериментов)

Из полученных результатов видно, что интенсивное растекание происходит примерно в первые 10 с, после чего интенсивность растекания снижается. Экспериментальные исследования растекания капель на поверхности модифицированного ПЭТФ демонстрируют реализацию принципа направленного движения жидкости по поверхности полимера, что может быть реализовано в микрофлюидных устройствах, для создания лабораторий-на-чипе (lab-on-the-chip), печатной микроэлектронике и в других микроустройствах, используемых, в том числе, в экстремальных условиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант №16-03-00540 А и №18-33-01093 мол\_а.

225

#### Список использованных источников

1. Jérôme Charmet, Paolo Arosio, Tuomas P.J. Knowles, Microfluidics for Protein Biophysics, Journal of Molecular Biology, Volume 430, Issue 5, 2018, Pages 565-58.

2. 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.

3. Доронин Ф.А., Столяров В.П., Евдокимов А.Г., Рытиков Г.О., Назаров В.Г.// Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела. 2016. № 4. С. 3-13.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

В.В. Битт<sup>1</sup>, О.В. Борисова<sup>1</sup>, М.В. Кудрявцева<sup>1</sup>, Е.В. Калугина<sup>1</sup>, А.В. Саморядов<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», 119530, ул. Генерала Дорохова, д. 14, Москва, Россия
<sup>2</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Анализ данных патентной, научно-технической и рекламной литературы показывает, что основной мировой тенденцией является широкое применение литьевых пластмасс взамен традиционных материалов [1-2]. При этом наиболее быстрыми темпами (8-10% в год) растут объемы производства и применения высокотермостойких термопластов, таких как полиэфирэфиркетон, полифениленсульфид И полиэфиримид. Благодаря уникальному сочетанию технологических и эксплуатационных свойств: технологичность, высокая прочность, гидролитическая и химическая стойкость, в т. ч. к автомобильному и авиационному топливу, твердость, жесткость, низкая ползучесть, негорючесть, отличные электроизоляционные свойства, высокая стойкость к климатическим факторам высокотермостойкие термопласты нашли широкое применение в самых различных отраслях промышленности [1-4].

Доступность сырья, простота синтеза и относительно низкая стоимость, предопределили бурное развитие производства полифениленсульфидов (ПФС) [2-4], особенно в Юго-восточной Азии, где темпы роста достигают 30-40% в год. В настоящее время материалы на основе ПФС производят более 20 компаний разных стран под торговыми наименованиями: Ryton (Chevron-Phillips, CPC), Fortron (Celanese, Ticona, Kureha, Polyplastics), Tedur (Bayer - ныне Albis Plastics), Craston (Ciba-Geigy), Primef (Solvay), Supec (GE Plastics) и др., а марочный ассортимент превышает более сотни наименований [2-6].

ПФС относятся к кристаллизующимся высокотермостойким полимерам, сочетающим хорошую технологичность с высокой термо-, химической, радиационной стойкостью, низкой ползучестью, негорючестью и по совокупности свойств незначительно уступают только полиэфирэфиркетону и ароматическим полиимидам (рисунок 1).

В последние годы в России ведущими институтами, такими как ФГУП «ВИАМ», АО «ЦНИИСМ», АО «Институт пластмасс им. Г.С. Петрова» и промышленными предприятиями проявляется повышенный практический интерес к применению композиционных материалов на основе ПФС, а ФГУП «ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ» разработал и применяет антифрикционный теплостойкий материал УПФС на основе полифениленсульфида марки Fortron и углеродной ткани [7-8].



Рисунок 1 - «Полимерная структура – эксплуатационные показатели»

Несмотря на столь бурное развитие исследований и большое количество публикаций, вопросы термического поведения ПФС и композиционных материалов на их основе в условиях длительного воздействия высоких температур, в т. ч. в расплаве, освещены недостаточно.

Исходя из вышеизложенного, исследование термического поведения ПФС и композиций на их основе при длительном воздействии высоких температур, в т. ч. в расплаве, направленное на поиск подходов к повышению технологической термостабильности при переработке и термоокислительной устойчивости ПФС при повышенных температурах эксплуатации, является весьма актуальной и практически значимой задачей.

### Объекты исследования

Для проведения исследований использовали ПФС линейного строения и для повышения его ударной вязкости - функционализированный полиэтилен (ФП), содержащий реакционноспособные группы (таблица 1).

Написиоронно накоролоня	Полифениленсульфид	Функционализированный		
паименование показателя	линейный	полиэтилен ( $\Phi\Pi$ )		
Температура плавления, °С	278	106		
Содержание золы, %	0,25	0		
Содержание летучих, %	<0,30	2,40		
Содержание	Нет	8		
глицидилметакрилата, масс. %	1101			
ПТР, 5 кг, 290°С, г/10мин.	63	5*		

Таблица 1 – Характеристика исходного сырья

\* ПТР при 190°С и нагрузке 2,16 кг

Из обширной номенклатуры предлагаемых и рекомендуемых термостабилизаторов и антиоксидантов ПФС [9] для проведения исследований нами были выбраны:

- классические фенольные антиоксиданты (СЗФ): Irganox 1010, Irganox 1098 - первичные антиоксиданты, ингибиторы свободных радикалов;

- стерически затрудненные фосфиты (СФ): Doverphos s-9228, Irgafos 168, Irgafos 126, Irgafos P-EPQ - вторичные антиоксиданты, ингибиторы гидропероксидов.

Для исследований также использовали стерически затрудненный амин (HALS, Chimassorb 944), показавший достаточно высокую эффективность в качестве стабилизатора при переработке жирноароматических полиамидов [10].

## Методы исследований

Реологические характеристики материалов исследовали методом ротационной вискозиметрии на приборе AR2000ex (ф. TA Instruments, CША) в диапазоне скоростей сдвига от (0,1-600) 1/с при температуре 300°С.

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

Температуры плавления и кристаллизации определяли по ГОСТ Р 56724 методом ДСК на приборе DSC 6000 (Perkin Elmer, США).

Термогравиметрический анализ образцов проводили на приборе TGA Q50 (TA Instruments, США) в соответствии с ГОСТ 9.716.

Качественный анализ состава летучих продуктов проводили методом ГХ-МС (в режиме парофазного отбора пробы) и МС (в режиме прямого ввода пробы) на приборе Thermo Scientific ISQ (Single Quadrupole MS), Trace 1310 - Gas Chromatograph. При парофазном анализе образцы ПФС нагревали при  $200^{\circ}$ С в течение 1 часа. В режиме прямого ввода исследовали ПФС и экстракт ПФС в хлороформе. Образец в виде порошка или упаренного экстракта помещали в лодочку, вводили непосредственно в ионный источник масс-спектрометра и нагревали от 30 до  $450^{\circ}$ С со скоростью  $10^{\circ}$ /мин.

Компаундирование ПФС с добавками проводили на лабораторном двухшнековом экструдере Process 11 (ф. Thermo, Германия) при температуре по зонам экструдера: 210, 280, 290, 290, 300, 300, 300 °C, на головке - 295 °C.

# Результаты и обсуждение

Общеизвестно, что на термостабильность полимеров негативное влияние оказывают технологические примеси, остатки растворителя, катализаторов, непрореагировавших мономеров и продукты их превращения. Особенно это критично для высокотермостойких полимеров, в т. ч. термопластичных, имеющих очень узкий интервал температур переработки и начала деструкции.

Для определения качественного состава летучих использовали хромато-массспектрометрический анализ. Согласно полученным результатам в исходном образце ПФС присутствует 1,4-дихлорбензол, который является исходным веществом в синтезе ПФС, и хлорбензол. Также в образце обнаружен 2,2,4,6,6-пентаметилгептан (изододекан), который обычно используется либо как растворитель для катализатора, либо как охлаждающая жидкость. В незначительных количествах обнаружены диметилфуран, бензол, толуол, хлорбензол (очень слабый пик), гамма-бутиролактон, 2,2,4,4-тетраметилоктан. В целом следует отметить, что несмотря на большую номенклатуру обнаруженных примесей, их количественное содержание в ПФС не превышает 0,2 масс.%.

Среди структурных фрагментов, выделяющихся при нагреве до 450°С, и экстрагированных веществ обнаружены, в основном, осколки макромолекулы ПФС длиной [-S-Ph-]<sub>1-6</sub> (молекулярная масса от 108 до 648), а также окисленные структурные фрагменты типа эндопероксидов, (MM = 270) и п-дихлорфенил-сульфоксид (MM = 270).

Идентифицированные в составе продуктов деструкции ПФС эндопероксиды являются первичными продуктами окисления ПФС и типичными представителями полигетероариленов деструкции [11], ЧТО свидетельствует 0 протекании термоокислительной деструкции ПФС, которая, как установлено экспериментально, начинается уже в расплаве при температурах 320-340°C: при плавлении ПФС на воздухе или даже в инертной среде с небольшими примесями кислорода (например, при вакуум-экструзии) наблюдается интенсивное поглощение кислорода, что визуально выражается в интенсивном пожелтении расплава нестабилизированного ПФС при выходе из сопла (фильеры) экструдера. Судя по изменению ПТР (таблица 2) при интенсивном окислении во временном интервале до 20 мин. в ПФС преобладающими являются деструкционные процессы: с увеличением выдержки до 5 и затем до 20 мин. ПТР увеличивается до 63 и 84 г/10 мин., соответственно.

Как следует из данных таблицы 2, введение в ПФС функционализированного полиэтилена приводит к превалированию процессов сшивания над деструкцией: ПТР значительно снижается как при небольшой выдержке в расплаве, так и через 20 мин. При этом, ПТР существенно зависит от количества введенного реакционноспособного ФП.

	Время	ПТР	Коэффициент
Материал	выдержки,	290°C,	термостабильности
	мин.	5 кг	ПТР <sub>5мин</sub> /ПТР <sub>20мин</sub>
	5	63	
ПФС (порошок)	10	75	0,75
	20	84	
ПФС + функционализированный	5	30	3.00
полиолефин 20%	20	10	5,00
ПФС + функционализированный	5	62	1 10
полиолефин 10%	20	57	1,10

Та	блица 2	$2 - \Pi$	оказатель	текч	учести	расплава	композиций	ΠФС
					/			

Таким образом, введение ФП кардинально меняет характер изменения текучести расплава ПФС и может (при оптимальном содержании в ПФС) стабилизировать текучесть полимера при переработке, но, вместе с тем, не обеспечивает предотвращения процесса термоокислительной деструкции ПФС и достижения высокой термостабильности расплава.

Исследование влияния термостабилизаторов на термостабильность расплава ПФС показало, что наиболее эффективным среди фенольных антиоксидантов оказался аминофенол Irganox 1098, а среди фосфитов – дифосфиты на основе пентаэритрита Irgafos 126 и Doverfos s-9228, а также HALS.

Так, технологическая термостабильность при 290°С (по соотношению ПТР 5 мин. к ПТР 20 мин.) с добавкой 1,0 масс.% HALS = 2, а смеси Irganox 1098/ Doverfos s-9228, введенных в количестве по 0,5 масс.% каждый) = 1,5 против 3 для исходной модифицированной композиции. Важно отметить, что цвет стабилизированной композиции ПФС более светлый, что наглядно демонстрирует эффективность стабилизации в расплаве.

Как видно из кинетических кривых изменения вязкости расплава (по величине крутящего момента), вязкость расплава композиции нестабилизированного ПФС с 10 масс.% ФП возрастает вплоть до максимальной экспозиции 60 мин. (рисунок 2), что указывает на протекание процесса сшивки, а кривая вязкости композиции, содержащей фенольный антиоксидант Irganox 1098, после небольшого роста выходит на плато, что свидетельствует о стабилизации вязкости расплава (ингибировании реакций сшивания), что должно обеспечивать стабильность процесса переработки литьем под давлением и экструзией.



Рисунок 2 - Зависимость крутящего момента от времени выдержки композиций ПФС при 290°С

Наряду с задачей стабилизации расплава при переработке, не менее важной задачей является изучение поведения материалов на основе ПФС при температурах эксплуатации - твердофазное старение. Учитывая, что изделия из ПФС могут длительно эксплуатироваться при температурах вплоть до 240°С, а кратковременно - до 270°С, была проведена оценка эффективности стабилизирующего действия: в качестве критерия использован показатель потери массы композицией при твердофазном старении в течение до 600 часов при 200°С. На рисунке 3 представлена зависимость потери массы образцов от времени старения.



Рисунок 3 - Потери массы нестабилизированными и стабилизированными композициями ПФС при твердофазном старении на воздухе в течение 600 часов при 200°С (фенольный АО – Irganox 1098, фосфитный АО – Doverphos s-9228)

Из рисунка 3 видно, что наибольшая потеря массы обнаружена в нестабилизированном образце. Образцы, стабилизированные HALS и фосфитом, в течение первых 72 часов проявляют тенденцию к прибавлению массы, что связано с поглощением кислорода - образованием и накоплением в макромолекуле кислородсодержащих структур – эндопероксидов [12]. Механизм действия этих добавок направлен на ингибирование пероксидных и гидропероксидных радикалов, вероятно, поэтому на начальных стадиях термоокисления (до образования и PhO\* PhOO\*) наблюдается накопления прирост массы. Композиция, стабилизированная Irganox 1098, на ранних стадиях термоокисления практически не меняет массу. По истечении 100 и более часов старения, судя по характеру кривых (рисунок 3), скорость потери массы во всех композициях одинакова.

Исходя из полученных данных, наиболее эффективным термостабилизатором является Irganox 1098.



Рисунок 4 - Диаграмма изменения цвета в процессе термоокислительного старения композициями ПФС

Процесс твердофазной термоокислительной деструкции сопровождается также изменением цвета композиций, что наглядно представлено в виде диаграммы на рисунке 4.

Пожелтение нестабилизированной композиции ПФС обнаруживается уже в первые часы термоокисления. При добавке 0,1 масс.% HALS и фосфита (Irgafos 126 или Doverphos 9228) также наблюдается незначительное пожелтение ПФС, при увеличении дозировки до 0,5% пожелтение затормаживается примерно на сутки, а при введении аминофенола Irganox 1098 - на 48 часов.

Наиболее устойчивым к изменению цвета оказался образец ПФС с аминофенолом Irganox 1098, введенном в количестве 1,0 масс.%. После 360 часов старения все образцы снаружи полностью покрываются темной твердой коркой. Однако, на срезе видно монотонное осветление от внешней поверхности к центру образца (рисунок 5).



Рисунок 5 - Изменение цвета на срезе образца ПФС

Образующийся плотный слой на поверхности образца некоторое время препятствует проникновению кислорода вглубь и стабилизирует весь комплекс свойств. Причем окисленный слой по поверхности материала составляет всего 100 -200 мкм и, если раздробить такой образец, то его можно повторно использовать в переработке для получения новых изделий, причем практически без изменения исходных свойств.

В процессе твердофазного старения в ПФС наряду с реакциями термоокисления протекают реакции кристаллизации: степень кристалличности ПФС увеличивается с 31 до 47% при максимальной экспозиции (рисунок 6).



Рисунок 6 - Зависимость степени кристалличности от времени старения композиции, содержащей 0,5 масс.% Irganox 1098

ДСК-исследования показали, что при термоокислительном старении происходит изменение температуры плавления (T<sub>пл.</sub>) ПФС. При первом нагреве (плавлении) зависимость T<sub>пл</sub> коррелирует с глубиной протекания реакций термоокислительной деструкции в приповерхностных слоях образца (таблица 3): снижение температуры

плавления более, чем на 20°С (до старения 277°С, после 600 ч старения 252°С). При повторном нагреве происходит небольшое смещение температуры плавления в низкотемпературную область (273°С до старения и 271°С после максимальной экспозиции), вероятнее всего в результате «усреднения» материала в расплавленном образце.

Содержание	Тпл, °С	Тпл, °С	<b>D</b> Н <sub>пл</sub> ,	<b>D</b> Н <sub>пл</sub> ,	т	Степень			
стабилизатора,	нагрев	нагрев	Дж/г	Дж/г	∩кр, °С	кристалличности,			
%	1	2	нагрев 1	нагрев 2	C	1 нагрев, %			
	До старения								
0	279,21	273,54	33,12	44,08	171,04	30			
1,0	277,92	275,27	29,11	24,92	181,35	26			
24 часа старения									
1,0	1,0 275,85 275,18 43,53 2x 38,11 209,46 39					39			
	120 часов старения								
1,0	272,91	273,57	45,71	34,76	206,46	41			
600 часов старения									
0	257,86	274,22	52,73	31,87	213,72	47			
1,0	252,25	271,61	51,61	28,95	207,01	46			

Таблица 3 - Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии композиции ПФС, содержащей 1,0 масс.% Irganox 1098

Увеличение энтальпии плавления с увеличением времени старения образцов коррелирует с кристаллизационными процессами - повышается степень кристалличности ПФС (таблица 3): при расчете степени кристалличности использовали значения энтальпии плавления эталонного образца, равное 112 Дж/г, приведенное в источнике [13].

Проведенные исследования показали, что высокая термическая и термоокислительная устойчивость композиций ПФС может быть эффективно достигнута за счет комплексного подхода, предусматривающего использования не только классических антиоксидантов, но и реакционноспособных модификаторов. Практическая реализация данного подхода нашла свое применение при разработке стеклонаполненных полифениленсульфидов [14].

### Список использованных источников

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия. - 2006. - 624 с.

2. Жукова И. Суперконструкционный полимер полифениленсульфид, сравнение областей его применения в России и мире // Презентация доклада. Интерпластика-2017. - Москва, 24-27 января 2017 / сайт: www.plastinfo.ru.

3. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. – 2012. - № 2. - С. 40-44.

234

4. Тенденции рынка полифениленсульфида в мире и России // Евразийский химический рынок. - 2013. - № 10(109). - С. 24-30.

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

6. База полимеров Пластинфо / Сайт: www.plastinfo.ru.

7. Лишевич И.В., Бахарева В.Е., Саргсян А.С., Скобелева Е.Л. Теплостойкий антифрикционный углепластик на основе полифениленсульфида // Вопросы материаловедения. - 2009. - № 1(57). - С. 111-115.

8. Лишевич И.В. Создание антифрикционных теплостойких углепластиков для высокоскоростных подшипников насосов и паровых турбин. Дис. канд. техн. наук. С-Пб.: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2015. - 154 с.

9. Патент США № 9074096, C08L81/04, C08L81/02, C08K3/00 (НКП 523/281), Polyphenylenesulfide resin composition and molding comprising same. Toray Industries (JP) Appl. No PCT/JP2012/004045, Filed 22.07.2012. Pub.: 07.07.2015.

10. Андреева М.Б. Термические превращения и стабилизация алифатикоароматических полиамидов и смесей на их основе: Дис. канд. техн. наук. Москва.: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 2002. - 182 с.

11. Gaudiana R.A., Conley R.T. Weak-link versus active carbon degradation routes in the oxidation of aromatic heterocyclic systems // J. Polym. Sci. – 1969. - V. 7. - № 11. - P. 793-801.

12. Ehrenstein G.W., Riedel G., Trawiel P. Thermal Analysis of Plastics. Munich: Hanser, 2004. – 368 p.

13. Huo, P., Cebe, P. Effects of thermal history on the rigid amorphous phase in poly(phenylene sulfide) // Colloyd Polym Sci. – 1992. - № 270. – P. 840-852.

14. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В., Леонова Е.А. Полимерные композиционные материалы на основе полифениленсульфида 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. 100-109.

# ПРИМЕНЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

### А.В. Щегольков

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», ул. Советская, д. 106, 392000, Тамбов, Россия

Разработка и создание наноструктурированных композиционных материалов в настоящее время является одним из актуальных направлений научных и прикладных исследований. Области применения таких материалов предъявляют довольно жесткие требования, которым соответствуют полимерные композиты, активно изучаемые в последние годы [1, 2]. Благодаря широким возможностям модифицирования возможно создание полимерных композиционных материалов, обладающих устойчивостью как к механическим воздействиям [3], так и эрозионному износу [4]. Углеродные наноматериалы, в частности, являются также весьма перспективными в качестве добавок для эффективной эластификации теплостойких связующих, так как позволяют одновременно увеличить деформационные характеристики и модуль упругости полимерной матрицы [5].

Ключевой проблемой приготовления нанокомпозитов является равномерное распределение наноматериала в полимерной матрице в связи с их склонностью к агломерации [6]. Также стоит отметить, что наполнитель, имеющий волокнистую может, таким образом сориентироваться в полимере, что это приведет к анизотропии физико механических свойств композитного материала [7].

Грамотный подбор наномодификатора (УНМ), умение осуществлять активацию УНМ с требуемыми характеристиками позволит добиться наилучшего сродства наномодификатора с полимерной матрицей (полиуретан, АБС пластик, полиэтилен, фторполимер).

В связи с этим к задачам, решаемым в исследовании, относится:

1. Обоснование способа введения активированных углеродных наноматериалов (МУНТ) в полимерную матрицу полиуретана.

2. Исследование влияния магнитного поля на процесс модифицирования полиуретана углеродными наноструктурами.

3. Исследование термической устойчивости полиуретана, модифицирвоанного углеродными нанотрубками.

Методы и материалы

В качестве полиуретановой матрицы для создания нанокомпозита с углеродными нанотрубками выбран двухкомпонентный полиуретановый компаунд Силагерм (ТУ 2513-006-01296014-2015).

При формировании нанокомпозита использовались многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов, Россия) (ТУ 2166-

001-02069289-2006). Для активации МУНТ может быть использован подход, связанный с механоактивацией телами помола в условиях сильного электромагнитного поля до 1,5 Тл, создаваемого в аппарате вихревого слоя (ABC) (рисунок 1).



Рисунок 1 – Установка для механоактивации УНТ

Основной задачей в случае применения механоактивации является разбиение агломератов, которые образуются межу отдельными углеродными нанотрубками. В случае механоактивации изменяются морфологические характеристики МУНТ, а также возможна спайка с частицами материала из которого изготовлены тела помола, что приведет к повышенной магнитной восприимчивости для МУНТ (рисунок 2).



Рисунок 2 – Внешний вод тел помола (Сталь Ст-3)

С приобретением магнитной восприимчивости появляется способность к взаимодействию с магнитным полем (рисунок 3).



Рисунок 3 – Взаимодействие МУНТ с магнитным полем

Приготовление полиуретана, модифицированного МУНТ включала следующие стадии:

1) Расчет массы МУНТ, добавляемых в полиуретан, по формуле:

где М<sub>П-МУНТ</sub> – масса МУНТ, М<sub>П</sub> – масса чистого полиуретанового образца (Компонент А + Компонент Б), С<sub>МУНТ</sub> – требуемая концентрация МУНТ в мас.%.;

2) Механоактивация МУНТ в течение 5 минут.

3) Добавление взвешенного в соответствии с расчетами количества МУНТ в компонент А; добавление производилось небольшими порциями при постоянном перемешивании в течение 5 минут;

4) После диспергирования МУНТ к компоненту А добавлялся компонент Б так, чтобы соотношение объемов компонента А (без учета МУНТ) и компонента Б составляло ≈ 1/1; затем композиция перемешивалась в течение 10 минут;

5) Далее по мере застывания полиуретанового композита на него производится воздействие магнитного поля от неодимовых магнитов с магнитной индукцией 2000 млТл в течение 1 минуты.

6) Полимеризация нанокомпозита в вакуумном шкафу при температуре 70 °С в течение 5 часов.

Для исследования морфологии поверхности полученных нанокомпозитов и оценки степени однородности распределения многостенных УНТ в полимере использовался оптический микроскоп Микромед 1 (Россия).

С целью проведения ТГ и ДСК исследований был использован прибор NETZSCH STA 449F3.

Для определения оптических характеристик композитных материалов в СВЧ диапазоне (эффектов пропускания, отражения и поглощения электромагнитного излучения) использован скалярный анализатор цепей, построенный на основе генератора качающейся частоты, волноводного измерительного тракта, блока анализатора и системы обработки сигналов. Измерения проводились в диапазоне частот 8 - 12 ГГц.

### Результаты и их анализ

На рисунке 4 представлен СЭМ МУНТ.



Рисунок 4 – СЭМ изображения МУНТ

На рисунке 5 представлен СЭМ МУНТ при большем разрешение снимков и указанием диаметра отдельных нанотрубок.



Рисунок 5 – СЭМ изображения МУНТ

На рисунке 6 показаны оптические микрофотографии модифицированного полиуретана с 4 % МУНТ.



Рисунок 6 - оптические микрофотографии (100 мкм) модифицированного полиуретана с 4 % МУНТ

На рисунке 7 показаны оптические микрофотографии модифицированного полиуретана с 4 % МУНТ при воздействие магнитного поля в течение 1 мин.



Рисунок 7 - оптические микрофотографии (100 мкм) модифицированного полиуретана с 4 % МУНТ

Из рисунка 7 следует, что МУНТ достаточно равномерно распределяются в полимерной матрице, что является результатом действия магнитного поля, при этом

без воздействия магнитного поля (рис. 3) наблюдаются пустоты, не заполненные МУНТ.

На рисунке 8 представлены ТГ и ДСК модифицированного полиуретана с 4 % МУНТ.



Рисунок 8 – ТГ и ДСК модифицированного полиуретана с 4 % МУНТ

Потеря массы образца связана с испарением влаги, что следует из пика при температуре 117 °С. Дальнейшая потеря массы связана с деградацией образца. И при температуре 700 °С остаточная масса составляет 57,23 %.

Для полиуретана, модифицированного МУНТ значение коэффициента пропускания в диапазоне частот 8 – 12 ГГц составляют 28 %, а коэффициента поглощения в диапазоне частот около 9,5 ГГц изменялись до ~ 60 %. Изменение концентрации УНТ в полимерном композите приведет к изменению параметров пропуская и поглощения, что при определённой вариации пленками, сделанными из такого материала, может обеспечить создание эффективных систем защиты от электромагнитных излучений.

#### Выводы

1. Обоснован способ введения активированных углеродных наноматериалов (МУНТ) в полимерную матрицу полиуретана. Стадии введения МУНТ в полимер включают в себя механическое перемешивание, воздействие ультразвуком и магнитным полем.

2. Исследовано влияния магнитного поля на процесс модифицирования полиуретана углеродными наноструктурами при котором установлено улучшение равномерности распределения МУНТ в полимерной матрице.

3. Проведено исследование термической устойчивости полиуретана, модифицирвоанного углеродными нанотрубками. Установлены температурные диапазоны термической устойчивости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-00032 Бел\_а.

### Список использованных источников

1. Boccaccini AR. Glass matrix composite materials with dispersion reinforcement. A review. Part 2: properties and applications // Verre.-1999.-V.5.-No3.-P.:3–11.

2. Antolin-Ceron, V. H.; Gomez-Salazar, S.; Soto, V.; Avalos-Borja, M.; Nuno-Donlucas, S. M. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes and miscible polymer blends based on poly[ethylene-co-(acrylic acid)] // Journal of Applied Polymer Science (2008), 108(3), 1462-1472.

3. J. Gao, Ch. Li, U. Shilpakar, Y. Shen // Materials and Design 86 (2015) 289-296.

4. Jinhu Chen, Ian M. Hutchings, Tong Deng, Michael S.A. Bradley, Krzysztof K.K. Koziol // Carbon. 2014. Vol. 73. P. 421 431.

5. Е.Н. Каблов, С.В. Кондрашов, Г.Ю. Юрков // Обзоры: Российские нанотехнологии. 2013. Том. 8. №3-4. С. 28-46.

6. Troung V. T., Tsang K. M. C., Keough S. J., St John N. G. // Carbon Nanotube Composites. 2006. N 6415. P. 641–503.

7. Рыбин В.В., Бахарева В.Е., Николаев Г.И., Анисимов А.В. // Антифрикционные углепластики в машиностроении. Вопросы материаловедения. 2006. № 1(45). С. 178-191.

# ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

В.Б. Иванов, Е.В. Солина

# Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук ул. Косыгина, д. 4, 119991, Москва, РФ

Изменение характеристик изделий из полимерных и композиционных материалов в процессе эксплуатации в природных условиях обусловлено воздействием многих факторов, среди которых обычно выделяют солнечное излучение, высокие и низкие температуры, воду (влажность), агрессивные газы (озон, окислы азота и серы), микроорганизмы и механические воздействия. При прогнозировании устойчивости по данным ускоренных испытаний рекомендуют, однако, использовать только данные о дозе света, падающего на поверхность за определенный период испытания или эксплуатации [1]. В соответствии с этим тезисом стандарты на ускоренные испытания климатической устойчивости и светостойкости полимерных материалов содержат требования или рекомендации проводить их только при одной, повышенной температуре [2,3]. Фактически такой подход априори предполагает, ЧТО температурный режим в природных условиях соответствует режиму испытаний, или что энергия активации процесса мала. Для ряда конструкционных полимерных материалов это правило практически выполняется [4,5] и скорость деструкции, оцениваемая по изменению блеска или цвета, слабо зависит от температуры. Однако в полимерах возможны исключения из этого правила, наиболее резко появляющиеся вблизи температуры стеклования [6] или плавления. Температурный фактор, повидимому, является одной из главных причин отсутствия простых корреляций между результатами ускоренных лабораторных испытаний и старением большого числа материалов в природных условиях, а также данными при старении в различных климатических зонах [7-11].

Цель данного исследования – анализ особенностей старения окрашенных композиций на основе поливинилхлорида (ПВХ) в экстремальных условиях, когда интенсивное световое воздействие осуществляется при повышенных температурах.

Выбор объекта исследования обусловлен рядом важных обстоятельств:

- окрашенные образцы сильнее нагреваются под действием света;

- возможно использование количественной цветометрии [12-13], являющейся высоко чувствительным методом анализа вследствие больших коэффициентов поглощения красителей и продуктов деструкции ПВХ (полиенов);

- ПВХ имеет относительно низкую температуру стеклования (87 °C), и, следовательно, можно ожидать изменения молекулярной подвижности при не слишком высоких температурах;

- получаемые результаты имеют практическую значимость в качестве научной основы прогнозирования устойчивости материалов из ПВХ.

Образцы для исследования получали из ПВХ марки C6359-М методом соэкструзии, при котором окрашенным является только верхний тонкий слой. Все образцы содержали одни и те же комплексные термостабилизаторы ПВХ и в одинаковой дозировке. Цветометрические характеристики полученных образцов, а также содержания красителей и двуокиси титана даны в таблице 1.

Испытания устойчивости образцов к действию света проведены в аппарате "SUNTEST XLS+" (ATLAS, CША) со светофильтром, отрезающем излучение с  $\lambda < 290$  нм, при интенсивности 400 Вт/м<sup>2</sup> и температуре черной панели 50, 55 или 60 °C. Температуру воздуха в аппарате контролировали термометром, а температуру поверхности образцов после прекращения облучения – пирометром "Fluke 62 MAX+".

Цветометрические характеристики определены с использованием спектрофотометра "ColorFlex" (Hunter Lab, США) в режиме: 45°/0°, угол наблюдения 10°, источник света D65.

В качестве количественной характеристики изменения цвета использована величина цветового различия ΔE<sub>c</sub>, определяемая в международной системе CIELAB-76 выражением (1):

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

где  $\Delta L^* = L^*_0 - L^*_i$ ,  $\Delta a^* = a^*_0 - a^*_i$ ,  $\Delta b^* = b^*_0 - b^*_i$ , причем индекс 0 в данном случае относится к образцу до начала испытаний, а i – к образцу после определенного периода испытаний.

No	Цвет образца	Содержание	Содержание	Цветометрические характеристики			
Π/Π		красителя, %	$110_2, \%$	L*	a*	b*	
1	Белый	-	4.5	91.40	-0.78	3.77	
2	Белый	-	4.5	91.48	-0.55	3.01	
3	Белый	-	4.5	91.48	-0.44	2.21	
4	Белый	-	4.5	91.49	-0.23	2.18	
5	Бежевый	1.7	4.5	66.68	4.75	13.77	
6	Желто-бежевый	3.2	4.5	70.81	5.42	21.35	
7	Серо-голубой	0.55	4.5	68.88	-1.56	-3.31	
8	Серо-голубой	0.65	4.5	67.10	-1.41	-3.41	
9	Темно-коричневый	5.25	-	29.93	8.77	9.94	
10	Темно-коричневый	3.5	-	34.08	8.04	8.23	
11	Светло-	7	4.5	41.18	7.10	6.95	
	коричневый						
12	Коричневый	10	-	35.67	16.61	21.15	
13	Светло-	10	-	37.81	14.78	21.18	
	коричневый						
14	Бордо	10	-	29.49	27.90	14.35	
15	Красно-	10	-	28.71	25.37	15.60	
	коричневый						

Таблица 1 - Цветометрические характеристики окрашенных образцов ПВХ до начала испытания на светостойкость

В ряде случаев для оценки изменения непосредственно матрицы ПВХ использовали величину b\*, характеризующую образование полиенов в результате дегидрохлорирования полимера [12].

Характерные зависимости ∆Е<sub>с</sub> от времени облучения t представлены на рисунке 1 в данном конкретном случае для образца серо-голубого цвета (образец № 7). Хорошо видно, что и величины индукционных периодов, и скорости процесса после их окончания существенно зависят от температуры T, определяемой температурой черной панели.

На рисунке 2 приведены зависимости величины 1/т от обратной температуры 1/Т в координатах уравнения Аррениуса (2):

$$\ln(1/\tau) = A \exp(-E_a / RT), \qquad (2)$$

где т – время облучения, до достижения величины цветового различия 2 или 4, ч; Т – температура черной панели, К; А – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная.

Выбор в качестве дополнительного критерия  $\Delta E_c = 2$  обусловлен тем, что именно при этом значении  $\Delta E_c$  все наблюдатели оценивают изменение цвета как заметное.

Определяемые из наклонов прямых значения  $E_a$  составляют 102 (при  $\Delta E_c = 2$ ) и 118 кДж/моль (при  $\Delta E_c = 4$ ) соответственно.



Рисунок 1 - Увеличение цветового различия при облучении образца сероголубого цвета (№ 7) при температуре черной панели 50 (1), 55 (2) или 60 °С (3)



Рисунок 2 - Зависимости времени достижения величины цветового различия (1,3) или изменения цветовой координаты b\* (2,4) значений 2 (1,2) или 4 (3,4) от температуры в координатах уравнения 2. По данным рисунков 1 и 3

Воздействие только повышенной температуры (+65 °C) не приводит даже к небольшому изменению цвета изученных образцов. В частности, для того же сероголубого образца при выдерживании в течение 1450 ч при 65 °C в отсутствие облучения

 $\Delta E_c = 0.24$ . Однако, принимая во внимание слабую зависимость фотохимических реакций от температуры, аномально высокие значения энергии активации при одновременном действии тепла и света в данном случае можно объяснить только с учетом многостадийности процесса, включающего и термическую стадию. Такой стадией (или стадиями), например, может быть процесс деструкции ПВХ, инициированной радикалами, образующимися в фотохимической стадии, в частности, дегидрохлорирование ПВХ. Энергия активации этого процесса для непластифицированного ПВХ в отсутствии света составляет около 150 кДж/моль [6], а для пластифицированного – 110 кДж/моль [7].

Кинетику этого процесса для светлоокрашенных образцов легко проследить по степени пожелтения образцов, регистрируемой по величине  $\Delta b^*$  [3]. Как видно на рисунке 3, для изменения величины  $\Delta b^*$  в условиях испытания светостойкости характерны те же особенности, которые были отмечены выше для  $\Delta E_c$ :

- наличие индукционных периодов;

- увеличение скорости процесса после окончания индукционного периода;
- сильная зависимость индукционных периодов и скоростей от температуры.

Сопоставление масштабов изменения  $\Delta b^*$  и  $\Delta E_c$  (ср. рисунки 1 и 3) свидетельствует о том, что именно  $\Delta b^*$ , характеризующее образование полиенов, вносит основной, определяющий вклад в изменение  $\Delta E_c$  для данного образца. Неудивительно поэтому, что зависимость времени достижения характерных значений 2 и 4 цветовой координаты  $\Delta b^*$  также соответствует уравнению (2). Как следствие, энергии активации, определяемые по изменению  $\Delta b^*$  (107 кДж/моль при  $\Delta b^* = 2$  и 121 кДж/моль при  $\Delta b^* = 4$ ), в пределах экспериментальных погрешностей совпадают со значениями энергий активации изменения  $\Delta E_c$  (рисунок 2).



t, ч Рисунок 3 - Изменение цветовой координаты b\*, характеризующей степень пожелтения, при облучении образца серо-голубого цвета (№ 7), при температуре черной панели 50 (1), 55 (2) или 60 °C (3)





Рисунок 4 - Увеличение цветового различия при облучении образца белого цвета № 1 (кривые 1 и 2) и № 2 (кривые 3 и 4) при температуре черной панели 50 (1,3) или 60 °С (2, 4)

Аналогичные закономерности зарегистрированы и для серии образцов белого цвета 1-4, содержащих только TiO<sub>2</sub> в отсутствие дополнительных красителей (рисунок 4). Для этих образцов изменение  $\Delta b^*$  также определяет характер изменения  $\Delta E_c$ (таблица 2). При этом небольшой вклад вносит и связанное с  $\Delta b^*$  изменение  $\Delta L^*$ . Естественно поэтому, что и энергии активации, оцениваемые для образца № 1 по изменению  $\Delta E_c$  (71 и 80 кДж/моль при  $\Delta E_c = 2$  и 4, соответственно) и  $\Delta b^*$  (77 и 86 кДж/моль при  $\Delta b^* = 2$  и 4) оказываются близки.

Таблица 2 - Изменение цветометрических характеристик при облучении образца, содержащего только TiO<sub>2</sub> (№ 1) при температуре 50 °C

No	t rr		Цв	етометрич	неские хар	актерист	ики	
$\Pi/\Pi$	ι, ч	L*	a*	b*	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E_c$
1	239	91,49	-0,57	2,55	-0,09	-0,21	1,22	1,24
2	404	91,46	-0,63	2,59	-0,06	-0,15	1,18	1,19
3	573	91,33	-0,71	2,99	0,07	-0,05	0,78	0,78
4	718	90,85	-0,74	3,18	0,55	-0,04	-0,23	0,59
5	866	90,07	-0,73	4,00	1,33	-0,05	-1,60	2,08
6	938	89,97	-0,82	5,37	1,43	0,04	-2,09	2,53
7	1063	89,72	-0,73	7,02	1,68	-0,05	-3,25	3,66
8	1187	88,02	-0,48	9,69	3,38	-0,30	-5,92	6,82

Так как для образцов, содержащих один и тот же краситель (№ 9-11), хорошо выраженная зависимость светостойкости от температуры обнаружена только в присутствии TiO<sub>2</sub> (образец № 11, рисунок 5), можно полагать, что именно с каталитическим дегидрохлорированием ПВХ связаны аномально сильные температурные эффекты.



Рисунок 5 - Увеличение цветового различия при облучении образца светлокоричневого цвета (№ 11) при температуре черной панели 60 (1) или 50 °C (2)



Рисунок 6 - Увеличение цветового различия при облучении образца темнокоричневого цвета (№ 9) при температуре черной панели 60 (1) или 50 °C (2)

Важно также, что в отсутствии TiO<sub>2</sub> для аналогичного коричневого образца (№9) изменение окраски при фотодеструкции практически не зависит от температуры (рисунок 6).

Фактами, подтверждающими эту гипотезу, являются слабые зависимости от температуры величин индукционных периодов и скоростей изменения  $\Delta E_c$  для образцов, не содержащих TiO<sub>2</sub> (№ 12-15), то есть температурный эффект для этих образцов является «нормальным», как это и бывает обычно для фотохимических процессов. Отметим, что обнаруженное явление носит общий характер, и сильное влияние температуры наблюдается также для образцов, содержащих диоксид титана других марок, отличающихся размерами частиц и степенью белизны (образцы № 2-4).

Таким образом, обнаружен ярко выраженный синергический эффект взаимного влияния света и тепла при старении окрашенных композиций на основе ПВХ. Явление обусловлено каталитическим дегидрохлорированием полимера на поверхности частиц двуокиси титана с образованием полиенов.

Определяемые значения энергии активации процесса могут быть использованы при прогнозировании устойчивости материалов в природных условиях, когда температура воздуха и поверхности изделий значительно ниже, чем при ускоренных испытаниях.

Авторы выражают признательность сотрудникам ЗАО «Терна Полимер» за помощь в изготовлении окрашенных образцов, используемых в данной работе и к.х.н. Ефремкину А.Ф. за измерения температуры воздуха и поверхности образцов при испытаниях.

Работа выполнена в рамках государственного задания (тема № 0082-2018-0006, номер государственной регистрации АААА-А18-118020890097-1).

### Список использованных источников

1. Haillant O. / O. Haillant // SunSpots.-2009.-V. 39.-No 84.-P. 1, 4-11.

2. ГОСТ 9.708. Пластмассы. Методы испытания на старение при воздействии естественных и искусственных климатических факторов.

3. ИСО 4892-2. Пластмассы. Методы экспонирования под лабораторными источниками света. Источники с ксеноновой дугой.

4. Pickett, J.E. / J.E. Pickett, D.A. Gibson, S.T. Rice, M.M. Gardner // Polym. Degr. Stab. 2008.- V. 93.- No 3- P. 684-691.

5. Pickett, J.E. / J.E. Pickett, D.A. Gibson, S.T. Rice, M.M. Gardner // Polym. Degr. Stab.-2008.- V. 93.- No 8.- P. 1597-1606.

6. Гиллет Дж. Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах / М.: Мир, 1988.- С. 311.

7. Diepens, M. Outdoor and accelerated weathering studies of bisphenol A polycarbonate / M. Diepens, P. Gijsman // Polym. Degr. Stab.- 2011.- V. 98.- No4.- P. 649-652.

8. Santos, R.M. Outdoor and accelerated weathering of acrylonitrile-butadiene-

styrene: a correlation study / R.M. Santos, G. Botelho, C. Cramez, A.V. Machado // Polym. Degr. Stab.- 2013.- V. 32.- No1.- P. 78-85.

9. Santos, R.M. Influence of the testing conditions on the efficiency and durability of stabilizers against ABS photo-oxidation / R.M. Santos, A. Pimenta, G. Botelho, A.V. Machado // Polym. Degr. Stab.- 2013.- V. 98.- No10.- P. 2111-2115.

10. Shimizu, K. Weathering of polypropylene by accelerated weathering tests and outdoor exposure tests in Japan / K. Shimizu, Y. Tokuta, A. Oishi, T. Kuriyama, M. Kunioka // J. Polym.- 2016.- V. 2016.- P. 1-14.

11. Xiong, J. Natural weathering mechanism of isotatic polypropylene under different outdoor climates in China / J. Xiong, J. Liao, Z. An, O. Yang, Y. Huang, G. Li // Polym. Degr. Stab.- 2017.- V. 146.- P. 212-222.

12. Иванов, В.Б. Возможности и ограничения использования цветометрии при анализе термодеструкции пластифицированного поливинилхлорида / В.Б. Иванов, Е.И. Попова, Е.В. Солина // Высокомолек. соед. Б.- 2017.- Т. 59.- №3.- С. 234-240.

13. Иванов, В.Б. Влияние внешних условий на соотношение физических и химических процессов при термодеструкции пластифицированного поливинилхлорида / В.Б. Иванов, Е.В. Солина, О.В. Староверова, Е.И. Попова, О.Л. Лазарева, О.А. Белова // Хим. физика.- 2017.- Т. 36.- №11.- С. 72-78.

14. Krongauz, V.V. Kinetics of thermal degradation of poly(vinyl chloride) / V.V. Krongauz, Y.P. Lee, A. Bourassa // J. Therm. Anal. Calorim.- 2011.- V. 106.- No 1.- P. 139–149.

15. Gumargalieva, K.Z. Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride) / K.Z. Gumargalieva, V.B. Ivanov, G.E. Zaikov, Ju.V. Moiseev, T.B. Pokholok // Polym. Degr. Stab.- 1996.- V. 52.- No 1.- P. 73-79.

IV. Инновационные разработки и технологии

# ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ОПТИКИ И КВАНТОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Н.В. Прудников<sup>1,2</sup>, В.В. Кузнецов<sup>2</sup>, И.В. Кузьмина<sup>2</sup>, В.М. Егоренков<sup>2</sup>, Б.Ю. Паршиков<sup>3</sup>, П.Д. Яковлева<sup>2</sup>, М.В. Константинов<sup>2</sup>

 <sup>1</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр.6, 117342, Москва, Россия
<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия
<sup>3</sup>ЗАО «МНИТИ», ул. Гольяновская, 7а, стр., 105094, Москва, Россия

Указанная область относится к наиболее передовым и высокотехнологичным направлениям научно-технического прогресса, которая самым непосредственным образом влияет на самые различные технологии, включая и технологии для оборонного комплекса.

Общеизвестно, что в целом уровень исследований в СССР значительно отставал от США, хотя по отдельным направлениям всегда были оригинальные ученые, группы и коллективы. Даже в тех областях, где в СССР высказывались оригинальные идеи, их техническая реализация осуществлялась с существенным отставанием (яркий пример изобретение гетеропереходов и лазеров на гетеропереходах в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН). Замена же, например, устаревшей технологии жидкостной эпитаксии на молекулярно-пучковую эпитаксию в США и Японии привела к действительному прорыву в этой ключевой области оптоэлектроники и квантовой электроники, плоды которого мы видим в настоящее время.

Особенно негативно сказалась недооценка технологической базы, начиная от вакуумной техники и кончая чистыми материалами. Именно это привело к хроническому отставанию в фотоэлектронике (как вакуумного, так и твердотельного типа). Отечественные фотоприемники, особенно многоканального типа совершенно не соответствуют современному уровню. Первые годы после распада CCCP характеризуются безусловным снижением уровня исследований из-за сокращения финансирования, оттока молодежи из науки в другие отрасли и страны. За последние 5-10 лет ситуация изменилась к лучшему. Исследования в РФ не уступают мировым по уровню разработок физических принципов. Однако отсутствие современного экспериментального И технологического оборудования сдерживают темпы дальнейших научных исследований и разработку соответствующих технологий.

Возможные пути преодоления этого разрыва не могут сводиться к простому увеличению финансирования. Необходимо радикальное улучшение технологической базы, интегрирование ее в международную систему (это важно в целом для передовых технологий любого назначения) и тщательный выбор ограниченного числа наиболее критических направлений развития, в которых Россия могла бы поддерживать высокий

уровень НИОКР и необходимые объемы производства средств, использующих достижения оптики, оптоэлекроники и квантовой электроники.

Приоритетными направлениями научных исследований в области оптики и квантовой электроники являются:

исследования по созданию мощных твердотельных лазеров с накачкой полупроводниковыми лазерами;

исследования по созданию мощных волоконных лазеров с накачкой ППЛ;

исследования по созданию высокоинтенсивных (10<sup>25</sup> - 10<sup>26</sup> Bт/см<sup>2</sup>) лазеров фемтосекундного диапазона;

исследования по созданию полупроводниковых лазеров различного типа, а также лазерных линеек и лазерных матриц на их основе;

иследования по созданию лазерных активных элементов на основе оптической нанокерамики;

исследования по созданию высокоэффективных полупроводниковых фотокатодов;

исследования по созданию полноформатных электронно-чувствительных ПЗСматриц (в том числе многодиапазонных) с уменьшенным размером пикселя;

разработка высокочувствительных новейших процессорных средств и алгоритмов обработки оптической информации;

исследования по изучению и моделированию процессов взаимодействия оптического излучения, имеющего сложную пространственно-временную структуру с различными материалами;

исследования особенностей взаимодействия излучения генерации суперконтинуума, возникающего в результате филаментации лазерного излучения фемтосекундной длительности, с различными материалами и оптико-электронными приборами;

создание базы данных по спектральным отражательным и излучательным характеристикам изделий и фоно-целевой обстановки земной поверхности для их сезонных вариаций;

разработка методов стабилизации аэрозолей, обладающих большим временем жизни и пониженной токсичностью;

совершенствование лазерных дистанционных систем измерения параметров органического аэрозоля растительного происхождения, а также методов лазерной локации и лазерного зондирования газово-аэрозольных ореолов в атмосфере;

разработка физико-технических принципов создания оптических линий связи с различными объектами, в том числе подводными;

разработка принципов построения наземно-космической всепогодной лазерной телекоммуникационной и квантово-криптографической линии и сети связи для управления в том числе и космическими объектами;

исследования по созданию нового поколения оптических стандартов частоты и времени (оптических часов наземного и космического базирования) с долговременной стабильностью и точностью до 10<sup>-17</sup>...10<sup>-18</sup>.;

251

разработка основ технологии новых жидкокристаллических материалов и светомодуляционных элементов на их основе;

разработка основ технологии создания лазерной керамики;

поиск (создание) новых материалов с аномальным изменением физических свойств (метаматериалы, высокотемпературные сверхпроводники, тонкопленочные сегнетоэлектрики);

разработка физико-технологических основ создания новых нелинейных сред для защиты органов зрения и оптико-электронных средств от воздействия лазерного излучения.

Достижения российских ученых по отдельным направлениям исследований в настоящее время далеки от мирового уровня (это в первую очередь технологии разработки фотодетекторов различных спектральных диапазонов, в том числе многоспектральных, и разработки на их основе ФПУ в целом). Однако при надлежащем оснащении современным экспериментальным и технологическим оборудованием, достаточном финансировании, концентрации усилий научных коллективов по ним может быть достигнут мировой уровень результатов. Вместе с тем, существует ряд научных направлений, по которым РФ занимает лидирующее положение или наблюдается небольшое отставание (3-5 лет) от мировых лидеров. Это, в первую очередь, исследования и разработка технологии создания мощных волоконных лазеров, где РФ является мировым лидером, исследования в области создания газовых ИК лазеров, лазеров на гетеропереходах, по некоторым вопросам оптоволоконной связи.

К направлениям научных исследований, в рамках которых наблюдается отставание на 3-5 лет от мировых лидеров, можно отнести исследования по созданию эксимерных лазеров и лазеров на свободных электронах, ТТЛ с полупроводниковой накачкой, по ряду направлений лазерных кристаллов, отдельных направлений нелинейной оптики, по лазерам на гетеропереходах, по высокостабильным лазерам для стандартов частоты, по некоторым вопросам оптоволоконной связи и др.

Физические проблемы фундаментального плана в области оптической физики, квантовой электроники, оптоэлектроники и фотоники на ближайшие годы решены и на передний план выходят проблемы технологического обеспечения, нацеленные на практическое использование наработок ученых.

### Список использованных источников

1. План фундаментальных исследований Российской академии наук на период до 2025 года. Раздел Физические науки — М. Наука, 2006 г.- 125-129с.

2. Лазерные технологии обработки материалов. Под редакцией Панченко В.Я. – М. Физматлит, 2009 г.- 663с.

3. Фемтосекундная атмосферная оптика. Под редакцией Багаева С.Н., Матвиенко Г.Г. Н. Издательство СО РАН, 2010г. -220с.

4. Крюков П.Г. Лазеры ультракоротких импульсов и их применения. – ИД. Интеллект, 2012 г.- 247с.
5. Игошин В.И., Пичугин С.Ю. Новые динамические режимы фотонного разветвления в химических НF лазерах на двухфазной активной среде. Квантовая электроника, т.23, № 4, М. Наука, 1996 г.

6. Прудников Н.В. Перспективы создания новых лазеров. Оборонная техника №10, 2001 г.- 37-39с.

7. Прудников Н.В., Чесноков В.В., Чесноков Д.В., Шергин С.Л., Шлишевский В.Б. Использование термоиндуцированных наноразмерных поверхностных деформаций для защиты от поражающего лазерного излучения / СО РАН 19-23.08.08. –43 с.

8. Вагин В.П., Прудников Н.В. / «Перспективы создания средств защиты оптикоэлектронных устройств от оптического воздействия» Журнал «Оборонная техника» №11/12, 2006 г.

# ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ ФЕМТОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКОВ, НАНОХИРУРГИИ БИОТКАНЕЙ И КЛЕТОК С СУБДИФРАКЦИОННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

В.А. Надточенко, А.А. Астафьев, А.В. Айбуш, А.А. Гулин, А.Д. Залесский, А.Н. Костров, А.С. Кривохарченко, А.А. Осыченко, Г.А. Серобян, М.С. Сырчина, А.М. Шахов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова РАН, ул.Косыгина, д.4, Москва, 119991

#### Введение

В области перетяжки объектива микроскопа можно достичь высокой интенсивности светового поля при относительно низкой энергии импульса. Так при энергии порядка 1 нДж и длительности импульса порядка 100 фс в перетяжке объектива с числовой апертурой ~0.7 достигается плотность мощности ~  $10^{12-13}$  BT/cm<sup>2</sup>. При такой плотности мощности за счёт нелинейно-оптических взаимодействий происходит модификация свойств материалов (абляция, резка, фазовые превращения и т.п.). Размер перетяжки определяется законами дифракции и по порядку величины равен ~ $\lambda/2$ . При пропускании света через микроразмерные сферы диэлектрика в ближнем поле образуется горячее пятно высокой интенсивности света и таким образом «преодолевается» дифракционный предел  $\lambda/2$ , пространственное разрешение становится существенно выше, чем  $\lambda/2$ . В данной работе эти свойства применены для наноструктурирования твердых материалов и биологических клеток [1-4].

#### Результаты и обсуждение

Апробирована методика наноструктурирования при абляции поверхности полимера фемтосекундными импульсами, фокусируемыми оптически захваченными в жидкой среде диэлектрическими микросферами из полистирола или кварцевого стекла. Оптический захват структурирования поверхности производилось одним и тем же пучком излучения фемтосекундного лазера с частотой повторения импульсов 80 МГц с энергией в диапазоне 0.1-1 нДж. Показано, что эффект фокусировки излучения в ближнем поле диэлектрической микросферы увеличивает скорость абляции (определяемую как скорость роста глубины абляционных кратеров со временем) и уменьшает поперечные размеры образующихся кратеров. Минимальные поперечные размеры абляционных кратеров (полная ширина на полувысоте) при использовании микросфер составляли около 130 нм или  $\lambda/6$  длины волны (рисунок 1), в то время как при абляции полимера лазерным пучком, сфокусированным микроскопическим объективом с близкой к предельной числовой апертурой (1,4), минимальные поперечные размеры составляли 220 нм. Таким образом, продемонстрировано, что использование ближнепольных зондов типа диэлектрических микросфер позволяет

получить выигрыш в разрешении по сравнению с обычными микроскопическими объективами.



Рисунок 1 - Изображение кратера на поверхности полимера, образованного при абляции фемтосекундными импульсами в ближнем поле полистироловой микросферы диаметром 1 мкм (атомно-силовая микроскопия) и поперечное сечение его профиля

Перемещение микросфер, захваченных оптической ловушкой, вдоль поверхности материала позволяет записывать структуры произвольной одно- и двумерной геометрии с субдиффракционным разрешением (рисунок 2).



 линейная борозда, 2 – поперечное сечение борозды, 3 – надпись ICP, 4 – гексагональный массив кратеров. (d) - Кольцевая структура, созданная на поверхности полимера при непрерывном перемещении оптически захваченного полистирольного микрозонда диаметром 1,15 мкм. (a)-(c) – последовательные изображения с видеокамеры её записи

Рисунок 2 - Примеры 2D-структур, созданных на поверхности полимера

Обнаружено, что при абляции полимера лазерным пучком, сфокусированным диэлектрической микросферой, пространственное разрешение, определяемое как ширина абляционных кратеров на полувысоте немонотонно зависит от диаметра микролинзы. Наилучшее разрешение (130 нм) наблюдалось для микролинз диаметром 1 мкм (рисунок 3).



Рисунок 3 - Поперечный размер (полная ширина на полувысоте) кратеров, образующихся при абляции полимера в ближнем поле диэлектрической микросферы для различных диаметров микросфер

Было апробировано использование описанной выше методики для структурирования биологических образцов – фиксированных эритроцитов крови человека. Показано, что на поверхности эритроцитов лазерной абляцией можно создавать структуры с поперечными размерами до 170 нм. Таким образом, продемонстрирована применимость развиваемой методики для структурирования образцов, имеющих неровную поверхность.

Теоретически экспериментально вопрос И исследован 0 точности позиционирования микросферы в оптической ловушке при микроструктурировании. Проведен теоретический анализ сил, действующих на микрочастицы в оптической ловушке, образованных сфокусированными фемтосекундными лазерными импульсами с частотой повторения в мегагерцовом диапазоне. Было показано, эта ловушка эквивалентна ловушке, образованной непрерывным излучением такой же средней мощности. Был развит экспериментальный метод измерения амплитуды смещения оптически захваченной частицы при Броуновском движении и показано его близкое соответствие расчетам для непрерывного излучения (рисунок 4).



Оптическая ловушка сформирована фемтосекундными лазерными импульсами с частотой повторения 80 МГц, сфокусированными объективом 0.7NA. (1) – экспериментальные измерения, (2) – расчет для непрерывного излучения

Рисунок 4 - Зависимость среднего отклонения от положения равновесия для оптически захваченной вблизи поверхности образца 1,15-мкм кварцевой микросферы в оптической ловушке от мощности излучения

Было показано в рабочем диапазоне мощностей захвата, что средняя амплитуда отклонения может быть доведена до 10-20 нм, что на порядок меньше характерных размеров зоны ближнего поля вблизи микросферы (рисунок 5).



 а) вблизи полистирольной микросферы диаметром 2 мкм для длины волны 780 нм;
 б) зависимость поперечного размера перетяжки ближнего поля вблизи микросферы от диаметра микросферы в вдоль и поперек поляризации падающего излучения

Рисунок 5 - Интенсивность электромагнитного поля

Проведено использование оптически захваченных ближнепольных зондовмикролинз из кварцевого стекла и диоксида титана для структурирования поверхности боросиликатного стекла фемтосекундными лазерными импульсами с энергий в диапазоне  $10^{1}$ - $10^{2}$  нДж. При этом, при энергии импульса, превышающей порог повреждения стекла, происходил лазерный свеллинг за счет неоднородного нагрева материала и образование выпуклостей, а при дальнейшем увеличении энергии импульса – лазерная абляция и формирование углублений (кратеров). Минимальные поперечные размеры образованных таким образом структур составляли около 90 нм или  $\lambda/8$  длины волны излучения (рисунок 6), что более чем в два раза менее предельных поперечных размеров структур, полученных при фокусировке фемтосекундных импульсов микроскопическим объективом с близкой к предельной числовой апертурой (220 нм).



а) структура, образованная при свеллинге стекла в ближнем поле микросферы из диоксида титана диаметром 0,9 мкм единичным фемтосекундным импульсом энергией 57 нДж. Поперечный размер на полувысоте составляет 90 нм;
 б) зависимость поперечных размеров структур, образованных при свеллинге от энергии импульса

Рисунок 6 - Минимальные поперечные размеры структур

Проведены распределения электромагнитного вблизи расчеты поля диэлектрических микросфер, освещаемых сфокусированным излучением лазера. Было выявлено два характерных режима фокусировки излучения в ближнем поле микролинзы в зависимости от показателя преломления материала микросферы. При относительно малых показателях преломления (1,45-1,6 для полистирола и кварцевого стекла) максимальное усиление интенсивности излучения в зоне ближнего поля за шариком наблюдалось при сходящемся падающем пучке составляло 3-5 раз. Поперечные размеры зоны ближнего поля за микросферой были пропорциональны длине волны, мало зависели от диаметра сферы и угла сходимости падающего на неё лазерного пучка и для длины волны 800 нм составляли 500 на 300 нм на полувысоте (рисунок 5). Слабая зависимость поперечных размеров зоны ближнего поля противоречит наблюдаемой экспериментально зависимости размеров поперечных структур, образующихся при абляции полимера в ближнем поле микросферы от её диаметра (рисунок 3). Возможное объяснение состоит в учете влияния волн, отраженных от поверхности материала. Известно, что в зазоре между микрошариком и плоской поверхностью наблюдается картина интерференции, сходная с эффектом колец Ньютона [5]. Для микросфер из материала с большим значением показателя преломления (диоксид титана с n=2,52 на 800 нм) было обнаружено значительное взаимодействие между падающим пучком и собственными резонансными модами в микросфере (модами «шепчущей галереи»), в результате процесс фокусировки зависел от соотношения между диаметром сферы и длиной волны (рисунок 7). Наибольшее значение усиления поля вблизи шарика и наименьшие размеры области ближнего поля вблизи частицы наблюдались при совпадении длины волны падающего излучения с резонансной длиной волны для микросфер и составляли для шариков диаметром 1 мкм: усиление интенсивности – 16 раз, размер области ближнего поля – 200 на 140 нм. Этот результат указывает на перспективность применения микрозондов из диоксида титана для структурирования поверхности с высоким пространственным разрешением при решении проблемы устойчивого оптического захвата зондов и подборе резонансной длины волны.



а) в резонансном (длина волны 780 нм) и нерезонансном (в центре, длина волны 840 нм) случаях; б) величина усиления интенсивности (сплошная линия) и поперечный размер перетяжки ближнего поля (точечная линия) для микросферы из диоксида титана диаметром 1 мкм в зависимости от длины волны в спектральном диапазоне титан-сапфирового лазера. Видны резонансы на 780 и 885 нм

a)

Рисунок 7 - Интенсивность электромагнитного поля вблизи микросферы из диоксида титана диаметром 1 мкм, освещаемой лазерным пучком

Показано, что при облучении плазмонных ядро/оболочка (SiO<sub>2</sub> с оболочкой Au) микрочастиц и микрочастиц SiO<sub>2</sub> с частичной золотой оболочкой единичными фемтосекундными лазерными импульсами можно осуществлять структурирование поверхности материала (боросиликатное стекло) с субдлинноволновым пространственным разрешением: минимальные поперечные размеры полученных таким образом структур составляли 110 нм или менее  $\lambda/7$  длины волны (рисунок 8). Показано, что наличие золотой оболочки уменьшает порог структурирования стекла, поперечные размеры образующихся структур и отношение их ширины к глубине в сравнении с частицами SiO<sub>2</sub> без золотой оболочки. На основе теоретического анализа взаимодействия излучения с ядро/оболочка микрочастицей процессов И экспериментальных измерений лазерной кавитации вблизи микрочастиц выявлен вклад термомеханических явлений таких как появление ударных волн и кавитация в окружающей микрочастицу среде, возникающих при импульсном разогреве металлической оболочки в явление структурирования материала.



Рисунок 8 - А: ACM изображение кратера на поверхности стекла, образованного при облучении Au/SiO2 оболочка/ядро микрочастицы единичным фемтосекундным лазерным импульсом с плотностью энергии 1 Дж/см2; Б: вероятность структурирования стекла в зависимости от плотности энергии импульса для Au/SiO2 оболочка/ядро микрочастиц (синие кружки) и ядер SiO2 (красные квадраты). Порог структурирования составлял 0,7 и 2,95 Дж/см2 соответственно

Методами фемтосекундной лазерной спектроскопии накачка-зондирование исследована динамика разогрева и релаксации энергии при поглощении излучения фемтосекундного лазерного импульса в металлической оболочке Au/SiO2 частицы ядро/оболочка в водной среде. Обнаружено явление образования слоя перегретого пара вблизи поверхности Au частиц при больших плотностях энергии возбуждения, выявлены характерные времена его формирования, дана оценка температуры золотого слоя, соответствующего порогу образования парового слоя.

Проведен расчет распределения электромагнитного поля вблизи композитной металл-диэлектрической микрочастицы, представляющей собой диэлектрическую микросферу с наночастицами золота на поверхности, освещаемой плоской

монохроматичной электромагнитной волной с длиной 800 нм при разной поверхностной концентрации золотых наночастиц (рисунок 9). Расчет позволил выявить основные черты распределения электромагнитного поля вблизи подобной микрочастицы. При малых концентрациях наночастиц 0%, 35% и 50% общий профиль распределения поля был примерно одним и тем же и соответствовал случаю непокрытой диэлектрической микросферы. Для концентрации наночастиц равной 100% (идеальная core-shell частица) картина распределения поля была существенно другой. Для такой микрочастицы имелась также зона усиленного поля за частицей, однако её локализация была существенно выше (десятки нанометров), чем в случае меньших концентраций наночастиц Au, где размер этой зоны составлял 200-400 нм, а величина усиления была относительно небольшой. Для переходного случая концентраций 35 и 50% имеются области вблизи границы композитной частицы с очень большими значениями усиления поля (до 20 раз). Размеры этих областей по порядку величины близки к диаметру наночастиц золота (20 нм). Как правило, области сильного локального усиления поля расположены в зазоре между отдельными наночастицами Аи. В целом результаты расчета показывают целесообразность использования частично покрытых золотом композитных металл-диэлектрических микрочастиц для получения сильных локальных усилений поля с целью использования для наноструктурирования поверхности материалов.



(a) – концентрация 0%, (b) – 35%, (c) – 50%, (d) – 100%. Цветовая шкала соответствует величине напряженности электрического поля, за 1 взята амплитуда падающей волны. Падающая волна поляризована в плоскости изображения

Рисунок 9 - Распределение электромагнитного поля вблизи кварцевой микросферы, покрытой металлическими наночастицами методом FDTD в зависимости от концентрации наночастиц

Таким образом развита методика структурирования поверхности материалов фемтосекундными лазерными импульсами, фокусируемыми оптически захваченными сферическими Апробировано микрозондами. применение методики для микроструктурирования синтетических полимеров, биологических образцов (фиксированных высушенных эритроцитов), боросиликатного стекла. Продемонстрирована возможность создания на поверхности материалов двумерной структуры контролируемой геометрии с пространственным разрешением до 90 нм. плазмонных Показана принципиальная возможность использования металлдиэлектрических микрозондов для наноструктурирования поверхности с субдиффракционным Проведены пространственным разрешением. расчеты распределения интенсивности электромагнитного поля вблизи диэлектрических и металл- диэлектрических микросфер, подтверждающие результаты эксперимента.

Работа выполнена по госзаданию 0082-2018-0005, код ЦИТИС: АААА - А18 – 118020690203.

### Список использованных источников

1. Shakhov A, Astafiev A, Nadtochenko V. Microparticle manipulation using femtosecond photonic nanojet-assisted laser cavitation. //Optics letters. -2018, V.15; 43(8). P.1858-61.

2. Osychenko, A. A.; Tochilo, U. A.; Astafiev, A. A.; Zalessky, A. D.; Shakhov, A. M.; Krivokharchenko, A. S.; Nadtochenko, V. A., Determining the Range of Noninvasive Near-Infrared Femtosecond Laser Pulses for Mammalian Oocyte Nanosurgery. // *Sovremennye Tehnologii V Medicine* - 2017, V. 9 (1). P. 21-26.

3. Shakhov, A. M.; Astafiev, A. A.; Plutenko, D. O.; Sarkisov, O. M.; Shushin, A. I.; Nadtochenko, V. A., Femtosecond Optical Trap-Assisted Nanopatterning through Microspheres by a Single Ti:Sapphire Oscillator. //*Journal of Physical Chemistry C -* 2015, V.119 (22), P.12562-12571.

4. Shakhov, A.; Astafiev, A.; Gulin, A.; Nadtochenko, V., Femtosecond Nanostructuring of Glass with Optically Trapped Microspheres and Chemical Etching. //Acs Applied Materials & Interfaces -2015, V.7 (49).P. 27467-27472.

5. B.S. Luk'yanchuk et al. *Optical resonance and near-field effects in dry laser cleaning* in Laser Cleaning, World Scientific, pp. 103-178.

## РОЛЬ ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ В ИССЛЕДОВАНИИ ВОЛНОВЫХ И ПЛАЗМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В УПРУГИХ СРЕДАХ

И.Н. Абросимов<sup>1</sup>, Ф.Н. Бузылев<sup>1</sup>, С.Н. Щербакова<sup>1</sup>, Н.И. Абросимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет», проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУ «Научно-исследовательский центр космической гидрометеорологии «Планета», Большой Предтеченский пер., д.7, 123242, Москва, Россия

Оптоэлектроника - это научно-техническая область, изучающая различные волновые и плазменные процессы в материальных средах с различными фазовыми состояниями. Развитие оптоэлектроники происходило на основе достижений естествознания в различных областях науки и техники.

Одновременно сама оптоэлектроника внесла значительный вклад в изучение окружающей среды. В данной работе рассмотрены научные задачи, решенные с помощью оптоэлектроники и показан вклад мировых ученых в их изучение. К таким задачам относятся: создание корпускулярно-волновой теории электромагнитных колебаний; законы теплового излучения, определение параметров элементарных частиц; исследование строения вещества. Показаны возможности оптоэлектроники для изучения земной поверхности, волновых и плазменных явлений в упругих средах. Рассмотрено взаимодействие оптического излучения с другими физическими воздействиями с целью создания элементов активной оптики и информационных устройств.

Экспериментальная база оптоэлектроники постоянно использует передовые технические достижения и применяет их при исследовании физических явлений. Одним из информативных методов оптоэлектроники является спектральный анализ. Информационные характеристики свойств объектов исследования заключены в параметрах линейчатых, полосовых и непрерывных спектров излучения.

При изучении природных и технических явлений должно соблюдаться единство теоретических и экспериментальных результатов. В то же время экспериментальные и теоретические результаты объектов исследований не всегда согласуются. Это вызывает противоречия в изучении физических явлений и создает малые или длительные паузы застоя в развитии естествознания. Такая ситуация имела место с электромагнитными волнами, природу которых объясняли по-разному. На начальном этапе их изучения решающую роль имела корпускулярная теория электромагнитного излучения, теоретически ошибочно базирующаяся на существовании продольной поляризации электромагнитных колебаний. Затем теоретическая электродинамика Максвелла и исследования ведущих оптиков того времени привели к полной победе волновой теории. Волновая теория позволила решить многие проблемы естествознания, но оказалась не всесильна, в том числе в понимании законов теплового излучения. После длительного научного кризиса теория электромагнитного излучения

возвращается к квантовому подходу, результатом которого является появление новых технических направлений, в том числе квантовой оптоэлектроники.

Представляет интерес хронологическая последовательность изучения природы электромагнитных колебаний и оценка участия в этом процессе оптоэлектроники. Начальный момент рождения оптоэлектроники назвать затруднительно из-за ее многоцелевого использования. Одним из первых физических опытов было использование электрических разрядов, которые являются постоянным объектом изучения оптоэлектроники. Электрический разряд применяется в вакууме и атмосфере, при низких и высоких давлениях. С помощью электрического разряда произошло открытие рентгеновского излучения, природа которого была автору непонятна, и он назвал его Х-лучами. Одним из первых опытов по применению электрического разряда является синтез воды из кислорода и водорода, проведенный Г. Кавендишем 240 лет назад.

Изучение строения воды и других веществ является фундаментальной задачей науки. "Капельная модель" строения атома была предложена Дж. Томпсоном и позже заменена моделью Резерфорда. Более совершенная модель атома была создана Бором, который сформулировал для нее три постулата. В указанных моделях строения атомов важная роль отводилась микрочастицам, о возможном существовании которых впервые упомянул Б. Франклин еще в 1749 году. Но природа этих частиц была неизвестна, и важная роль в их изучении принадлежит М. Фарадею, Дж. Дж. Томпсону и Р. Милликену.

B была измерена величина опытах Фарадея электрического заряда, переносимого при электролизе веществами с различными валентностями. Томпсон определил величину удельного заряда электрона, используя электронно-лучевую трубку. Милликен продолжил работы Томпсона, используя для исследования параметров электрона электронные и оптические приборы. С их помощью было проведено исследование электрически заряженных микрочастиц (аэрозолей) в электрическом и гравитационном полях. Электризация микрочастиц осуществлялась с помощью трибоэлектрического эффекта и рентгеновского излучения. Милликену удалость определить минимальную кратность изменения электрического заряда и значение элементарного заряда электрона, равного е. Изучение параметров микрочастиц являлось важным вкладом в развитие науки и способствовало созданию периодической системы Менделеева. Работы по исследованию свойств микрочастиц продолжались другими учеными. В 1940 году Вольфганг Паули, автор принципа запрета, показал, что частицы с целочисленным спином подчиняются квантовой статистике Бозе-Эйнштейна, а с полуцелым спином-статистике Ферми-Дирака.

В настоящее время оптоэлектроника способна решать различные научнотехнические задачи. С ее помощью можно исследовать волновые и плазменные процессы в различных упругих средах, изучать физические явления в атмосфере, гидросфере, литосфере и космосе. Возможности оптоэлектроники используются для зондирования земной поверхности. На рисунке 1 изображена фотография местности, регистрируемая со спутника.





На снимке имеются затемненные участки водной поверхности, которые возникают в результате воздействия солнечной радиации, приводящей к появлению «слепых» участков. Возможность улучшения качества изображения может быть реализована применением поляризационных и волновых методов модуляции оптического излучения.

Модуляционные методы применяются для управления излучением и оснащения параметров информационными свойствами. Модуляция может изменять его амплитудные, фазовые, частотные поляризационные параметры и пространственное распределение оптического излучения. Большое значение имеют активные преобразования волнового фронта, которые используются для создания систем активной оптики и оптической обработки информации. В качестве преобразователей фронта применяются пьезоэлектрические, волнового механические, электрооптические, магнитооптические, акустооптические и другие устройства. Эффективность управления излучением удобно оценивать с помощью принципа суперпозиции элементов симметрии. Упругие среды имеют семь кристаллографических групп симметрии, а физические воздействия характеризуются значениями предельных групп симметрии. Согласование физических воздействий с параметрами упругой среды позволяет улучшить параметры модуляций и уменьшить уровень искажений модулируемых сигналов [1]. Снижение симметрии приводит к пространственно-временных искажений параметров увеличению оптического излучения. В механических и пьезоэлектрических элементах искажения являются следствием биений, паразитных деформаций, вибраций и упругих напряжений. Примеры указанных искажений показаны на пьезоэлементах для поступательного и

углового перемещений. На рисунке 2-а приведен пьезоэлектрический привод типа «гусеница» для дискретного линейного перемещения.



 а) – пьезоэлемент для поступательного линейного перемещения; б) – пьезоэлемент для углового сканирования оптического излучения

#### Рисунок 2 – Пьезоэлементы

Этот привод содержит три пьезоэлемента, которые обеспечивают его дискретное поступательное перемещение. Но на поступательное перемещение вдоль осевого направления накладывается поперечное перемещение, приводящее к искажениям волнового фронта нулевого порядка.

На рисунке 2-б приведен пьезоэлемент, осуществляющий угловое сканирование оптического излучения. Угловое сканирование света является преобразованием волнового фронта первого порядка и используется в оптических дефлекторах. Недостатком указанного пьезоэлектрического устройства является появление эллиптических искажений оптического излучения при больших углах сканирования.

К недостаткам механических и пьезоэлектрических элементов можно отнести ограниченное быстродействие. Менее инерционными являются устройства, управляемые магнитными, электрическими и акустическими сигналами.

Воздействие указанных сигналов приводит к изменению состояния оптической индикатрисы, представляющей собой трехмерное распределение показателей преломления. Физические воздействия характеризуются своими элементами симметрии: для акустических колебаний  $\infty$ /mm, электрического поля  $\infty$ m, магнитного поля  $\infty$ /m. Симметрия механических и пьезоэлектрических элементов определяется характером движения.

Пример модуляции оптических излучений с помощью акустических колебаний в коаксиальном цилиндре приведен на рисунке 3. На рисунке 3-а изображено распределение акустических колебаний на одной из цилиндрических мод. Структура поверхности коаксиального отверстия характеризуется остаточными упругими напряжениями, которые возникли в результате механической обработки. Акустические колебания значительной интенсивности могут уменьшить остаточные напряжения и повысить качество цилиндрического изделия [2]. На рисунке 3-б приведены осциллограммы модулирующего импульсного воздействия и переходного процесса модулированного оптического сигнала. Параметры модулированного сигнала

позволяют оценить добротность колебательного процесса на резонансной частоте для изображенного типа колебаний.



a) – пространственное распределение акустических колебаний; б) – осциллограммы модулирующего сигнала и модулированного оптического излучения

Рисунок 3 – Пространственные и временные характеристики коаксиального модулятора

Роль оптоэлектроники в изучении волновых и плазменных процессов на современном этапе постоянно возрастает. Ее возможности используются для изучения уже известных и новых физических явлений. Одним из таких явлений является сонолюминесценция, которая была впервые обнаружена в 1934 году.

Сонолюминесценция представляет собой свечение газов, растворенных в жидкостях при воздействии ультразвуковых или гидродинамических колебаний. В жидких средах в равновесном состоянии содержится растворенный воздух или другие газы, концентрации которых составляют доли процентов. Частицы растворенного воздуха имеют субмикронные размеры, что делает их незаметными для оптического излучения, но воздействие акустических колебаний переводит их в неравновесное состояние, которое сопровождается ростом температуры, а также возникновением ионизации и свечения осциллирующих газовых частиц. Физический механизм сонолюминесценции объясняют с помощью термодинамической и электрической теориями свечения. Параметры сонолюминесценции характеризуются фотометрическими и переходными характеристиками [3]. Процесс возникновения сонолюминесценции имеет некоторое сходство с характеристиками электрического разряда в ионных приборах. Процесс появления электрического тока в ионных приборах подразделяется на стадию задержки, которая переходит в стадию нарастания. Сонолюминесценции свойственны похожие переходные процессы. Но принципы действия указанных приборов различаются. Сонолюминесценция влияет на активность физико-химических процессов в жидких средах, может использоваться для экспертизы воды, в природоохранной сфере, для повышения эффективности источников тока, катализе физико-химических реакций. Ультразвуковые явления жидкостей могут представлять интерес для квантовых приборов.

### Список использованных источников

1. И.Н. Абросимов, В.В. Кузнецов, Е.Г. Точинский. Применение производящих функций при исследовании упругих напряжений и деформаций/ХХІХ Уральская конференция «Физические методы неразрушающего контроля». Доклад на НТК «Янусовские чтения». Методы исследования материалов. Г. Екатеринбург. Ноябрь, 2016.

2. И.Н. Абросимов, В.В. Кузнецов, Е.Г. Точинский. /Анализ параметров электромагнитного излучения, модулированного сигнала с периодическими и цилиндрическими пространственными распределениями//Труды международной научно-технической конференции «Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике», Москва, 2017. Московский Технологический Университет (МИРЭА, МГУПИ, МИТХТ).

3. И.Н. Абросимов, В.В. Кузнецов, Осинцев О.Н, Н.И. Абросимов./ «Оценка эффективности применения ультразвука в природоохранных, энергосберегающих и промышленных (производственных) технологиях»//12-я Всероссийская научная конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий (лазерные технологии, источники тока и материалы)» Сентябрь 2017. Туапсе, 236-246 с.

## МЕТОД РАСПОЗНАВАНИЯ ОБЪЕКТА ПО СПЕКТРАЛЬНО-ТЕМПЕРАТУРНЫМ СИГНАТУРАМ

Н.В. Прудников<sup>1</sup>, В.Н. Бодров<sup>2</sup>, В.А. Грудинин<sup>1</sup>, Е.А. Леонова<sup>1</sup>, Б.Ю. Паршиков<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия
 <sup>2</sup>ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ», Московский энергетический институт, ул. Красноказарменная, д. 14, 111250, Москва, Россия
 <sup>3</sup>ЗАО «Московский научно-исследовательский телевизионный институт», ул. Гольяновская, 7а, стр.1, 105094, Москва, Россия

В основе метода лежит использование присущего любому объекту параметра – температуры, а также закона излучения Планка, связывающего температуру объекта и спектральную плотность потока фотонов, излучаемых с его поверхности [1-4]. Спектральная плотность потока фотонов зависит от температуры объекта, а также его спектрального коэффициента излучения  $\varepsilon(\lambda)$ , характерного для данного объекта. Зная температуру объекта, а также имея базу данных  $\varepsilon(\lambda)$  для различных материалов при данной температуре, можно по излучению от объекта определить материал, из которого он сделан. В данном случае характерные спектральные признаки – спектральные сигнатуры – объекта содержатся в зависимости от спектрального коэффициента излучения. Однако, помимо технической сложности реализации базы данных  $\varepsilon(\lambda)$  различных материалов, основная задача состоит в определении температуры неизвестного объекта. Решение этой задачи основывается на анализе физической сущности величин спектральной плотности потока и спектрального коэффициента излучения реальных тел, а также использовании, наряду с классическими методами бесконтактной пирометрии, математических методов численного моделирования и корреляционных методов.

Из анализа физического смысла уравнения

$$\mathsf{F}(I,T) = \mathbf{e}(I)' \frac{2\mathbf{p}c}{I^4} \frac{1}{\exp(ch/IkT) - 1} = \mathbf{e}(I)' \mathsf{F}^o(I,T), \qquad (1)$$

следует, что спектр теплового излучения реального тела отличается от спектра излучения абсолютно черного тела (АЧТ) при той же температуре наличием функции  $\varepsilon(\lambda)$ . Так как данных о распознаваемом объекте нет, то для определения температуры и получения спектрального коэффициента излучения, содержащего характерные признаки (сигнатуры) объекта, следует подобрать моделирующую функцию  $f(\lambda)=\varepsilon(\lambda)$ , а затем восстановить экспериментальный спектр  $\Phi(\lambda)$  до изотермы Планка  $\Phi^{O}(\lambda)$  и определять температуру методами классической пирометрии. После определения температуры и, зная распределение Планка для АЧТ при заданной температуре, используя (1) получаем информацию о  $\varepsilon(\lambda)$  для дальнейшего сравнения полученной зависимости с базой данных о спектральном коэффициенте излучения различных материалов при данной температуре. Алгоритм метода распознавания объекта по спектрально-температурным сигнатурам можно условно разбить на 4 части (рисунок 1).



Рисунок 1 – Алгоритм метода распознавания объекта

Каждая спектральная составляющая (компонента спектра) теплового излучения несет информацию о температуре и спектральном коэффициенте излучения пирометрируемой поверхности. Поэтому увеличение числа спектральных составляющих, вовлекаемых в процесс измерения, увеличивает объем получаемой информации о спектре излучения, что способствует повышению степени достоверности измеренного значения температуры.

Постоянно растущие требования к точности определения температуры в условиях недостаточной информации о случайных и систематических составляющих погрешности измерений могут быть удовлетворены не только за счет создания новых прецизионных измерителей, но и за счет использования более совершенных и эффективных методов обработки результатов измерений. При больших массивах спектральной информации, собираемой при помощи многоэлементных (мегапиксельных) матричных фотоприемников, привлечение методов математической статистики и теории вероятности для обработки результатов становится настоятельно необходимым.

Преимуществом спектрального метода является возможность определения температуры бесконтактным методом без априорных знаний об объекте. Несмотря на успехи современной пирометрии и широкое применение пирометров как в научных исследованиях, так и в промышленности, основная проблема неконтактных методов измерения температуры остается нерешенной. Это проблема связана с отсутствием во

многих случаях достоверной информации о коэффициенте излучения пирометрируемой поверхности. В результате чего, в процессе измерений температуры появляются неконтролируемые методические ошибки, которые могут достигать значительных величин.

Подход к определению температуры по спектру собственного излучения нагретого тела позволяет частично решить эту проблему путем использования метода спектральных отношений и статистической обработки результатов. Этот подход позволяет проводить измерения температуры при неизвестной ИС поверхности и дает в ряде случаев неплохие результаты.

Спектральный метод в процессе измерения температуры позволяет одновременно определять и форму спектральной зависимости  $\varepsilon(\lambda)$  пирометрируемой поверхности.

В [4] продемонстрирована возможность определения температуры по спектру собственного излучения при первоначально неизвестных значениях коэффициента излучения в случае, когда форма спектральной зависимости коэффициента излучения пирометрируемой поверхности близка к линейной. Аналогичный подход может быть распространен на случаи, когда спектральная зависимость коэффициента излучения близка к параболической или экспоненциальной. Дальнейшее развитие разрабатываемого подхода и повышение достоверности получаемых результатов возможно на пути разбиения рабочей области спектра на несколько участков с монотонными спектральными характеристиками.

Анализ одномерного сигнала – спектра собственного теплового излучения объекта – выгодно отличает данный метод от пространственных методов распознавания, использующих при распознавании двумерные пространственные сигнатуры объектов. Помимо уменьшения времени, необходимого для анализа, существенно сокращается необходимый объём памяти для хранения базы данных сигнатур объектов.

Спектральный метод распознавания воздушных целей позволяет обойти одну из основных проблем традиционных методов пространственного распознавания – недостаточную информацию о цели, когда её размеры соизмеримы с размерами одного пикселя. В противоположность традиционным методам распознавания, в методе спектрально-температурных сигнатур повышение дальности распознавания достигается за счёт того, что достаточное количество информации о цели может содержаться в одном единственном пикселе, при этом дальность распознавания объектов определяется не пространственным разрешением объектива, а лишь его энергетическими параметрами.

Акустооптические устройства, предназначенные для многофункциональной обработки сигналов, или как их еще называют акустооптические процессоры (АОП), в настоящее время занимают важное место в классе устройств функциональной электроники. Такие достоинства АОП, как простота реализации важнейших интегральных преобразований (свертка, корреляция, преобразование Фурье),

возможность работы в реальном времени в пределах широкой полосы частот, делают их перспективными для многих применений [5].

Многофункциональность устройств акустооптического типа сочетается с их относительным структурным единообразием, когда переход от одного алгоритма к принципиально другому достигается лишь изменением параметров схемы. Примером может служить сочетание режима конвольвера и фазового демодулятора в одном и том же устройстве, сочетание режима спектроанализатора с частотным демодулятором и т. п.

Являясь составной частью класса когерентных оптических процессоров (КОП), АОП отличаются тем, что в качестве устройства ввода обрабатываемой информации в систему пространственной обработки в них используется акустооптический модулятор (AOM), действие которого основано на явлении дифракции света на акустической волне.

Обобщенная структурная схема КОП (рисунок 2) включает в себя источник когерентного света (ИКС), устройство ввода (УВ) входного электрического сигнала  $S_1(t)$  в оптическую систему (ОС) обработки, реализующую заданный алгоритм пространственной обработки, и фотоприемник (ФП), преобразующий оптическое излучение в выходной электрический сигнал  $S_2(t)$ .



Рисунок 2 – Обобщенная структурная схема КОП

Важнейшими интегральными преобразованиями, которые используются при обработке многомерных сигналов и которые эффективно реализуются в системах оптической обработки, является пространственная согласованная фильтрация и корреляция, формирование, модуляция и демодуляция сигналов и др. Элементом, выполняющим пространственное преобразование Фурье в КОП, служит линза, которая осуществляет такое преобразование.

Очевидно, что практическую ценность рассмотренные процессоры приобретают тогда, когда обработка сигналов может вестись в реальном времени. Возможность подобной обработки, качественные и количественные показатели ее эффективности определяются характеристиками устройства ввода анализируемой информации в КОП. Из всех устройств функциональной электроники потребностям современной техники обработки сигналов в настоящий момент в наибольшей мере отвечают АОМ, представляющий собой оптически прозрачный звукопровод с распространяющейся в нем акустической волной, возбуждаемой обрабатываемым сигналом [6].

Акустооптические методы обработки радиосигналов позволяют сравнительно просто осуществлять согласованную фильтрацию частотно-модулированных (ЧМ)

радиосигналов. Однако при этом существенны два ограничения: практическая невозможность обработки сигналов большой длительности (превышающих временную апертуру AOM) и неинвариантность к частоте несущего колебания. Оба указанных недостатка устраняются в акустооптическом демодуляторе ЧМ сигналов.

### Список использованных источников

1. Брамсон М.А., Инфракрасное излучение нагретых тел. - М.: Наука, 1996.

2. Снопко В.Н. Основы методов пирометрии по спектру теплового излучения. // Минск: Институт физики им. Б.И. Степанова, 1999.

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.

4. Бодров В.Н., Прудников Н.В., Грудинин В.А. Метод измерения пространственного распределения термодинамической температуры при активном воздействии на объекты с неизвестной излучательной способностью поверхности. Материалы 12-й Всероссийской конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий» (г.Туапсе, 2017 г.).

5. У.Т. Родес, Акустооптическая обработка сигналов. Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. Т.69, №1, 1981.

6. Бондаренко В.С., Зоренко В.П., Чкалова В.В. Акустооптические модуляторы света. М., 1988 г.

# ПРОБЛЕМЫ ОБРАБОТКИ БОЛЬШИХ МАССИВОВ ВИДЕОИНФОРМАЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ МНОГОСЕКТОРНОГО ОБЗОРА ПРОСТРАНСТВА

Н.В. Прудников, В.А. Грудинин, Е.А. Леонова, Т.В. Дуброва, Ю.Е. Стукало

ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Бурное развитие компьютерных технологий привело к тому, что цифровые системы стали внедряться в различные области человеческой деятельности. Это и обработка потоков данных в системах управления, и цифровая обработка сигналов (ЦОС), и системы сбора данных. Основой цифровой системы, как правило, является микропроцессор. Это может быть либо универсальный процессор, либо цифровой сигнальный процессор (ЦСП) (Digital Signal Processor - DSP). Очень часто в единой системе объединяются устройства с различными требованиями по производительности и параллелизму обработки данных. Если в процессе работы системы возникает необходимость в параллельных операциях с большой скоростью поступления данных, к примеру, многоканальная обработка сигнала в корреляторе навигационного или необходимость реализовать интерфейс микропроцессора приёмника, с периферией, то разработчик вынужден использовать устройства так называемой "предпроцессорной" обработки. Роль таких "предпроцессоров" могут выполнять специализированные интегральные микросхемы (Application Specific Integrated Circuit - ASIC) или устройства на жёсткой логике, как правило, реализуемые на ПЛИС (программируемые логические интегральные схемы), которые имеют высокие характеристики по скорости и способны параллельно обрабатывать несколько массивов (каналов) информации одновременно. Система в итоге "распадается" на две части – программную (даже программно-аппаратную), реализуемую на серийно выпускаемых микропроцессорах, и аппаратную, построенную на жёсткой логике (ASIC, ПЛИС). Обе части системы требуют различного подхода к проектированию и различного рода навыков: с одной стороны, программиста ЦСП, а с другой – специалиста в области цифровой схемотехники. Разработчика цифровых систем, в первую очередь, интересуют два аспекта: производительность элементной базы и наличие отладочных средств. Главное преимущество системы, построенной на микропроцессорах, в частности, на ЦСП – её гибкость, то есть возможность на этапе разработки и тестирования реализовывать различного рода алгоритмы без изменений аппаратной части системы. Кроме того, фирмы-производители микропроцессорной техники осуществляют мощную информационную поддержку своих продуктов.

Идея интеграции устройств различного назначения в единой системе привела к появлению микроконтроллеров. В отличие от его старшего брата микропроцессора, серийно выпускаемые микроконтроллеры обладают большим набором периферийных устройств. Это могут быть дополнительные блоки памяти, блоки интерфейсов различного назначения, встроенные аналого-цифровой преобразователь (АЦП) и цифровоаналоговый преобразователь (ЦАП), иначе говоря, вся необходимая и, что немаловажно, стандартная периферия, которая для микропроцессоров выполняется в виде внешних модулей. В микроконтроллере вся она или, по крайней мере, большая её часть, выполнена в одном кристалле. По своей гибкости такие системы не уступают системам, построенным на микропроцессорах, тем более, что сердцем всей системы является всё тот же микропроцессор.

Дальнейшим развитием идеи интеграции различных устройств в одной системе стало понятие "система на кристалле" SoC (system-on-chip). Идея SoC – объединить в одном кристалле как можно большее количество элементов цифровой системы. В итоге такие системы приобретут характеристики, присущие как микроконтроллерам, так и процессорам. Они становятся оптимизированными по размерам, потребляемой мощности, внутрисистемным задержкам распространения сигналов и команд и по электромагнитной совместимости внутри системы. Увеличение логической ёмкости ПЛИС привело к тому, что они становятся полноправными конкурентами при реализации SoC. В такой реализации система на кристалле получила аббревиатуру SoPC (System on a programmable chip). Эволюция развития программируемых интегральных схем своими этапами напоминает развитие процессорной техники. Так же, как и процессор, ПЛИС прошла в своём развитии этап создания языков высокого уровня для описания работы цифровых схем (VHDL, Verilog и т.п.), этап появления встраиваемых блоков памяти (Embedded Array Block) и, наконец, появление встроенных систем отладки цифровых схем (SignalTap в кристаллах Altera). Поэтому не удивительно, что идея создания систем на кристалле постепенно перешла в идею создания систем в программируемом кристалле ПЛИС [1].

Основная идея создания *SoPC* состоит в том, чтобы дать разработчику полный набор стандартных средств, имеющихся у ЦСП и микроконтроллеров, плюс дополнительный объём кристалла и необходимый сервис для реализации своих схемных решений. Таким образом, система приобрела не только программную гибкость, но и аппаратную, то есть теперь она не привязана к конкретной аппаратной архитектуре. Разработчик имеет широкие возможности для изменения не только программного обеспечения, но и большинства аппаратных блоков системы, включая микропроцессор.

В случае с панорамной оптико-электронной системой (ПОЭС) временные требования ограничены временем реакции системы и должны составлять 30 миллисекунд [2]. Это время непосредственным образом связано с кадровой частотой работы фоточувствительных сенсоров. Время экспозиции каждого кадра будет составлять 20 миллисекунд. За этот промежуток времени ПОЭС необходимо выполнить все требуемые операции над полученным изображением и передать результат обработки на выходное устройство [3].

Например, для обеспечения сопровождения и определения угловых координат цели на изображении ПОЭС в реальном масштабе времени, количество операций,

указанное в таблице 1, требуется выполнять за время одного кадра, которое при кадровой частоте 30 Гц составляет 0,03 сек.

Разрешение исходного изображения,	Размер образца,	Количество
пикселей	пикселей	операций
640 по горизонтали, 480 по вертикали (1 канал ПОЭС)	50×50	$1,2.10^{9}$
3200 по горизонтали, 480 по вертикали (5 каналов ПОЭС)	50×50	6,8·10 <sup>9</sup>
3200 по горизонтали, 480 по вертикали (5 каналов ПОЭС)	100×100	$2,3 \cdot 10^{10}$
6400 по горизонтали, 480 по вертикали (10 каналов ПОЭС)	50×50	1,3·10 <sup>10</sup>
6400 по горизонтали, 480 по вертикали (10 каналов ПОЭС)	100×100	4,8·10 <sup>10</sup>
5000 по горизонтали, 1000 по вертикали (5 каналов ПОЭС высокого разрешения)	50×50	$2,3 \cdot 10^{10}$
10000 по горизонтали, 1000 по вертикали (10 каналов ПОЭС высокого разрешения)	100×100	$1,7.10^{11}$

Таблица. 1 – Количество операций, требуемых для обеспечения сопровождения и определения угловых координат цели

Возникает необходимость в применении алгоритма, обеспечивающего на порядки более высокое быстродействие, а значит требующего наименьшего количества операций.

Свертка двух функций функции – изображения f(m,n) и функции T(-m,-n) – можно представить как произведение Фурье образов функций *f* и *T*:

$$\sum_{m,n} f(m,n) T(m-u,n-v) = F^{-1}(F(f)F^*(T))$$
(1)

Алгоритмы быстрого двумерного Фурье преобразования в настоящее время получили большое распространение и имеют высокое быстродействие.

Количество операций, требуемое для выполнения кросс-корреляции с помощью произведения в частотной области, определяется соотношением [4]:

$$K = 12MN\log_2 M + 18MN\log_2 M \tag{2}$$

Оценка количества операций, требуемых для обработки панорамного изображения ПОЭС, представлена в таблице 2.

Как видно из таблицы 2, при использовании перемножения в частотной области количество операций, требуемое для обработки панорамного изображения, снижается на порядок.

Наиболее радикальным путем решения проблемы обработки больших массивов видеоинформации, характерного для систем многосекторного обзора пространства, является использование новейших ПЛИС. ПЛИС, уступая сигнальным процессорам в

энергопотреблении и стоимости, предоставляют разработчику несоизмеримо большие возможности за счет гибкой архитектуры, возможности распараллеливания и маршрутизации потоков данных. Если рассматривать микросхемы ПЛИС объемом в 2 млн логических ячеек, то в такое устройство можно ввести поток данных с суммарной пропускной способностью порядка 500-1000 Гбит/с, что зависит от числа выводов, которые будут для этого использованы (предельная частота обмена по обычным линиям ввода-вывода на сегодня не превышает 2 Гбит/с).

Таблица. 2 – Оценка количества операций, требуемых для обработки панорамного изображения ПОЭС

Разрешение исходного изображения,	Размер образца,	Количество
пикселей	пикселей	операций
640 по горизонтали, 480 по вертикали	50×50	8,5·10 <sup>7</sup>
(1 канал 1109С)		
3200 по горизонтали, 480 по вертикали	50×50	5,3·10 <sup>8</sup>
(5 каналов ПОЭС)		
3200 по горизонтали, 480 по вертикали	100×100	5,3·10 <sup>8</sup>
(5 каналов ПОЭС)		
6400 по горизонтали, 480 по вертикали	50×50	1,1·10 <sup>9</sup>
(10 каналов ПОЭС)		
6400 по горизонтали, 480 по вертикали	100×100	1,1·10 <sup>9</sup>
(10 каналов ПОЭС)		
5000 по горизонтали, 1000 по вертикали	50×50	1,8·10 <sup>9</sup>
(5 каналов ПОЭС высокого разрешения)		
10000 по горизонтали, 1000 по вертикали	100×100	3,9·10 <sup>9</sup>
(10 каналов ПОЭС высокого разрешения)		

Использование ПЛИС в качестве основного управляющего и вычислительного узла позволяет, в случае необходимости, перейти к применению программных процессорных ядер. Таким образом, возможна реализация мультипроцессорной системы на основе уже разработанного устройства. Данный подход может значительно сократить время обработки изображений и решить вопросы, связанные с синхронизацией сигналов от нескольких источников.

Включение архитектуру современных ПЛИС аппаратных блоков В сверхскоростных буферизированных перемножения, ШИН И даже целых микропроцессоров, и блоков DSP процессоров позволяет в едином кристалле (единой микросхеме) системы обработки реального создавать времени, намного превосходящие по производительности устройства, созданные на DSP платформе.

Максимальный интерес представляют современные методы и алгоритмы сегментации и сопровождения объектов интереса. Их можно разделить на четыре основные группы [5]:

- методы, основанные на яркостном признаке;
- методы, основанные на текстурном признаке;
- методы, основанные на признаке формы и контура;
- методы, основанные на признаке движения.

Задача сегментации видеоизображения является основополагающей для автоматического захвата движущихся целей [2, 6] и требует максимального количества вычислительных ресурсов. Связано это с тем, что на данном этапе анализируется полноформатное изображение высокого разрешения (минимум 1024х1024 пикселей), требующее большого объема памяти и математических операций над этим массивом. Наличие оператора для детектирования движущейся цели значительно сокращает время обработки.

#### Список использованных источников

1. Материалы Интернет-ресурса: www.altera.ru.

2. Н.В. Прудников, В.Б. Шлишевский. Панорамные оптико-электронные устройства кругового и секторного обзора. – «Вестник СГУГиТ», выпуск 1 (33), 2016.

3. 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.

4. Template matching using fast normalised cross correlation, Brieshle K., Hanebeck D. Lewis J.P. Fast normalised cross-correlation, Industrial light and magic.

5. Обухова Н.А. Сегментация объектов интереса на основе признака движения в видеокомпьютерных системах - «Инфокоммуникационные технологии», Т.5, № 1, 2007.

6. 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.

# ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР СПЕКТРАЛЬНО-СТАТИСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В.Н. Бодров<sup>1</sup>, Н.В. Прудников<sup>2</sup>

 <sup>1</sup> ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ», Московский энергетический институт ул. Красноказарменная, д. 14, 111250, Россия, г. Москва,
 <sup>2</sup> ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия

Метод определения температуры по спектру собственного излучения при неизвестной излучательной способности пирометрируемой поверхности, разработка которого ведется в «НИУ «МЭИ» и МЦАИ РАН, базируется на использовании матричных фотоприемников и методов статистической обработки больших массивов спектральных данных [1-3]. В основе разрабатываемого подхода лежит метод спектральных отношений, использующий приближение Вина, которое является традиционным для оптической пирометрии. Это приближение позволяет получить аналитические выражения, как для определения значений температуры, так и для расчета методической и инструментальной погрешностей используемого метода.

Традиционно принято считать, что область, где функцию Планка можно аппроксимировать функцией Вина, лежит в коротковолновой области оптического спектра, т. е. слева от максимума соответствующей изотермы Планка. Однако, при переходе к измерениям высоких и сверхвысоких температур в видимой области спектра (0.4 – 1.1 мкм) оптического излучения, а также при пирометрировании в дальней ИК области спектра (в окне прозрачности атмосферы 8 – 15 мкм) приближение Вина вносит заметные ошибки в результаты измерения температуры. Поэтому представляет интерес определить те расхождения в получаемых значениях температур, которые возникают при определении температуры в различных областях спектра оптического излучения при использовании уравнений Планка и Вина.

Для анализа и определения областей, в которых справедливо приближение Вина, воспользуемся, так называемой, универсальной функцией Планка, которая позволяет отобразить всю совокупность изотерм Планка в виде одной кривой, представленной на рисунке 1 [4]. Здесь в качестве функциональных координат используются величины:  $K_1\lambda T$  и  $K_2\Phi(\lambda, T)T^{-4}$ , где T – температура,  $\lambda$  – длина волны,  $\Phi(\lambda, T)$  – спектральная плотность фотонов;  $c_1, c_2$  – первая и вторая пирометрические константы, а  $K_1$  и  $K_2$  – коэффициенты, равные  $K_1$ =0.257 (1/c<sub>2</sub>);  $K_2$ = 2.4·10<sup>25</sup> ( $c_2^4/c_1$ ).

Универсальная функция Планка позволяет наглядно представить области, в которых значения функций Планка и Вина совпадают, близки или существенно различаются. Кроме того, она позволяет наглядно представить в каких окнах прозрачности атмосферы и при каких температурах можно воспользоваться приближением Вина, а при каких необходимо переходить к использованию уравнения Планка.

Из рисунка 1 видно, что значительная часть универсальной кривой Планка лежит в области, где использование приближения Вина при определении температуры, не обеспечивает требуемой точности. Это обстоятельство указывает на то, что при высоких значениях произведения  $\lambda T$ , т.е. в области высоких температур, необходимо переходить к использованию уравнения Планка.



Рисунок 1 - Рабочие области на универсальной функции Планка:

– видимый диапазон: λ = 0.5…1.1 мкм, T = 3000…10000 К;

– средний ИК:  $\lambda = 3...5$  мкм, T = 500...3000 К;

– дальний ИК:  $\lambda = 8 \dots 14$  мкм, T = 300  $\dots 1000$  К

Если приближение Вина позволяет получить аналитическое выражение для расчета температуры, то при использовании уравнения Планка аналитическое выражение для определения температуры по методу спектральных отношений не может быть получено.

В работе для определения температуры была введена и использована функция  $F(T, \Phi_1, \Phi_2)$ :

$$F(T, \Phi_1, \Phi_2) = \frac{\Phi_1(\lambda_1, T)}{\Phi_2(\lambda_2, T)} - \frac{\lambda_2^4 \left( exp\left(\frac{c_2}{\lambda_2 T}\right) - 1 \right)}{\lambda_1^4 \left( exp\left(\frac{c_2}{\lambda_1 T}\right) - 1 \right)} = 0, \tag{1}$$

которая представляет собой разность отношений спектральных плотностей фотонов  $\Phi_1 = \Phi_1(\lambda_1, T), \Phi_2 = \Phi_2(\lambda_2, T)$  измеренных при двух длинах волн  $\lambda_1, \lambda_2$  и отношений спектральных плотностей фотонов, излучаемых АЧТ, при тех же длинах волн.

Выражение (1) относится к нелинейным трансцендентным уравнениям, поэтому для нахождения его решения (корней уравнения) целесообразно использовать численные методы. При этом задача сводится к подбору температуры *T*, которая удовлетворяла бы этому уравнению. В работе был использован метод Ньютона, математическая формулировка которого имеет вид [5]:

$$T_{i+1} = T_i - \frac{F(T_i, \Phi_1, \Phi_2)}{\frac{dF(T, \Phi_1, \Phi_2)}{dT}\Big|_{T=T_i}}.$$
(2)

Здесь  $T_i$  – значение температуры, полученное при *i*-ой итерации, а  $T_{i+1}$  –при последующей текущей *i*+1 итерации. В качестве начального (нулевого приближения) использовалось значение температуры  $T_0$ , вычисленное по методу спектральных отношений с использованием приближения Вина. После подстановки (1) в (2) получаем выражение для расчета измеряемой температуры:

$$T_{i+1} = T_i - \frac{\left(\frac{\phi_1}{\phi_2} - \frac{\lambda_2^4 \left(exp\left(\frac{c_2}{\lambda_2 T_i}\right) - 1\right)}{\lambda_1^4 \left(exp\left(\frac{c_2}{\lambda_1 T_i}\right) - 1\right)}\right) \frac{T_i^2 \lambda_1^5}{c_2 \lambda_2^3} \left(exp\left(\frac{c_2}{\lambda_1 T_i}\right) - 1\right)^2}{\lambda_1 \exp\left(\frac{c_2}{\lambda_2 T_i}\right) \left(exp\left(\frac{c_2}{\lambda_1 T_i}\right) - 1\right) - \lambda_2 \exp\left(\frac{c_2}{\lambda_1 T_i}\right) \left(exp\left(\frac{c_2}{\lambda_2 T_i}\right) - 1\right)}$$
(3)

Отметим, что сходимость выражения (3) реализуется при  $\lambda_1 > \lambda_2 > 0$ .

Точность получаемых результатов зависит не только от точности расчетов температуры, но и от инструментальной погрешности измерений. Использование уравнения Планка приводит к следующим соотношениям для определения относительной инструментальной погрешности:

$$\left(\frac{\Delta T}{T}\right) \cong \sqrt{\sum_{j=1}^{2} \left(\frac{\frac{dF(T, \Phi_1, \Phi_2)}{d\Phi_j}}{\frac{dF(T, \Phi_1, \Phi_2)}{dT}} \cdot \frac{\Delta \Phi_j}{T}\right)^2} = A_P \cdot \sqrt{\left(\frac{\Delta \Phi_1}{\Phi_1}\right)^2 + \left(\frac{\Delta \Phi_2}{\Phi_2}\right)^2},\tag{4}$$

где  $\frac{\Delta \Phi_1}{\Phi_1}$  и  $\frac{\Delta \Phi_2}{\Phi_2}$  – относительные погрешности измерения спектральной плотности фотонов при длинах волн  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ , а величина  $A_P$  определяется выражением:

$$A_{P} = \frac{T\lambda_{1}\lambda_{2}\left(\exp\left(\frac{c_{2}}{\lambda_{2}T}\right) - 1\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{c_{2}}{\lambda_{1}T}\right) - 1\right)}{c_{2}\left(\lambda_{1}\exp\left(\frac{c_{2}}{\lambda_{2}T}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{c_{2}}{\lambda_{1}T}\right) - 1\right) - \lambda_{2}\exp\left(\frac{c_{2}}{\lambda_{1}T}\right) \cdot \left(\exp\left(\frac{c_{2}}{\lambda_{2}T}\right) - 1\right)\right)}.$$
 (5)

Отметим, что в тех случаях, когда  $exp(c_2/\lambda_i T) >>1$ , множитель  $A_P$  становится равным  $A_P = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \frac{T}{c_2}$ , т. е. в точности совпадает с аналогичным множителем в уравнении инструментальной погрешности, полученной в приближении Вина [6]. Это обстоятельство указывает на правильность полученного выражения (5).

При переходе в область высоких значений произведения  $\lambda_i T$ , необходимо использовать соотношение (5). Расчеты показывают, что в видимой области спектра (длины волн 0.4 – 1.1 мкм), при температурах выше 10000 К, отличие в значениях множителя  $A_P$ , получаемых с использованием уравнений Планка и Вина, будет составлять более 16%. В области 3 – 5 мкм при температурах выше 3000 К отличие будет превышать 30%, а в области 8 – 14 мкм при температурах выше 1000 К различие будет составлять более 23%.

Таким образом, показано, что спектрально - статистический метод спектральных отношений может быть использован для измерения не только средних, но и весьма высоких значений термодинамической температуры при неизвестных физико - химических и оптических характеристиках пирометрируемой поверхности. При этом для получения корректных результатов измерений необходимо переходить от приближения Вина к использованию уравнения Планка.

#### Список использованных источников

1. Бодров В.Н., Прудников Н.В. //Спектральный метод определения экстремально высоких значений термодинамической температуры при отсутствии информации об оптических и физико-химических характеристиках поверхности//. Российский химический журнал №3, том *LX*. 2016. - С. 80-86.

2. Бодров В.Н. // Спектр теплового излучения и температура // журнал "Теплофизика высоких температур", том 44, №4. 2010. - С623-629.

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. Брамсон М.А., Инфракрасное излучение нагретых тел. - М.: Наука, 1996, - С. 225.

5. Амосов А.А., Дубинский Ю.А., Копченова Н.В. Вычислительные методы для инженеров. М., Высшая школа, 1994, - С. 544.

6. Снопко В.Н. Основы методов пирометрии по спектру теплового излучения. Минск, Ин–т физики им. Б.И.Степанова НАН Беларуси, 1999, - С. 224.

# ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ РЕЗОНАНСНО-АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ СМЕШЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

### А.В. Куликов

ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия

Представлены материалы теоретических и экспериментальных исследований, демонстрирующие технологические возможности получения композиционных смесей с высокой степенью однородности структуры без приложения термомеханических нагрузок, характерных для существующих на промышленных объектах опасных технологий.

Актуальность новых подходов к технике и методам формирования однородной структуры смесей материалов (в том числе опасных в обращении) обусловлена высокими производственными издержками, которые генерируют существующие промышленные технологии смешения.

Современные промышленные технологии производства композиционных материалов основаны на различных механических методах смешения полимерных композиций и порошковых смесей различной дисперсности, которые условно можно разделить на три вида по признаку типа смешения:

- смешение материалов методом механического воздействия на смесь дискретных частиц (механический метод);

 методы взаимодействия между жидкой фазой и порошкообразными компонентами или волокнистыми полимерами (химический метод);

– методы гомогенизации смеси различных компонентов путем механических или вибрационных воздействий, при которых происходят процессы химического воздействия (растворения) активного компонента в жидкой фазе пластифицированного полимера (механохимический метод).

Такое деление методов смешения энергетических материалов позволяет более объективно оценить эффективность созданных на их основе технологических схем промышленного производства композиционных материалов по критериям качества и производительности.

Критерием качества готового продукта при любом методе смешения материалов является равномерность распределения компонентов в объеме смеси, т.е. степень ее однородности, которая определяется косвенно с использованием инструментальных способов оценки физико-механических характеристик пробных образцов. Единым критерием эффективности композиционных систем, получаемых существующими методами смешения материалов, может служить параметр, характеризующий уровень концентрации энергии в каждой единице объема готовой смеси. К настоящему времени технологии позволяют создавать композиционные материалы с энергетической плотностью от 3,0 до 23,0 кДж\см<sup>3</sup>.

Для всех методов смешения характерен фиксированный уровень производительности, который является величиной, не регулируемой из-за наличия ограничений, лимитируемых фактором опасности практически всех операций.

Практика эксплуатации на промышленных объектах технологических схем, созданных на основе таких методов смешения материалов, показывает, что присутствие в них постоянного фактора опасности является также и основным источником, генерирующим практически весь спектр технологических и производственных затрат.

Этот фактор обусловлен способностью смешиваемых материалов к быстрому термическому разложению, горению или взрыву в ходе переработки по заданным алгоритмам с использованием механического оборудования. Поэтому уже на этапе отработки режимов работы технологического оборудования, его производительность ограничивается допустимым уровнем безопасной загрузки и временем смешения, а для обеспечения проектного уровня безопасности формируется комплекс нормативных правил поведения персонала и создается сложная инженерная инфраструктура для защиты производственной зоны промышленного объекта. Принятый на практике вероятностный метод оценки уровня опасности позволяет лишь на основе информации о прошедших уже авариях установить верхний предел приемлемого профессионального риска в диапазоне от 10<sup>-3</sup> до 10<sup>-5</sup> 1/год, что свидетельствует о проектном уровне опасности промышленного объекта с вероятностью наступления 1-2 аварии в год. При этом, уровень опасности непосредственно самого технологического процесса устанавливается на описательном уровне типа «опасная операция» или «особо опасная операция», что является основанием для нормирования поведения персонала и разработки правил и методов его защиты от последствий будущих аварий, но не позволяет установить математические операторы для автоматизации процессов и их алгоритмизации.

Таким образом, принятые проектные подходы к технологиям производства композиционных материалов различного назначения создают условия для постепенного нарастания проектного уровня производственных затрат на следующих этапах эксплуатации. Такой подход естественным образом ведет к ограничению возможностей при проектировании технологии, оставляя ее уровень в диапазоне уже существующих технологий – аналогов, насыщая их дополнительными факторами опасности, так как требования к технологическому совершенству со стороны заказчика готового материала не предъявляются изначально. Более того, при таком подходе к проектированию созданные технологии производства, как важный источник конкурентных преимуществ и стратегически значимый элемент промышленного начинают физически и морально устаревать, объекта, так как становятся ограниченными в своем развитии уже на этапе освоения на промышленном предприятии.

Очевидно, дальнейшего (усовершенствования) что лля развития технологических схем производства композиционных материалов с высокой энергетической плотностью необходим обоснованный методологический подход их проектирования, соответствующий логике решаемой задачи – рациональной технологического процесса с целью исключения организации источников, генерирующих производственные затраты. Необходимость решения этой проблемы в современных условиях функционирования промышленных объектов, на которых размещены опасные технологии переработки материалов, обусловлена, в первую очередь, недопустимостью переноса в будущую деятельность промышленных объектов основных источников технологических опасностей, генерирующих рост производственных затрат.

Одним из перспективных направлений развития технологий производства композиционных материалов должна быть система управления процессами производства, основанная на автоматизированных алгоритмах контроля состояния и поведения компонентов в процессе их хранения, транспортировки, дозировании и смешения. Знание информации о тепловом состоянии каждого опасного компонента в конкретный момент времени позволяет управлять его поведением, а значит, появляется возможность исключения лимитирующих процесс стадий регулирования И производительности для создания композиционных систем с более высокой энергетической плотностью.

Необходимым элементом в такой системе управления производственным процессом должно быть технологическое оборудование с регулируемыми параметрами воздействия на опасные в обращении материалы.

Как показали результаты выполненных исследований [1-3], среди современных образцов такого оборудования наиболее полно отвечают требованиям безопасности и управляемости смесители, функционирующие на основе методов нелинейного волнового активационного резонансно-акустического воздействия (РАВ).

Учитывая, что метод РАВ для переработки композиционных материалов с высокой энергетической плотностью в отечественной практике переработки энергетических материалов не применялся, первоначально были проведены исследования по оценке влияния различных режимов ударно-волнового воздействия на молекулярно-структурные параметры полибутадиенового и полиизопренового каучуков. Для экспериментальных исследований был выбран лабораторный волновой смеситель, обеспечивающий воздействие на материалы в диапазоне частот от 50 до 70 Гц при интенсивности (в процентах от максимальной мощности резонансно-акустического воздействия) от 15 до 100% и силе (создаваемой ускорением колебательный анализ молекулярно-массовых характеристик образцов каучуков, обработанных по технологии РАВ в течение 3 часов при частоте от 58 до 65 Гц, показал отсутствие выраженных признаков их деструкции.

Второй этап исследований предусматривал выбор эффективных параметров резонансно-акустического воздействия (резонансная частота, перегрузка (ускорение), время воздействия) с учетом массы (от 100 до 350 гр.) модельного состава на основе каучуков и хлористого калия.

В ходе эксперимента регистрировались значения силы резонансноакустического воздействия в зависимости от задаваемой частоты и интенсивности с помощью встроенного акселерометра (рисунок 1).



Рисунок 1 – Зависимость перегрузки от резонансной частоты при загрузке смесителя модельными составами на основе каучуков и хлористого калия массой 100, 150, 250, 300 г

Проведенные исследования показали, что при постепенном увеличении частоты воздействия максимальные значения силы резонансно-акустического воздействия достигаются в очень узком диапазоне резонансных частот от 61,0 до 62,0 Гц при всех исследованных величинах загрузки смесителя. Видно, что при увеличении загрузки смесительной емкости рабочая резонансная частота сдвигается в область более низких частот и, наоборот, меньшая загрузка производит большие рабочие резонансные частоты. Как при низких значениях рабочих частот ≤61 Гц, так и при высоких ≥62 Гц происходит постепенное затухание колебаний по мере отдаления от резонансной частоты, и процесс перераспределения компонентов не происходит.

В ходе экспериментов подтверждена зависимость резонансной частоты и силы резонансно-акустического воздействия (перегрузка) от реологических характеристик перерабатываемой массы. Показано, что при переработке масс повышенной вязкости поглощается больше акустической энергии и требуется более высокая интенсивность воздействия для достижения такого же уровня силы акустического воздействия, как при переработке масс с более низкой вязкостью.

В процессе смешения на лабораторном волновом смесителе (рисунок 2), по мере дозирования порошкообразных компонентов в вязкоупругую полимерную композицию (а–б) наблюдается образование микрообъемов смеси в виде «драже» на поверхностном слое. По мере увеличения наполнения массы и повышения её вязкости размер «драже» и их количество увеличиваются (в), что требует увеличения акустической энергии и изменения силы резонансно-акустического воздействия (перегрузки). После этапа микросмешения происходит смешение «драже» в единое целое с образованием вязко-текучей однородной массы (г - е).



Рисунок 2 – Стадии процесса смешения высоковязких модельных смесей на основе полимерного связующего и высокодисперсных порошков с удельной поверхностью  $Syg = 5 \text{ M}^2/\Gamma$ 

Для сравнительной оценки качества распределения порошкообразных компонентов в полимерной композиции образцы модельного состава, полученные методом РАВ (рисунок 3а) и по традиционной технологии с применением смесителей с механическими органами смешения (рисунок 3б), были проанализированы методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с получением микрофотографий.



Рисунок 3 – Микрофотографии образцов модельного состава, изготовленных по РАВ технологии (3a) и традиционной технологии (3б)

Результаты сравнительной оценки показали, что технология РАВ обеспечивает более равномерное распределение высокодисперсного порошка. Зоны полимерного связующего с нераспределенным ультрадисперсным порошком отсутствуют, а количество конгломератов кристаллов порошков по сравнению с традиционной технологией значительно меньше.

Выявленные особенности поведения материалов дали основание для разработки опытно-экспериментальных установок, использующих низкочастотное акустическое поле для разработки эффективной технологии переработки композиционных материалов в объеме до 18 кг.

В рамках экспериментальных работ подтверждена возможность обеспечения высокого качества распределения частиц дисперсностью менее 0,1 мкм в жидкой вязкоупругой фазе и сокращения времени процесса пластификации каучука в 10 раз.

В рамках исследований критических параметров материалов и их смесей установлено:

– по методике испытаний в условиях свободного колебания испытуемых материалов в герметичной таре в течение 1 часа в приборе, моделирующим резонансно-акустические воздействия в заданном диапазоне не наблюдаются признаки, характеризующие начало взрывчатого превращения (вспышка, запах, изменение цвета, следы разложения);

 по данным ДСК после механической активации смесей отсутствуют характерные температуры фазовых переходов, а по результатам контроля химической стойкости их химическое разложение не наблюдается;

– по данным PA не отмечено изменений параметров кристаллической структуры исследуемых объектов;

– по данным ИК-спектроскопии изменения в молекулярных и электронных спектрах полимерных матриц отсутствуют.

Таким образом, исследования подтверждают, что при смешении энергетических материалов (ЭМ) методами РАВ отсутствуют факторы, способные генерировать критические ситуации.

Показано, что возможное в процессе смешения высоковязких смесей энергетических материалов методами РАВ повышение их температуры на 5...25°С

не является критичной для безопасности процесса. Управление температурными режимами установки позволяет автоматически с высокой степенью оперативности изменять скорость подачи теплоносителя в контур реактора на основании показаний температурных датчиков контроля.

Безопасность процессов переработки ЭМ в волновых реакторах обеспечивается за счет надежного механизма поддержания заданного уровня направленных механических воздействий на ЭМ, создающих ускорение движения частиц ЭМ в пределах до 100g (9,81 м/сек<sup>2</sup>).

Наличие в смеси ЭМ калиброванных перегрузок ограничивает развитие в ней напряжений (не более 50 кПа), что препятствует образованию возмущающих факторов в локальных микрообъемах смеси, но является достаточным для передачи механической энергии в смешиваемые материалы и обеспечения однородности смеси по всему объему реактора.

Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что процесс смешения энергетических материалов по технологии РАВ происходит при механическом резонансе в узком диапазоне резонансных частот, в котором достигается максимальное ускорение сдвиговых напряжений и обеспечивается полная передача не тепловой и химической, а только механической энергии по всему объему смеси на уровне микрочастиц смешиваемых материалов.

По результатам исследований индивидуальных энергетических материалов и их смесей экспериментально установлено, что безопасные режимы резонансно-волновой и ударно-волновой обработки смеси энергетических материалов находятся в диапазоне:

- частота колебаний 50...68 Гц;

– амплитуда колебаний 0,01...5 мм.

При этом экспериментально установлено, что максимально допустимая сила резонансно-акустического воздействия на смеси ЭМ составляет 88 g.

Установление таких пороговых значений в технологических регламентах дает возможность автоматизировать все технологические операции и контролировать степень удаленности режимов переработки энергетических материалов от тех критических значений, которые могут привести к потере управляемости технологией.

Полученные режимы переработки энергетических материалов методом РАВ являются параметрами управления, которые обеспечивают регулируемую производительность, высокий уровень однородности смеси и безопасность процесса.

Изменяя геометрию внутренней полости смесителя, вязкость или плотность смешиваемых фаз, а также регулируя уровень давления в системе можно на одной создавать различные режимы переработки: установке волновое усиление фильтрационных процессов; режим смешения И гомогенизации; режим диспергирования и активации; режим коагуляции; режим разделения и сепарации смесей жидкости (разной плотности) и газов.

Кроме того, применение новых физических принципов формирования структуры композиционных материалов с высокой энергетической плотностью
позволяет сократить длительность технологического цикла их производства в 3...12 раз и исключить источники образования или накопления опасных отходов производства.

Таким образом, оборудование, функционирующее на новых физических методах воздействия, позволяет проектировать менее затратные по ресурсам процессы регулирования всего комплекса характеристик композиционных материалов, поскольку они базируются на методах, очевидно исключающих непредсказуемые формы поведения материалов с накоплением скрытых дефектов в ходе переработки.

Экспериментальные исследования нового технологического оборудования подтвердили его возможности для безопасного синтеза, измельчения, смешения материалов, опасных в обращении, очистки их от примесей и регенерации отходов при минимальных уровнях энергетической и тепловой нагрузки.

Создание линейки технологического оборудования с управляемыми параметрами ударно-волнового, акустического и ультразвукового воздействия на материалы, позволяет реализовать в ближайшей перспективе проект компактного, безопасного производства с широкой номенклатурой продукции для удовлетворения потребностей широкого рынка продукции на основе энергетических материалов.

#### Список использованных источников

1. Куликов А.В. Основные направления трансформации технологий переработки энергетических материалов // Сборник материалов 12-й Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий». УДК 544.6. МЦАИ РАН, Туапсе, 2017.

2. Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е. Нелинейная волновая механика и технологии. Волновые и колебательные явления в основе высоких технологий. – Изд. второе, дополн. - М.: Институт компьютерных исследований; Научно-издательский центр «Регулярная и хаотическая динамика», - 2011. – 780 с.

3. Ганиев Р.Ф., Украинский Л.Е., Панин С.С. и др. «Научно-теоретическое и опытно-экспериментальное обоснование выбора оптимальных параметров резонансно-акустического воздействия, влияния их на свойства индивидуальных компонентов, промежуточных смесей и наполненных полимерных композиций, выработка требований к аппаратурному составу экспериментальной установки, создание экспериментальной установки» // ИМАШ РАН филиал «НЦ НВМТ РАН».

#### НОВЫЕ OLED-СТРУКТУРЫ КАК ИСТОЧНИКИ ОСВЕЩЕНИЯ

А.В. Дмитриев, Д.А. Лыпенко, С.И. Позин, Е.И. Мальцев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, д. 31, корп.4, 119071, Москва, Россия

Флуоресцентные лампы и лампы накаливания являются наиболее часто используемыми источниками света. Лампы накаливания превращают до 12% энергии в свет, в то время как флуоресцентные источники - до 70%. Световая эффективность флуоресцентных ламп составляет 80-90 лм/Вт. Неорганические светодиоды занимают свою нишу на рынке осветительных приборов, но они достаточно дороги и представляют собой точечные источники света. Органические светоизлучающие устройства (OLED-структуры) с белым спектром излучения, являясь твердотельными источниками, в недалеком будущем способны заменить традиционные изделия. Эффективность преобразования электрической энергии в световую уже сегодня у них превышает показатели для ламп накаливания и приближается к значениям люминесцентных ламп. Перед другими источниками света белые органические светоизлучающие устройства имеют ряд преимуществ, таких как высокая яркость, низкое рабочее напряжение, возможность изготовления устройств большой площади, в том числе на гибкой основе.

Увеличение эффективности OLED-структур достигается несколькими путями: оптимизацией структуры устройств, дизайном молекулярной структуры при синтезе новых соединений, введением в состав образцов электрофосфоресцентных материалов и др. Органические светодиоды являются тонкопленочными многослойными устройствами. Суммарная толщина органических слоев в них, как правило, не превышает 100 нм. При приложении электрического потенциала к OLED-структуре электроны и дырки инжектируются из соответствующих электродов в объем. Под действием внешнего поля заряды обоих знаков дрейфуют навстречу друг другу, светоизлучающей зоне, образуют перемещаясь К где экситоны, которые рекомбинируют с испусканием квантов света.

Разработанные нами многослойные OLED-структуры изготавливались в специально созданном технологическом комплексе, который позволяет не только формировать сами устройства, но и исследовать их спектральные и электрические характеристики. В перчаточных боксах поддерживалась инертная атмосфера с контролируемым содержанием О2 и Н2О. Система напыления имела три низкотемпературных и два высокотемпературных испарителя лля напыления соответственно. Контроль органических материалов И металлов толщины осуществляли с помощью кварцевых датчиков. Установка позволяла контролировать толщины органических слоёв от 0.5 нм и более, при этом напылять последовательно до 5 слоев без нарушения вакуума. В измерительный блок входила система регистрации спектров фото- и электролюминесценции, а также системы контроля толщины слоёв,

определения координат цветности, исследования электронно-дырочного транспорта и регистрации вольтамперных и вольтяркостных характеристик. Все измерения проводили в атмосфере высокочистого Ar.

В технологии изготовления многослойных OLED-структур известны два основных подхода: вакуумное термическое испарение функциональных материалов и метод полива органических веществ из растворов. Последний является энергосберегающим, но имеет ряд ограничений. Нами были использованы оба метода.

Цель работы - поиск материалов и создание OLED-структур с белым спектром излучения для применения в качестве источников освещения. Как известно, в электролюминесцентных структурах используют как полимеры, так и низкомолекулярные соединения [1-3]. В качестве центров свечения активно изучаются структуры, центрами свечения в которых служат квантовые точки [4] и надмолекулярные структуры в форме органических кристаллов, известных как J-агрегаты [5].

Описано несколько механизмов генерации излучения с белым спектром. В случае механизма переизлучения синий или УФ свет из OLED-структуры служит для фотовозбуждения одного или нескольких фосфоров, каждый из которых излучает свет различного цвета. В итоге генерируется белый свет. Известен метод смешивания цветов, в котором OLED-устройство включает в свой состав несколько излучателей основных цветов (зеленого, синего и красного) или дополнительных - голубого и оранжевого. При их смешивании получают белый свет. Перечисленные подходы к созданию источников света реализуются при использовании в светоизлучающих слоях веществ, обладающих как флуоресцентными, так и фосфоресцентными свойствами. Кроме того, используя явление эксиплексной электролюминесценции, можно также направленно влиять на результирующий спектр путем подбора соседних слоев в структуре. Образование эксиплексов в OLED-структурах обусловлено большой разницей в уровнях энергии светоизлучающего и прилегающего к нему транспортного слоя. OLED-устройства с эксиплексным излучением, как правило, характеризуются высоким рабочим напряжением, низкой стабильностью работы и широким спектром излучения. В работе обсуждаются полученные OLED-структуры, включающие один светоизлучающий фотолюминесцентный слой. Для повышения эффективности в состав структуры вводились дополнительные транспортные и инжекционные слои, способствующие переносу зарядов в зону излучения.

В поиске новых OLED-структур с белым спектром свечения были созданы образцы с несколькими монохромными флуоресцентными слоями с использованием методики молекулярного допирования. Для получения на таких структурах натурального белого излучения нами была изготовлена большая серия образцов с различным расположением в них светоизлучающих слоёв и варьированием их толщин.

Сегодня широко исследуют комплексы тяжелых металлов, обладающие сильным спин-орбитальным взаимодействием, что позволяет почти целиком вовлечь в излучательный процесс как триплетные, так и синглетные экситоны. В результате наблюдается эффективная фосфоресценция. Использование триплетных и синглетных

состояний позволяет повысить внутреннюю квантовую эффективность почти до 100%. Однако экситон-экситонное, полярон-экситонное тушение и безызлучательный распад экситонов может снизить это значение. Структуры, излучающие в различных областях спектра, включали до 12 функциональных слоев толщиной от 1 до 50 нм. Рекордно высокая эффективность, равная 60 лм/Вт при яркости излучения 600 кд/м<sup>2</sup>, получена на зеленых OLED-структурах.

Сегодня ведётся активный поиск новых энергосберегающих технологий изготовления OLED-структур. К ним, в первую очередь, относится способ формирования многослойных образцов поливом из растворов. Нами был использован этот метод при изготовлении бислойных полимерных структур на основе растворимого в неполярных средах полифлуорена (ПФ) и спирторастворимого полифлуорена.

Сама структура имела состав ITO/PEDOT:PSS(30нм)/ПФ(85-120нм)/PF-EP(20нм)/LiF(1нм)/Al(60нм). Образец излучал белый свет различных оттенков от теплого до холодного в зависимости от толщины активного слоя при одном и том же приложенном напряжении, равном 6В. Яркость структуры превышала 5000 кд/м<sup>2</sup> при 8 В.

Повышенное внимание уделяется разработке светоизлучающих диодов на основе органических полимерных полупроводников и квантовых точек с белым спектром излучения (white quantum dot organic light emitting diodes, WQDOLEDs) [6,7]. Интерес к WQDOLED обусловлен, прежде всего, возможностью их изготовления с привлечением простых энергосберегающих "растворных" технологий, таких как "spincoating", струйная печать, типографические процессы. Применение флуоресцентных полупроводниковых нанокристаллов или квантовых точек (КТ) как активного светоизлучающего компонента позволяет решить не только проблему стабильности рабочих характеристик, но и сроков эксплуатации устройств на основе органических полупроводников [8,9]. Помимо этого, КТ высокотехнологичны: для смещения положения полосы флуоресценции КТ достаточно изменить размер её ядра, который, в свою очередь, регулируется лишь продолжительностью реакции синтеза. КТ обладают флуоресценцией с высоким квантовым выходом, приближающимся к 100% при оптимальном выборе материала ядра и оболочки нанокристалла. Широкий спектр используемых поверхностных органических лигандов, стабилизирующих коллоидные растворы КТ, позволяет значительно облегчить получение композитных материалов состава полимер/КТ.

Как отмечалось ранее, для изготовления светодиодов с белым спектром излучения на основе КТ обычно используют более двух флуорофоров, поскольку они обладают достаточно узкими спектрами излучения. В таких многокомпонентных системах достаточно сложно достичь необходимого баланса интенсивности излучения в синей, зеленой и красной областях спектра. В настоящей работе удалось активный светоизлучающий слой на основе всего сформировать ЛИШЬ двух компонентов, модифицированного полифлуорена PFBT а именно: И многооболочечных КТ CdSe/ZnS/CdS/ZnS, излучающих в сине-зеленой и оранжевой области спектра, соответственно. Был изготовлен ряд образцов WQDOLED,

включающих до пяти функциональных слоев, нанесенных из растворов методом "spincoating". В ходе исследования их характеристик найдены соотношения компонентов в композите PFBT/KT, позволяющие получать излучение белого цвета как с холодным, так и теплым оттенком. Благодаря подбору хорошо сбалансированных по своим энергетическим характеристикам функциональных слоев (инжекционных, транспортных, светоизлучающих) удалось получить образцы WQDOLED, по своим характеристикам приближающиеся к лучшим устройствам, известным в литературе на сегодняшний день [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 17-03-01179 и Российского научного фонда (проект № 18-19-00588).

## Список использованных источников

1. Forrest S., The dawn of organic electronics./ S. Forrest, P. Burrows, M. Thompson. // IEEE Spectrum.-2000.-V.37.- Issue 8.- pp 29-34.

2. Preezant Y., Amorphous organic devices degenerate semiconductors. / Y. Preezant, Y. Roichman, and N. Tessler // J. Physics. - Condensed Matter.- 2002.-V.14.-p. 9913.

3. Forrest S.R., Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques/ S.R. Forrest // Chemical Review.- 1997.-97(6).-p.1793.

4. Singh A., Synthesis of fluorescent core-shell nanomaterials and strategies to generate white light/A. Singh, R. Kaur, O. P. Pandey, X.Wei and M. Sharma // J. Appl. Phys.- 2015.-V.118.- p.044305.

5. Maltsev E. I., Electroluminescent Nanocomposites Based on Molecular Crystals for Polymer Optoelectronics / E. I. Maltsev, V. V. Prokhorov, O. M. Perelygina, D. A. Lypenko and A. V. Vannikov// Inorganic Materials: Applied Research.- 2011.-Vol. 2.- No.4.- pp. 348-366.

6. Lenkeviciute B., Hybrid OLEDs with CdSSe<sub>1-x</sub>/ZnS core-shell quantum dots: An investigation of electroluminescence properties. /B. Lenkeviciute, M. Vitkus, G. Juska, K. Genevicius// Synthetic Metals.-2015.-V. 209.-P. 343-347.

7. Dayneko S., Application of CdSe/ZnS/CdS/ZnS core–multishell quantum dots to modern OLED technology Mater./ S. Dayneko, D. Lypenko, P. Linkov, N. Sannikova, P. Samokhvalov, V. Nikitenko and A. Chistyakov// Today Proc.-2016.-V. 3.-№ 2.-P. 211–215.

8. Dai X., Solution-processed, high-performance light-emitting diodes based on quantum dots./ X. Dai, Z. Zhang, Y. Jin, Y. Niu, H. Cao, X. Liang, L. Chen, J. Wang , X. Peng.// Nature.-2014.- V. 515.- P. 96–99.

9. Gong X., Highly efficient quantum dot near-infrared light-emitting diodes/ X. Gong, Z. Yang, G. Walters, R. Comin, Z. Ning, E. Beauregard, V. Adinolfi, O. Voznyy, E. H. Sargent // Nature Photonics.- 2016.-V.10.-P. 253–257.

10. Kim H.H., Diodes using Polyethylenimine ethoxylated modified ZnO/ H.H.Kim, S.Park, Y.Yi, D. I. Son, C.Park, D.K.Hwang, W. K. Choi// Scientific Reports.- 2015.- V.5.- P. 8968.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ И ОБРАБОТКИ

Ю.Р. Колобов<sup>1,2</sup>, А.Ю. Токмачева-Колобова<sup>1,3</sup>, С.С. Манохин<sup>1,2</sup>

 <sup>1</sup> Институт проблем химической физики РАН, 142432, проспект академика Семенова, д. 1, Черноголовка, Россия
<sup>2</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, д. 85, 308015, Белгород, Россия
<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский проспект, д. 4, 119049, Москва, Россия

Современные методы формирования структуры и свойств металлических материалов в большинстве случаев включают обработки, связанные с внешними воздействиями, том числе приводящими материал в ходе его обработки, в экстремальное состояние [1, 2]. Настоящая статья посвящена обзору оригинальных работ авторов с коллегами по данному направлению исследований. К указанным выше воздействиям можно отнести в ряде случаев большую (развитую) [2-4], интенсивную и мегапластическую деформации [6]. В отмеченных случаях процесс [5] деформирования проходит в условиях высоких приложенных давлений с достижением деформаций. Указанные больших И мегапластических методы позволяют сформировать различные структуры В металлических материалах: ультрамелкозернистые (УМЗ) (размер зерен 1-10 мкм), субмикрокристаллические (СМК) (размер зерен 0,1-1 мкм) и наноструктурированные (НС) (размер зерен порядка или менее 0,1 мкм). Вместе с тем, в большинстве известных случаев сформировать заданную структуру в металлических материалах удается путем сочетания обработки давлением при повышенных и высоких температурах, иными словами, проведением термо-механической или механико-термической обработки [7]. Так, например, авторами с сотрудниками установлено, что в результате обработки титана путем сочетания радиально-сдвиговой и поперечно-винтовой, а также сортовой прокаток наноструктурированное, субмикрокристаллическое сформировать или удается ультрамелкозернистое состояния с высокой однородностью в распределении зерен по размерам. Это обеспечивает существенное улучшение прочностных и пластических свойств [2, 3, 8].

Одним из наиболее эффективных высокоэнергетических методов упрочнения металлов, сплавов и композитов на их основе является нагружение ударными волнами со скоростями деформации порядка  $10^2$  с<sup>-1</sup> и более (динамическое нагружение) [1, 4]. При этом происходит формирование дисперсных зеренных структур (СМК и НС состояний). В результате этого достигается значительное упрочнение, в том числе связанное не только с измельчением зеренной структуры (фрагментацией зерен), но и с формированием мелкодисперсных фаз высокого давления.

Следует отметить, что скорости пластической деформации, соответствующие динамическим условиям нагружения, могут достигаться не только при воздействии ударных волн. Так, в работе [9] с участием одного из авторов было установлено, что при развитии пластической деформации кручением в узких мезоскопических полосах СМК приповерхностных объемных титана локализации сдвига В слоях цилиндрических образцов оказались сравнимыми с соответствующими лля динамического нагружения и достигают порядка 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> с<sup>-1</sup> (при комнатной температуре). Наблюдаемый эффект авторы цитируемой работы связывают с реализацией зернограничного проскальзывания (ЗГП) в мезополосах, в исследованных условиях высокоскоростной деформации в приповерхностных слоях при кручении. Это становится возможным благодаря сформированной квазиоднородной СМК структуре с преобладанием зерен глобулярной формы и неравновесному состоянию границ зерен в исследованных структурных состояниях титана. Оба указанных фактора способствуют развитию процесса ЗГП.

В работе [10] с участием одного из авторов настоящей статьи обнаружено необычное изменение прочностных характеристик технически чистого титана марки ВТ1-0 в области высоких скоростей динамического нагружения. Установлено, при скорости деформирования порядка 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> с<sup>-1</sup> и выше прочность титана в КЗ состоянии (размер зерен 10–15 мкм) превышает соответствующую для СМК (размер элементов зеренно-субзеренной структуры порядка 0,3 мкм) состояния, в то время как при квазистатической деформации имеет место обратная картина (рисунок 1).



Рисунок 1 – Схематическое представление зависимости сдвиговых напряжений титана ВТ1-0 от скорости деформации: 1 – крупнозернистое состояние; 2 – субмикрокристаллическое состояние (по данным [10])

Природа обнаруженного эффекта может быть связана как с поведением дефектов кристаллической структуры, которые ослабляют зависимость предела текучести от скорости деформирования, так и с проявлением в СМК-титане, как и в обычных условиях (квазистатическое нагружение при комнатной температуре), высокотемпературного механизма пластической деформации – зернограничного проскальзывания [2, 11].

Как правило, процесс зернограничного проскальзывания в КЗ материалах контролируется диффузией и наблюдается при температурах T ~ 0,4 Тпл. и более [11].

Однако ввиду наличия в СМК и НС материалах развитой системы внутренних поверхностей раздела (к основным из них относятся границы зерен), в том числе в неравновесном состоянии, их роль в реализации механизмов деформации возрастает, наряду с затруднением дислокационного скольжения [5, 11]. Вследствие этого в рассматриваемых материалах становится возможной реализация ЗГП даже при комнатной температуре [3].

В работе [12] с участием авторов были исследованы особенности изменения структуры при динамическом нагружении титана BT1-0 в крупнозернистом и субмикрокристаллическом исходных состояниях методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона при скоростях деформации ~ 103-104  $c^{-1}$ . Установлено, что в крупнозернистом титане имеет место измельчение структуры в результате воздействия деформацией в отличии от СМК титана, в котором не наблюдается существенного изменения среднего размера элементов микроструктуры. Аналогичный результат получен в работе [13] при исследовании изменения структурно-фазового состояния титана марки BT1-0 с широким диапазоном размеров зерен в исходном состоянии (от 0,2 до 40 мкм) в ходе взрывного ударно-волнового нагружения до давлений 40 ГПа. Было установлено, что имеет место уменьшение среднего размера элементов структуры, но до величины не ниже 0,3 мкм. При этом во всех исследованных структурных состояниях происходит фазовое превращение  $\alpha \rightarrow \omega$ с образованием омега-фазы (фазы высокого давления). Предполагаемой причиной проявления данного эффекта является возможность реализации зернограничного проскальзывания, либо фазовая перекристаллизация в исследованных условиях [2].

Как известно, на поверхности материала вследствие ударного или импульсного воздействия (лазерного, электронного или ионного) могут возбуждаться сверхмощные ударные волны (УВ) мегабарного уровня [1]. Обработка материалов и готовых изделий фемтосекундным лазерным облучением с высокой концентрацией энергии, которая переводит материал в экстремальное состояние, приводит к формированию развитой многомасштабной структуры на поверхности [15, 16], в то время как структура материала в объеме остается неизменной. Это становится возможным из-за быстрого отвода тепла за счет фемтосекундной длительности импульса. Вместе с тем, в материале может происходить наноструктурирование приповерхностных слоев, как это было показано в работе [14] на примере сплава титана ВТ6 (Ti–6Al–4V) в K3 состоянии при обработке поверхности сплава фемтосекундным лазером в режиме сильной абляции (плотность энергии F≥350 мДж/см<sup>2</sup>, количество импульсов N  $\approx 500$ ).

Другим важным аспектом для практического использования титановых сплавов является определение их предела выносливости при усталостном нагружении. В работе [17] исследовали влияние обработки фемтосекундным лазерным облучением (ФЛО) (F= 0.3 Дж/см<sup>2</sup>, N  $\approx$  100) на механические свойства тонких пластин СМК титана (толщиной 0,2–0,5 мм) при квазистатическом и циклическом нагружениях. При ФЛО на поверхности материала образуется характерная квазипериодическая структура с микро- и нанорельефом в виде бороздок, ориентированных по направлению вдоль пластины (рисунок 2, а). Подобная квазипериодическая микроструктура наблюдалась

также и на поверхности материала после наносекундного лазерного облучения (рисунок 2, б).



Рисунок 2 - Микроструктура поверхности титана (сплав BT1-0) после обработки фемтосекундным (а) [17] и наносекундным лазерным облучением (б)

В результате лазерной обработки величины пределов текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) и прочности ( $\sigma_B$ ) практически не изменяются, а условный предел выносливости ( $\sigma_{RN}$ ) при общем количестве циклов до разрушения 10<sup>6</sup> заметно выше у образцов после ФЛО (таблица 1). При том для модифицированных образцов наблюдается увеличение (в образцах толщиной 0.2 мм на 50 %, в образцах толщиной 0.5 мм на 25%) пластичности по сравнению с образцами без обработки лазером.

Состояние образие	Растяжение		Предел выносливости <b>σ</b> <sub>RN</sub>	
Состояние образца	<b>σ</b> 0.2, MΠa	<b>σB</b> , MΠa	при 10 <sup>6</sup> циклов, МПа	
Исходный	$642 \pm 7$	$805 \pm 7$	385	
Обработка лазером	$652 \pm 7$	$802 \pm 5$	422	

Таблица 1 - Механические свойства титана ВТ1-0 до и после ФЛО [17]

Таким образом, фемтосекундная лазерная обработка тонких образцов СМК титана приводит к заметному повышению пластичности и сопротивлению усталости, то есть значительно повышает надежность работы рассматриваемых материалов в реальных условиях эксплуатации.

Принципиально другим способом получения металлических материалов и элементов конструкций реальных изделий является применение новых активно развивающихся в настоящее время аддитивных технологий (AT). Как известно, основное преимущество AT перед традиционными металлургическими технологиями (литье, прокат и т.д.) заключается в возможности производства трехмерных металлических изделий сложной формы путем послойного нанесения порошкового материала в зону плавления и последующей либо одновременной обработки лазерным облучением. Конечно, открывшиеся с развитием AT уникальные возможности конструирования материалов с заданной структурой и свойствами и, особенно готовых изделий одновременно не могли не вызвать появление ряда трудноразрешимых проблем в материаловедении столь перспективных материалов и конструкций на их основе.

В работе [18] исследовали особенности структуры и механические свойства жаропрочных сплавов на основе железа и никеля, полученных с использованием аддитивных технологий методами прямого лазерного выращивания и селективного лазерного плавления. Было показано, что для сплавов, полученных путем прямого лазерного выращивания характерно формирование ячеистой структуры и мелких пор размером до 200 нм (рисунок 3). Структура сплавов, полученных селективным лазерным плавлением, отличается наличием элементов с глобулярной и пластинчатой морфологией и не полностью проплавленных областей, а также крупными порами размером порядка 5 мкм. За счет присутствия в материале наноразмерных частиц силицидов хрома существует возможность проявления эффекта нанофазного упрочнения. Однако для всех материалов, полученных методами АТ, характерным является наличие дефектов, таких, как поры и зоны неполного сплавления, наличие которых приводит к ряду негативных последствий, препятствующих широкому практическому использованию рассматриваемых материалов



Рисунок 3 - Микроструктура сплава системы Fe–Cr(X), полученного методами: а, б – прямого лазерного выращивания (светлопольный и темнопольный контраст соответственно); в – селективного лазерного плавления. Просвечивающая электронная микроскопия

В ходе сравнительного анализа механических свойств исследуемых материалов выявлено, что прочность сплавов на основе железа выше, чем соответствующая для

сплавов на основе никеля. Однако, последние обладают существенно более высокой пластичностью. Все изученные образцы, полученные селективным лазерным плавлением, демонстрируют повышенные прочностные характеристики по сравнению со сплавами, полученными методом прямого лазерного выращивания.

#### Выводы

Проведен обзор оригинальных результатов исследований влияния различных интенсивных внешних воздействий, в том числе в ходе которых в металлических материалах реализуется экстремальное состояние вещества. К таким воздействиям, в определенных условиях могут относиться: обработка большой (интенсивной) и мегапластической деформацией, взрывное нагружение и облучение фемтосекундными лазерными импульсами, на формирующуюся структуру и механические свойства HC, СМК и УМЗ материалов, в том числе полученных с использованием аддитивных технологий.

Установлены уникальные возможности обработки поверхности материалов и готовых изделий фемто- и наносекундным лазерным облучением с высокой концентрацией энергии. На примере титана марки BT1-0 показано, что фемтосекундная лазерная обработка тонких пластин СМК титана приводит к заметному повышению пластичности и сопротивления усталости, то есть значительно повышает надежность работы рассматриваемых материалов в реальных условиях эксплуатации, изготовленных из них деталей конструкций.

На примере жаропрочных сплавов на основе никеля и железа проведено рассмотрение особенностей структуры и механических свойств материалов, полученных с использованием аддитивных технологий методами прямого лазерного выращивания и селективного лазерного плавления.

Работа подготовлена при поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» и тематической карты фундаментальных научных исследований РАН, при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-02-00760.

## Список использованных источников

1. Фортов В. Е. Экстремальное состояние вещества. – М.: Физматлит, 2009. – 304 с.

2. Колобов Ю.Р. Закономерности и механизмы формирования субмикро-, нанои ультрамелкозернистых структур и механических свойств металлов и сплавов при различных обработках // Известия высших учебных заведений. Физика. –2018.–Т. 61.– №4.– С. 11–24.

3. Колобов Ю. Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Рос. нанотехнологии. Нанообзоры.– 2009.– Т. 4.– № 11/12.– С. 19–31.

4. Рыбин В.В. Большие пластические деформации. – М.: Металлургия, 1986, 224 с.

5. Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001, 232 с.

6. Козлов Э.В., Глезер А.М., Конева Н.А., Попова Н.А., Курзина И.А. Основы пластической деформации наноструктурных материалов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2016. – 304с.

7. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов. В 2-х т. – М.: 1975 Металлургия, 1968, 1172 с.

8. Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В. и др. Механические свойства наноструктурного титана серийного производства // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. – № 5-6. – С. 108-114.

9. Иванов М.Б., Пенкин А.В., Колобов Ю.Р. Распространение локализованной полосы деформации кручением в наноструктурированном титане // Письма в ЖТФ. – 2014. – Т. 40. – № 23. – С. 97–103.

10. Разоренов С.В., Савиных А.С., Зарецкий Е.Б., Колобов Ю.Р. и др. Влияние предварительного деформационного упрочнения на напряжение течения при ударном сжатии титана и титанового сплава // Физика твердого тела. – 2005. – том 47. – вып. 4. - С. 639-645.

11. Колобов Ю.Р. Диффузионно-контролируемые процессы на границах зерен и пластичность металлических поликристаллов. – Новосибирск: Наука.Сиб. предприятие РАН, 1998. – 184с.

12. Колобов Ю.Р., Перевезенцев В.Н., Колобова А.Ю. и др. Особенности формирования структуры и развития пластической деформации при динамическом нагружении крупнозернистого и наноструктурированного титана // Композиты и наноструктуры. – 2016. – Том 8. – № 1. – С. 16–29.

13. Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Колобова А.Ю., Кудымова Ю.Е., Бетехтин В.И., Голышев А.А., Молодец А.М., Андриевский Р.А. Фрагментация зерен и изменения фазового состава крупно- и нанокристаллического титана в результате ступенчатого ударно-волнового воздействия // Письма ЖТФ. – 2016. – том 42.– вып. 18.– С. 63–71.

14. Kolobov Yu. R., Golosov E. V., Vershinina T. N. e.a. Structural transformation and residual stresses in surface layers of  $\alpha + \beta$  titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses //Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2015. – V.119. – Nº 1. – P. 241–247.

15. Golosov E.V., Emelyanov V.I., Ionin A.A. e.a. Surface modification of titanium by pulsed laser radiation of femtosecond duration // Inorganic Materials: Applied Research.  $-2011. - Vol. 2. - N_{2} 3. - pp. 206-209.$ 

16. Ионин А.А., Кудряшов С.И., Макаров С.В. и др. Формирование квазипериодических нано- и микроструктур на поверхности кремния под действием ИК и УФ фемтосекундных лазерных импульсов // Квант. электроника. – 2011. – № 41 (9). – С. 829–834.

17. Колобов Ю.Р., Корнеева Е.А., Кузьменко И.Н., Скоморохов А.Н., Кудряшов С.И., Ионин А.А., Макаров С.В., Колобова А.Ю., Манохин С.С., Бетехтин В.И.,

Кадомцев А.Г. Влияние поверхностной обработки фемтосекундным импульсным лазерным излучением на механические свойства субмикрокристаллического титана // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – № 3. – С. 396–401.

18. Колобов Ю.Р., Прохоров А.Н., Манохин С.С., Токмачева-Колобова А.Ю., Серебряков Д.И., Афанасьев В.В. Сравнительное исследование структурно-фазового состояния и механических свойств жаропрочных сплавов систем Ni–Cr(X) и Fe–Cr(X), полученных методами аддитивных технологий // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. –2018. –№3. –С.76–86.

## АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

М.А. Мараховский, А.А. Панич

Научное конструкторско-технологическое бюро «Пьезоприбор» Южного федерального университета, ул. Мильчакова, д.10, 344090, Ростов-на-Дону, Россия

В настоящее время применяемые в технике сверхвысокочастотных (СВЧ) диапазонов 0,7 – 30 GHz полупроводниковые и ферритовые устройства обладают рядом существенных недостатков: дороговизна, низкое быстродействие, высокие управляющие токи, малые рабочие мощности полупроводниковых приборов, большие СВЧ потери (на частоте выше 10 GHz).

Указанные недостатки отсутствуют в сегнетоэлектрических (СЭ) материалах, что делает их перспективными для создания СВЧ устройств [1].

Высокая нелинейность диэлектрических свойств (зависимость диэлектрической проницаемости от величины приложенного электрического поля), быстродействие, малые СВЧ потери, высокие рабочие мощности при малом потреблении энергии по цепям управления и высокая радиационная стойкость, приемлемая стоимость – главные преимущества СЭ материалов перед полупроводниковыми и ферритовыми аналогами, что позволяет использовать их в СВЧ электронике. Уже сегодня на основе СЭ материалов реализованы управляемые устройства, такие как: вариконды, перестраиваемые фильтры, фазовращатели, фазированные антенные решетки, превосходящие ферритовые и полупроводниковые аналоги [2-3].

В качестве переключающих и управляющих элементов всё чаще применяется сегнетокерамика на основе титаната бария-стронция. Однако, сегнетокерамика указанного состава имеет недостатки: высокие диэлектрические потери в СВЧ диапазоне и повышенную диэлектрическую проницаемость для применения в ускорительной технике [4].

С целью подавления гистерезисных явлений и снижения диэлектрических потерь (tg\delta) в состав сегнетокерамики титаната бария-стронция вводятся различные примеси (Mg, Mn, титанат-магния и др.) [5]. Немаловажную роль имеют и механические характеристики (размер зерен, однородность микроструктуры, плотность, прочность, твёрдость), оказывающие непосредственное влияние на диэлектрические характеристики сегнетокерамики титаната бария-стронция. важнейшем Механические свойства формируются на этапе изготовления сегнетокерамики - в процессе спекания (происходит образование зёрен и формируется микроструктура керамики) [6-7].

В качестве основы использовался сегнетоматериал  $Ba_{0.55}Sr_{0.45}TiO_3$  (BST), синтезированный методом твердофазных реакций. В качестве исходных компонентов использовались порошки  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ ,  $TiO_2$  марки не ниже «ч.д.а.». Для снижения диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости в состав сегнетоматериала

BST вводилась добавка MgO в количестве 40 и 80 масс.% (BST-M40 и BST-M80, соответственно). Для обеспечения заданных параметров влажности (не более 0,2 масс.%) порошки исходных компонентов выдерживались в сушильном шкафу «SNOL 67/350» при температуре 100°С в течение 12 часов. Влажность порошков контролировалась при помощи анализатора влажности «Элвиз-2с». Смешение и измельчение порошков проводилось в лабораторной планетарной шаровой мельнице «Planetary Mill Pulverisette 5 (Fritsch)» в течение 2-х часов. Синтез и спекание сегнетоматериала BST осуществлялись в камерной печи «Nabertherm L5/13/P330» при температуре 1000 – 1500°С в атмосферном давлении. Спекание керамических образцов осуществлялось также при помощи перспективного метода искрового плазменного спекания (SPS) на прессе искрового плазменного спекания «SPS515S» (DR.Sinter-LABTM Fuji electronic industrial. Japan). Такой метод позволяет сократить продолжительность и снизить температуру процесса спекания на 100-300°С, обеспечивая мелкозернистую монофазную структуру керамики, по сравнению с традиционным спеканием при атмосферном давлении. Таким образом, уменьшая размер зерен, сокращая число агломератов и исключая поры в структуре керамики, повышаются ее механические, а, следовательно, и электрофизические характеристики.

Качество спеченной сегнетокерамики BST контролировалось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL'Xtra -CuKπ1 излучение Ni-βфильтр и микроструктурного анализа, выполненного на растровом электронном микроскопе JEOL JCM-6390. Рентгенограммы и микроструктура спеченной сегнетокерамики BST представлены на рисунке 1 и 2, соответственно.

Результаты РФА сегнетокерамики BST подтверждают формирование однофазного твердого раствора со структурой типа перовскита (рисунок 1.А). Рентгенограммы сегнетокерамики BST с добавками MgO (рисунок 1.Б-Г) указывают на ее двухфазность: кубический перовскит и оксид магния, а также на процесс образования твёрдых растворов.

Спеченные сегнетокерамические заготовки цилиндрической формы подвергались механической обработке до размеров: диаметром 10 мм и высотой 0,5 мм. На плоскости сегнетокерамических дисков наносились токопроводящие электроды путём вжигания серебросодержащей пасты.

Керамические образцы, изготовленные методом SPS, отличались минимальным количеством пор, наиболее однородной структурой со средним размером зёрен 2 мкм и характеризовались максимальными значениями плотности 5,4 г/см<sup>3</sup> при температуре спекания 1100°С (рисунок 2). Микроструктура керамических образцов, изготовленных традиционным методом в камерной печи, обладала включениями. Средний размер зёрен составлял 5 мкм, а максимальные значения плотности 5,06 г/см<sup>3</sup> достигались при температуре спекания 1400°С.





Рисунок 1 – Рентгенограммы керамических образцов BST



BST без добавок - верхний ряд; BST с добавкой MgO 40 масс.% - средний ряд; BST с добавкой MgO 80 масс.% - нижний ряд

Рисунок 2 – Микроструктура спеченных сегнетокерамических образцов

Свойства полученных сегнетокерамических образцов BST представлены в таблице 1. Поведение основных свойств сегнетоматериала BST в зависимости от температуры спекания наглядно представлено на рисунках 3 – 5.

Таблица 1 – Свойства полученных с	сегнетокерамических образцов BST
-----------------------------------	----------------------------------

Сегнетоматериал	Тспек, °С	ρ, г/см <sup>3</sup>	tgδ, %	$\epsilon_{33}^{\mathrm{T}}/\epsilon_{0}$
BST	1100 SPS	5,4	0,65	1918
	1200	5,11	1,1	2100
	1300	5,05	0,93	1980
	1400	5,06	0,81	1870
BST-M40	1100 SPS	4,25	1,62	258
	1200	4,1	2,44	197
	1300	4,08	1,97	188
	1400	3,95	1,75	167
BST-M80	1100 SPS	4,4	0,45	75
	1200	4	0,68	183
	1300	4,13	0,59	171
	1400	3,88	0,73	155



Рисунок 3 – Зависимость плотности (ρ) сегнетокерамики BST от температуры спекания



Рисунок 4 –Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (tgб) от температуры спекания



Рисунок 5 - Зависимость диэлектрической проницаемости(ε) от температуры спекания

В результате исследования установлено, что введение в состав сегнетокерамики BST примеси MgO способствует понижению диэлектрических потерь (tgδ) в 5 раз и диэлектрической проницаемости в 28 раз!

Спекание сегнетокерамики BST с добавкой MgO методом SPS позволяет дополнительно сократить диэлектрические потери (tgδ) и диэлектрическую проницаемость (ε) на 40 и 50 %, соответственно.

Таким образом, актуально использование метода SPS в процессе изготовления сегнетокерамик для устройств СВЧ техники с целью повышения их эффективности.

## Список использованных источников

1. Вендик О.Г. // Физика твердого тела. 2009. Т.51. Вып.7. С. 1441-1445

2. Самойлова Т.Б., Козырев А.Б., Тумаркин А.В., Николаенко А.М., Гагарин А.Г. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 85-93.

3. Тумаркин А.В., Альмяшев В.И., Разумов С.В., Гайдуков М.М., Гагарин А.Г., Алтынников А.Г., Козырев А.Б. // ФТТ. 2015. Т. 57. Вып. 3. С. 540-544.

4. Ненашева Е.А., Канарейкин А.Д., Дедык А.И., Павлова Ю.В. Электрически управляемые компоненты на основе керамики BST – Мg для применения в ускорительной технике // ФТТ. 2009, Том 51, Вып. 8 С. 1468 – 1472.

5. Вендик О.Г., Дедык А.И., Дмитриева Р.В. и др. Гистерезис диэлектрической проницаемости титаната стронция при 4,2 К.// ФТТ. 1984, Том 26, Вып. 3, С 684—689.

6. Физика активных диэлектриков / Ю.М. Поплавко [и др.] – Р/Д. Изд. ЮФУ, 2009. - 480 с.

7. Нестеров, А.А. Влияние характеристик частиц шихты на электрофизические параметры пьезокерамического материала ЦТС-36 [электронный ресурс] / А.А. Нестеров / А.А. Панич / С.Н. Свирская / В.В. Криков / М.А. Мараховский / И.В. Васильев / В.А. Мараховский // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3. – Режим доступа: http://science-education.ru/ru/article/view?id=6340 (дата обращения: 31.08.2018).

## СВОЙСТВА СЛОЕВ АДСОРБАТА ИЗ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ МАКРОЦИКЛОВ РЯДА КУКУРБИТУРИЛОВ НА ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД/РАСТВОР

Е.В. Стенина<sup>1</sup>, Л.Н. Свиридова<sup>1</sup>, В.Ф. Стенин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, ГСП-2, Ленинские Горы, д.1 стр.3.119991 Москва, Россия <sup>2</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Кукурбитурилы (CBn<sub>s</sub>) представляют собой относительно новую группу молекулярных кавитандов. Первый представитель этого семейства был синтезирован еще в 1905 г. [1], однако его строение было установлено только в 1981г. [2]. Молекулы тыкву (family *cucurbitaceae*), этих соединений, напоминающих по форме сформированы из гликольурильных фрагментов в виде полых бочонков. К настоящему времени синтезированы соединения этого гомологического ряда с числом этих фрагментов (n) 5-8, 10. Наличие большой гидрофобной внутримолекулярной полости (0.82-4.79 нм<sup>3</sup> для CB5-CB8) и двух ее порталов, обрамленных карбонильными группами, предопределяют уникальность свойств молекулярных контейнеров этого типа. Благодаря особенностям строения молекул кукурбитурилы могут формировать как инклюзивные комплексы с органическими соединениями путем их включения во внутримолекулярную полость, так и образовывать комплексы с неорганическими катионами за счет их взаимодействия с карбонильными группами порталов. Благодаря этим уникальным особенностям лиганды этой группы находят широкое применение в области супрамолекулярной химии, медицины, биохимии, нанотехнологии. Результаты интенсивного изучения в последние годы соединений этого ряда, связанного с перспективами их использования в самых различных областях, отражены в ряде обзоров [3,4].

До последнего времени в литературе практически отсутствовали результаты адсорбционного систематических исследований поведения соединений рассматриваемого типа на межфазных границах, что делает невозможным корректную трактовку и анализ данных в этих системах. Несколько лет назад в наших работах был начат цикл исследований, посвященных изучению адсорбции на границе Hgэлектрод/водный раствор 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащий CBn<sub>s</sub> (n = 5, 8). В описанных выше системах в объеме раствора формируются комплексы катиона Na<sup>+</sup> с CBn<sub>s</sub> с различными константами комплексообразования (K<sub>s</sub>) (lg K<sub>s</sub>= 1.85 . 3.49) [5,6]. Дальнейшие исследования были посвящены изучению адсорбционных явлений на границе электрод/раствор в системах, содержащих комплексы кукурбит[7]урила(СВ7) с органическими соединениями: адамантанолом-1 (AdOH), ферроценом (Fc) и органическим красителем 3,3'-диэтилтиокарбоцианин иодидом (DEC). Среди

множества органических соединений, формирующих инклюзивные комплексы с CBn<sub>s</sub>, производные адамантана и ферроцена выделяются тем, что образуют исключительно прочные комплексы с CB7. Так, константы комплексообразования CB7 с AdOH и гидроксиметилферроценом составляют  $2.8*10^{-10}$  M<sup>-1</sup> [7] и  $3,0*10^{-9}$  M<sup>-1</sup> [8], соответственно (точное значение K<sub>s</sub> для комплекса CB7 с Fc неизвестно, но предполагается высоким). Для некоторых других производных - адамантана и ферроцена константы комплексообразования с CB7 достигают значений порядка  $10^{14}$ ,  $10^{15}$  M<sup>-1</sup>. При таких значениях K<sub>s</sub> очевидно в объеме раствора практически отсутствуют нейтральные молекулы лиганда для комплекса CB7 с катионом красителя DEC lg K<sub>s</sub>= $2.8*10^4$  M<sup>-1</sup> [9]. В настоящее время неизвестно, происходит ли в случае комплексов CB7 с AdOH и Fc одновременное комплексообразование с неорганическими катионами.

Исследования проведены на электроде в виде стационарной Hg-капли путем измерения дифференциальной емкости электрода С в зависимости от потенциала Е с использованием потенциостата-гальваностата Autolab с FRA- программой (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 0.015 см<sup>2</sup> (определенной по весу нескольких капель) формировалась на конце конусовидного капилляра с внутренним диаметром 80 мкм с использованием полярографический специальной установки, входящей В анализатор PA-3 (Czechoslovakia). Потенциалы рабочего электрода измерялись (и приведены в статье) относительно насыщенного каломельного электрода. Органические соединения (Merk) использовались без дополнительной очистки, все соли очищались двукратной перекристаллизацией, вода очищалась на установке Millipor, растворы деаэрировали аргоном высокой чистоты.

*С,Е*-зависимости были получены в 0.1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различными эквимолярными концентрациями CB7 с AdOH , Fc или DEC. Измерения проводились при противоположных направлениях развертки потенциала и при разных временах выдержки электрода при каждом потенциале. Типичные для системы CB7+ Fc данные иллюстрируются на рисунке 1 результатами, полученными для раствора 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10<sup>-4</sup> M CB7+ 10<sup>-4</sup> M Fc и противоположных направлений развертки потенциала.

Как видно, при развертке к положительным значениям потенциала при самой малой концентрации Fc в области потенциалов адсорбции наблюдается немонотонное изменение *C* от потенциала, что вероятно свидетельствует о некотором изменении структуры адсорбционного слоя. При бо'льших концентрациях CB7 и Fc в области положительного потенциала адсорбции-десорбции наблюдаются небольшие пики емкости. При противоположном направлении развертки потенциала эти пики отсутствуют, а на *C*,*E*-зависимостях при относительно высоких концентрациях Fc наблюдаются небольшие ступеньки, свидетельствующие о формировании некоторых промежуточных структур слоя адсорбата.



Рисунок 1 - Экспериментальные *C*,*E*-кривые в 0.1М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии CB7 + Fc в концентрации 10<sup>-4</sup> M для *t*, c: 0.5 (1), 5 (2), 20 (3), полученные при сканировании потенциала (а) от отрицательных к положительным и (б) от положительных к отрицательным значениям *E*. На вставке: *C*,*E*-кривые для *t*=20 с при сканировании потенциала в противоположных направлениях

Представленные на рисунке 1 данные иллюстрируют типичное для относительно больших концентраций добавок (≥10<sup>-5</sup> М) влияние времени выдержки при данном потенциале, направление развертки потенциала и потенциала электрода на

адсорбционное поведение адсорбата. Очевидно, что это влияние сказывается только при потенциалах положительнее потенциала нулевого заряда электрода (ПНЗ) в растворе фона (-0.44 В отн. нас.кал. электрода). Только для этой области потенциалов при сопоставлении С,Е-зависимостей, отвечающих имеет место гистерезис противоположным направлениям развертки потенциала. Его появление может быть объяснено различными условиями формирования слоя адсорбата в этой переходной области. Если при сканировании к положительным потенциалам перед десорбцией имеет место некоторая трансформация ранее сформированного плотного слоя адсорбата, то при обратном направлении развертки в этой области потенциалов происходит формирование адсорбционного слоя. При этом, поскольку этот процесс начинается при положительных зарядах поверхности, то по мере продвижения к отвечающим отрицательным зарядам поверхности потенциалам, электрода, первоначальная ориентация (карбонильными группами к поверхности электрода) должна меняться, и, вероятно, может происходить изменение состава адсорбционного слоя. Вызванный этим эффект замедления процесса адсорбции и формирования при этом некоторых промежуточных структур слоя адсорбата отчетливо проявляется при сопоставлении С, Е-зависимостей для противоположных направлений развертки потенциала (врезка на рисунке 1).

В области отрицательных зарядов поверхности электрода, независимо от направления сканирования потенциала, не наблюдается зависимости С от времени выдержки при каждом потенциале. Это свидетельствует об отсутствии переориентации частиц адсорбата в поверхностном слое как в ходе формирования адсорбционного слоя при этих потенциалах, так и при его десорбции. Этот эффект, а также сам факт адсорбции при столь отрицательных потенциалах приводит к выводу о том, что в этой области адсорбируются катионные комплексы. Обнаруженные при изучении адсорбции в системе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CB7+ Fc закономерности близки к найденным нами в ходе предшествующих исследований комплексов CBns с катионом Na<sup>+</sup>. Однако детальное сопоставление с данными для СВ7 показывает, что в области положительных зарядов поверхности зависимость от времени выдержки при каждом потенциале и от концентрации адсорбирующегося соединения для изучаемой системы выражена значительно слабее, а область адсорбции несколько уже. Следует также отметить, что, в отличие от изучаемой системы, в системе CB7+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> эффекты формирования некоторых промежуточных структур в области более положительных потенциалов происходят при обоих направлениях сканирования потенциала.

Можно, таким образом, полагать, что в изученной системе комплекс CB71 Fc, образованный путем включения Fc в гидрофобную полость CB7, одновременно формирует комплекс с катионом Na<sup>+</sup> за счет его взаимодействия с карбонильными группами порталов (так же, как это происходит и в отсутствие ферроцена в системе). При этом при отрицательных и малых положительных зарядах поверхности адсорбционный слой, по всей вероятности, формируется преимущественно катионным комплексом. С ростом положительного заряда в образовании слоя адсорбата вероятно

могут принимать участие нейтральные комплексы CB7l Fc, однако в существенно меньшей степени, чем в системе CB7+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в отсутствие Fc.

Близкие закономерности наблюдались в присутствии в системе адамантанола. Добавление адамантанола к системе CB7+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> практически не влияет на область потенциалов образования адсорбционного слоя, однако в присутствии AdOH несколько более отчетливо выражен эффект формирования промежуточных структур в области положительных потенциалов. Возможно это может свидетельствовать о меньшей прочности натриевого комплекса в этой системе, что предопределяет относительно большую концентрацию свободного лиганда и, соответственно, большую вероятность образования смешанного адсорбционного слоя.

Более сложная картина наблюдается при изучении адсорбционного поведения СВ7 с катионом органического красителя DEC. Полученные для концентраций СВ7 и DEC в интервале 5\*10<sup>-6</sup> – 10<sup>-6</sup> М данные свидетельствуют об адсорбции изучаемого катионного комплекса в широком интервале потенциалов. Следует отметить несколько более замедленное достижение предельного значения емкости по сравнению с описанными выше комплексами. При сканировании потенциала к положительным значениям на С,Е-зависимостях наблюдается образование перед анодным потенциалом адсорбции-десорбции небольшой ступеньки, свидетельствующей о перестройке формируемого в предшествующей широкой области потенциалов слоя адсорбата. Отвечающие этой области значения емкости примерно в два раза больше, чем при более отрицательных потенциалах. Это может быть объяснено, как это было сделано ранее при изучении адсорбции комплекса CB6 Na<sup>+</sup>, формированием в области адсорбции двух структур, одна из которых является бислойной (область вблизи потенциала нулевого заряда и более отрицательные потенциалы), а другаямонослойной (область, примыкающая к анодному потенциалу адсорбции-десорбции). Следует отметить, что при сканировании потенциала в обратном направлении на  $C_{,E}$ зависимостях подобная ступенька не наблюдается. Подобное различие может быть объяснено так же, как это было сделано выше для других комплексов, различными исходными условиями формирования адсорбционного слоя (трансформация слоя, образованного при отрицательных потенциалах, либо формирование слоя из диффундирующих из объема раствора частиц при положительных зарядах поверхности). При наименьшей использовавшейся концентрации область адсорбции резко сужается, и подобная ступенька отсутствует при любом направлении сканирования. При анодном потенциале адсорбции-десорбции имеет место очень резкий скачок емкости, что является характерным признаком адсорбционного поведения двумерных конденсированных слоев органических соединений на электродах. Столь резкое изменение дифференциальной емкости с потенциалом в этой области может быть также обусловлено тем, что процессы адсорбции-десорбции катионного комплекса происходят при изменении положительного заряда электрода.

С использованием полученных данных были выполнены расчеты параметров адсорбции, характеризующих важнейшие свойства адсорбционных слоев исследованных соединений на границе электрод/раствор. Поскольку свойства слоев

адсорбатов, формируемых в исследуемых системах на границе электрод/раствор, принципиально различаются для областей потенциалов адсорбции, отвечающих противоположным зарядам поверхности электрода, расчеты проводились для каждого из указанных участков отдельно. С использованием найденных адсорбционных параметров удается удовлетворительно описать экспериментальные зависимости. Ни для одной из систем, так же, как и для ранее исследованных, не удалось найти единого набора параметров адсорбции, которые позволяли бы описать экспериментальные зависимости во всем интервале потенциалов адсорбции. Очевидно это свидетельствует о глубоком изменении свойств адсорбционных слоев, происходящих под влиянием потенциала электрода.

## Список использованных источников

1. R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, Ueber Condensationsproducte aus Glicoluril und Formaldehyd // Justus Liebigs Ann. Chem. -1905.- 339-1.

2. W.A .Freeman, W.L. Mock, N.-Y., Shih, Cucurbituril // J. Am.Chem. Soc.- 1981.-103-7367.

3. E. Masson, X. Ling, R. Joseph, L. Kyeremeh-Mensah, X. Lu, Cucurbituril Chemistry: a tale of supramolecular success// RSC Advances.- 2012.-2-1213.

4. Khaleel I. Assaf, Werner M. Nau , Cucurbiturils: from synthesis to high-affinity binding and catalysis// Chem. Soc. Rev.- 2015.- 44-394.

5. E.V.Stenina, L.N. Sviridova, Characteristics of the cucurbit[5]uril adsorption layer on the electrode/solution interface // Mendeleev Commun. -2015.- 25-9.

6. E. V.Stenina, L.N. Sviridova, D.A. Ivanov, Adsorption of cucurbit[6]uril on the electrode/solution interface//Mendeleev Commun.- 2016.-26- 410.

7. S. Moghaddam, Ch. Yang, M. Rekharsky, Y.Ho Ko, K. Kim, Y. Inoue, M.K. of M2 Affinity Gilson, New Ultrahigh Affinity Host-Guest Complexes of Cucurbit[7]uril with Bicyclo[2.2.2]octane and Adamantane Guests: Thermodynamic Analysis and Evaluation Calculations // J. Am. Chem. Soc.- 2011.-133-3570.

8. Lu Cui, Suresh Gadde, Wei Li, and Angel E. Kaifer, Electrochemistry of the Inclusion Complexes Formed Between the Cucurbit[7]uril Host and Several Cationic and Neutral Ferrocene Derivatives// Langmuir.-2009.-25-13763.

9. Kh.Petrov, D.A.Ivanov, D.V.Golubkov, S.P.Gromov, M.V.Alfimov, The effect of cucurbit[7]uril on photophysical properties of aqueous solution of 3,30-diethylthiacarbocyanine iodide dye//Chemical Physics Letters.-2009.- 480-96.

## ГОЛОГРАФИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ КОМПОНЕНТОВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

А.В. Крайский<sup>1</sup>, В.А. Постников<sup>2</sup>, Т.В. Миронова<sup>1</sup>, А.А. Крайский<sup>3</sup>, М.А. Шевченко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН «Физический институт им.П.Н.Лебедева» Российской академии наук, Ленинский проспект, д.53, 119991, Москва, Россия

<sup>2</sup>ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова» Российской академии наук, Ленинский проспект, д.31, 119991, Москва, Россия

<sup>3</sup>Тарусский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,

ул. Вавилова, д. 38,119991, Москва, Россия

Голографические сенсоры (ГС) – это сравнительно новое направление в сенсорике, возникшее в 90-е гг. прошлого века [1,2] и оформившееся к 10-м гг. настоящего века. В последнее десятилетие все большее число исследователей обращает на них внимание, поскольку на основе ГС возможно создать новый класс диагностических устройств [3-10]. Как правило, ГС - это голограмма Денисюка, т.е. представляет собой слой на основе полимерной матрицы, в котором оптические свойства изменяются периодически по одному направлению, вследствие чего они отражают почти монохроматический свет, длина волны которого при нормальном падении равна удвоенному периоду слоев. При освещении белым светом в отражении сенсор имеет чистый спектральный цвет. В матрицу встроены специальные добавки, в результате взаимодействия которых с анализируемым веществом изменяется общая толщина слоя, а вследствие этого и период структуры, что приводит к изменению длины волны резонансного отражения, и цвет сенсора изменяется. Это можно регистрировать визуально или с помощью аппаратуры, и по изменению цвета можно с хорошей точностью определять концентрацию вещества. Т.е. ГС представляют собой новый класс диагностических устройств.

С помощью ГС можно измерять жесткость воды, ее кислотность, загрязненность ионами тяжелых металлов, бактериями и их спорами и многое другое. Перспективными представляются исследования качества воды, как в городских системах водоснабжения, так и для мониторинга экосистем природных водоемов. В литературе описаны ГС для мониторинга атмосферы, позволяющие определять содержание горючих углеводородных газов в воздухе, его влажность и температуру. В перспективе можно думать о контроле соблюдения заданного температурного диапазона объекта при хранении и перевозке. Возможны и иные применения.

К достоинствам ГС относится достаточно высокая чувствительность, причем для некоторых классов веществ – чувствительность к следовым концентрациям, - достаточно высокая точность, многоканальность, возможность одновременного измерения пространственно неоднородных распределений, визуальная оценка отклика или точная обработка цифровых изображений для одного и того же датчика, на базе

этого – возможность работы с бытовыми визуальными устройствами, в частности с мобильными устройствами, возможность на стадии изготовления достаточно простого внесения изменений в состав сенсора для работы с теми или другими компонентами, т.е. перенастройка на другой аналит, обратимость, возможность работы в реальном времени, простота работы, возможность работы без добавления химических реагентов, отсутствие токсичных продуктов, выделяющихся при работе, т.е. достаточно высокая экологичность, невысокая стоимость, возможность применения микрофлюидной техники. Все это позволяет проводить большое количество анализов с высокой скоростью в течение длительного времени.

ГС могут применяться в различных областях: в медицине, в экологии, для мониторинга окружающей среды, в том числе, водных ресурсов, в пищевой промышленности, технике.



Рисунок 1 - Типичный вид экспериментального спектра отражения сенсора (сплошная линия) и его аппроксимация гауссовой функцией (штриховая линия) [5]



Рисунок 2 - Примеры отклика ГС для ионов некоторых 1-3-х-валентных металлов [5] в зависимости от концентрации

Они могут найти массовое применение в быту, например, для контроля питьевой воды на содержание ионов металлов (или иные компоненты). В медицине и биологии сенсоры могут найти применение для определения концентраций различных компонентов биологических жидкостей.



Рисунок 3 - Спектры отражения сенсора при наличии различных ионов металлов в воде [5]

На основе ГС можно изготавливать чипы с проведением на одном чипе многих анализов одновременно. Обсуждается разработанная для этого методика определения длины волны узкополосного отражения голографическим слоем с помощью цифровых изображений. Обсуждаются возможности применения цифровой изобразительной техники, включая смартфоны, для использования их как спектрометрических (на основе колориметрического подхода) регистраторов отклика сенсоров. По сравнению со спектрометрами, распространенная цифровая техника значительно удешевляет и упрощает измерения. Это существенно для оперативного мониторинга экологических параметров, в особенности, в полевых условиях.





# Holographic sensor concept



Рисунок 5 - Крайский А.В., Постников В.А., Миронова Т.В. – 2013 предложения использования смартфона для регистрации длины волны отклика ГС и определения содержания аналита

Точность определения измеряемых параметров ГС сенсоров определяется спектральной шириной спектра отражения. Ширина для большей точности должна быть мала. Спектральная ширина при малой дифракционной эффективности (ДЭ) определяется только толщиной слоя (ширина тем меньше, чем толще слой). Это выполняется до значений ДЭ не более 0.1. При большем значении ДЭ ширина увеличивается с ростом ДЭ. Поэтому желательно, чтобы величина ДЭ не превышала 0.4 [11], пока не изменяется заметно форма пика.

В различных зонах площади ГС можно проводить независимые измерения различных проб и/или определение различных компонентов. Для проведения одновременных измерений и сокращения времени измерений для узкополосного излучения был разработан метод определения длины волны этого излучения [12-13] по цветности цифрового изображения поверхности сенсора. В зависимости от длины волны точность ее определения составила от 0.2 нм до 2 нм.

При определении концентрации глюкозы в сыворотке или в плазме крови, присутствие в них солей щелочных металлов вызывало падение чувствительности к глюкозе почти на порядок – от 6 нм/ммоль до 0.44 нм/ммоль. Эта проблема была преодолена посредством преобразования глюкозы в сорбитол. В результате чувствительность при наличии солей металлов была повышена до 400 нм/ммоль.

При спектрометрическом измерении длины волны отклика ГС с помощью миниспектрометра с волоконным входом стандартное отклонение составляет 0.05 нм при спектральной ширине аппаратной функции 5 нм. При чувствительности сенсора 60 нм/моль прецизионность определения глюкозы составляет около 0.86 мкМ. При повышении чувствительности до 400 нм/ммоль величина стандартного отклонения для глюкозы уменьшится еще в несколько раз. Т.о. полученные сенсоры значительно превосходят требования, предъявляемые для бытовых электронных глюкометров, составляющие 15% и не менее 0.83 ммоль/л. На основе этого совместно с биофизиками с помощью ГС было измерено снижение на 12% концентрации глюкозы в плазме крови после насыщения венозной крови кислородом [14].

Отметим, что в последнее время в медицине увеличивается потребность в экспресс-диагностике (см, например, [15]), поскольку при многих серьезных

распространенных заболеваниях именно применение экспресс-диагностики позволяет ускорить начало лечения до нескольких часов, что является жизненно важным для спасения людей.

В [15] проводится сравнение мирового производства средств лабораторной диагностики в 2012 г и в 2017 г. В 2012 г. весь рынок средств лабораторной диагностики оценивался в 52.5 млрд. долларов, а раздел экспресс диагностики – 15 млрд. долл., составляя 28.6% всего рынка. На 2017 рост объема всего рынка средств лабораторной диагностики оценивался на 40.2%, а рост объема экспресс-диагностики оценивался на 47.3 %, т.е. экспресс-диагностика – сильно востребованный сегмент рынка. Близкие оценки приводит и маркетинговая компания Markets&Markets для диагностики invitro в целом [16]. В 2016 г.: объем рынка по совокупности продуктов оценивался в 60.22 млрд. долл., а к 2021 г. ожидается в размере 78.7 млрд. долл. Подобную же тенденцию показывают оценки этой же компании для более ранних лет [9].

#### Выводы

Голографические сенсоры являются новым классом диагностических средств с широким спектром анализируемых компонентов и высокой чувствительностью. Работы, проведенные как за рубежом, так и у нас, показывают, что голографические сенсоры являются серьезным претендентом на создание на их основе простых в работе, дешевых, малогабаритных и легких аналитических комплексов широкого спектра назначения.

Мы считаем, что в первом приближении основные проблемы по разработке анализатора глюкозы решены на уровне НИР. Далее требуется детальное сравнение этих анализаторов с существующими на настоящий момент. Пока имеется возможность провести технологическую проработку производства этих сенсоров и их внедрения в практику. При этом имеет смысл ставить задачу шире создания анализатора на одно вещество и проводить разработку комплексного анализатора ряда значимых анализируемых компонентов.

Представляется, что дальнейшее развитие работ по голографическим сенсорам следует вести как в направлении разработки концепции применения этих комплексов, их технологической проработки и развертывания производства таких комплексов, так и в направлении разработки анализа различных веществ.

## Список использованных источников

1. WO Patent Application 1995026499 A1, Hologram used as a sensor. // Lowe, C. R.; Millington, R. B.; Blyth, J.; Mayes, A. G., - Опубл. October 5, 1995

2. MillingtonR, Mayes A, Blyth J, and Lowe C. R HolographicsensorforProteases. Anal. Chem. 1995; v.67, p.4229–4233

3. Mayes, A.G. A holographic alcohol sensor / A.G.Mayes [et al.]// Anal. Chem. - 1999; - v.71, - p.3390-3396.

4. Toal V. Introduction to Holography CRC Press: Boca Raton, FL, 2011. – 441 p.

5. Крайский А.В., Постников В.А., Султанов Т.Т., Хамидулин А.В. // Квантовая электроника. — 2010, — Том 40. - №2.-с. 178 – 182.

6. Postnikov, V.A.; Kraiskii, A. V.; Sergienko, V. I. (**2013**). Holographic Sensors for Detection of Components in Water Solutions, in book "Holography - Basic Principles and Contemporary Applications", Dr. Emilia Mihaylova (Ed.), ISBN: 978-953-51-1117-7, InTech, DOI: 10.5772/53564. p.103-128.

7. Mihaylova E., Cody D., Naydenova I., Martin S. and Toal V. (**2013**). Research on Holographic Sensors and Novel Photopolymers at the Centre for Industrial and Engineering Optics, in book "Holography - Basic Principles and Contemporary Applications", Dr. Emilia Mihaylova (Ed.), ISBN: 978-953-51-1117-7, InTech, DOI: 10.5772/56061. p.89-102.

8. Yetisen, A. K.; Naydenova, I; da Cruz Vasconcellos, F.; Blyth, J.; Lowe, C.R. // "Holographic Sensors: Three-Dimensional Analyte-Sensitive Nanostructures and Their Applications", Chem. Rev.- **2014**. – 1409300950.

9. Yetisen, A.K., et al., Photonic hydrogel sensors//Biotechnol Adv. - **2016**. - 34(3):250-71. Epub**2015** Oct 17/

10. M.Zawadzka, T.Mikulchyk, D.Cody, S.Martin, A.K.Yetisen, J.L.Martinez-Hurtado, H.Butt, E.Mihaylova, H.Awala, S.Mintova, S.H.Yun and I.Naydenova. Photonic Materials for Holographic Sensing in M.J. Serpe et al. (eds.), Photonic Materials for Sensing, Biosensing and Display Devices, Springer Series in Materials Science 229, **2016**. DOI 10.1007/978-3-319-24990-2\_11

11. Крайский А.А., Крайский А.В., // Квант. электроника, —2016 — Том 46 №6, С. 558–566.

12. Крайский А.В., Миронова Т.В., Султанов Т.Т., // Квант. Электроника.// 2010. - Т. 40. - №7. - с.652 - 658.

13. Крайский А.В., Миронова Т.В., Султанов Т.Т., // Квант. Электроника.// 2012. —Т. 42. - №12. - с. 1137-1139.

14. Зайцева Г.В., Зарицкий А.Р., Кириченко М.М., Краснова М.А., Крайский А.В., Постников В.А., Шевченко М.А. // Краткие сообщения по физике ФИАН. —2017. – Т.44. - №6. - С.3.

15. Стеблина, Ю.В. Решение актуальных задач экспресс - диагностики[Электронный ресурс] – Режим доступа:https://www.fedlab.ru/upload/medialibrary/c2f/steblina-yuv-\_ekspress\_diagnostika.-

rostov\_na\_donu-02-iyunya-2015.pdf Заглавие из документа. -2015 - (Дата обращения: 21.03.2018).

16. In Vitro Diagnostics/IVD Market by Product, Application - Forecast to 2021 [Электронныйресурс]. - Режимдоступа: https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/ivd-in-vitro-diagnostics-market-703.html. Заглавиесэкрана. (Датаобращения: 21.03.2018).

## МЕТОД КОГЕРЕНТНОЙ ФАЗОВОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ВНУТРИКЛЕТОЧНЫХ ДИНАМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А.В. Кретушев, Т.В. Вышенская, О.Ю. Лисина, А.М. Савилов, И.В. Кузьмина, Н.П. Танетова, Е.А. Андрущак, И.Н. Абросимов, А.А. Евдокимов

РТУ МИРЭА, проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

Методом когерентной фазовой микроскопии показана возможность оценивать количественные параметры живых клеток. Фазовые параметры внутриклеточных структур были определены для клеток из неизменённого участка и пораженного раком участка опухоли молочной железы. Оптическими характеристиками и сигналами, которые сопровождались внутриклеточные динамические процессы в нормальных и раковых клетках, были интенсивность, характерные сигналы и спектры флуктуаций фазовой толщины. Эти наблюдения показали разные морфо-функциональные состояния нормальных и раковых клеток.

Исследования морфо-функциональных состояний живых клеток имеет важное фундаментальное и практическое значение для биологии клетки и диагностики в медицине [1]. Когерентная фазовая микроскопия (КФМ) позволяет получить количественные данные об оптической разности хода или фазовой толщине клетки с точностью до единиц нанометров. По сравнению с другими методами оптической фазовой микроскопии [2-6] в КФМ сочетаются высокая чувствительность по фазовой толщине (до 1 нм), высокое пространственное разрешение (до 50 нм) и высокое временное разрешение (до 1 мсек).

Для анализа морфологии и прижизненных динамических процессов в клетках мы использовали когерентный фазовый микроскоп «Эйрискан» [7], в котором измерения оптической разности хода производились компенсационным методом при периодической модуляции фазы волны в опорном плече модифицированного интерферометра Линника.

В фазовом изображении клетки выделялись внутриклеточные структуры методом интегральных функций, впервые предложенном в [8].

Для обнаружения динамических процессов, происходящих, в клетке в момент регистрации её фазового изображения, ранее нами был разработан метод растровой регистрации динамических процессов (РРДП) [9]. Этот метод заключается в записи фазового изображения растровым способом и последующей цифровой обработке растрового фазового изображения для обнаружения областей с повышенной интенсивностью флуктуаций фазовой толщины. Информация о локализации динамических процессов получается одновременно с вводом фазового изображения. Количественные данные о значениях интенсивности флуктуаций в активных областях фазового изображения оказались полезны для диагностики морфо-функционального состояния живой клетки.

Результаты анализа флуктуаций в активных областях фазового изображения клетки из неизмененного участка опухоли молочной железы представлены на рисунке 1. На фазовом изображении клетки (рисунок 1а) показаны области с различной локализацией динамических процессов в спектральных диапазонах [1; 2] Гц (черная линия контура) и [2,5; 3,5] Гц (красная линия контура). На Рисунке 16 в профилях интенсивности флуктуаций фазовой толщины I(у) для спектральных диапазонов [1; 2] Гц (черная сплошная линия) и [2,5; 3,5] Гц (красная линия), совмещенных с профилям фазовой толщины h(у) (пунктирная линия) вдоль вертикальной пунктирной линии на фазовом изображении клетки (рисунок 1а), видно, что минимальный размер активных областей достигает 100 нм, а происходящие динамические процессы локализованы в зонах 2 (цитоплазма) и 3 (ядро) соответственно.



Рисунок 1 - Результаты анализа флуктуаций в активных областях фазового изображения клетки из неизмененного участка опухоли молочной железы

На рисунке 1в показаны профили распределения интенсивности флуктуаций фазовой толщины I(x) в спектральных диапазонах [1; 2] Гц (черная сплошная линия) и [2,5; 3,5] Гц (красная линия) которые совмещены с профилем фазовой толщины h(x) (пунктирная линия) вдоль горизонтальной пунктирной линии на риснке 1а. Минимальный размер активных областей в этом сечении достигает значения 90 нм. Спектр флуктуаций фазовой толщины r(F) в окрестности точки Р фазового изображения с координатами x = 4,6 мкм и y = 3 мкм, показал наличие контрастных спектральных компонент на частотах 1,2 Гц и 2,7 Гц.

Результаты анализа флуктуаций в активных областях фазового изображения раковых клеток (рисунок 2) показали отсутствие в спектрах интенсивных компонент на частотах до 2 Гц, наблюдавшихся в случае клеток из неизмененного участка опухоли. На рисунке 2а поверх фазового изображения раковой клетки нанесены области локализации динамических процессов в спектральных диапазонах [6,5; 7,5] Гц (черная линия контура) и [2,5; 3,5] Гц (красная линия контура). Профили распределения интенсивности флуктуаций фазовой толщины I(у) (рисунок 2б) в спектральных диапазонах [6,5; 7,5] Гц (черная сплошная линия) и [2,5; 3,5] Гц (красная линия) и [2,5; 3,5] Гц (красная линия) и где совмещены с профилем фазовой толщины h(у) вдоль вертикальной пунктирной линии на рисунке 2а.





Видно, что заметный вклад в области (4) ядрышек вносят флуктуации с частотой около 7 Гц, что подтверждает спектр флуктуаций фазовой толщины r (F) в окрестности точки P, находящейся на пересечении пунктирных линий (рисунок 2а).

Проведённый анализ полученных фазовых изображений живых опухолевых клеток молочной железы показал наличие локальных (менее 100 нм) активных областей флуктуаций фазовой толщины. Интенсивность флуктуаций достигала 20 нм<sup>2</sup> при размерах активной области от 90 нм до 200 нм. Возможность регистрации с помощью фазовых изображений флуктуаций на участках, меньших радиуса Эйри, имеет объяснение и была нами обозначена как сверхразрешение в динамических фазовых изображениях [10].

Результаты спектрального анализа флуктуаций в активных областях фазового изображения раковых клеток показали отсутствие в спектрах интенсивных компонент на частотах до 2 Гц, наблюдавшихся в клетках неизмененного участка опухоли. Таким образом, показана возможность диагностики на клеточном и субклеточном уровне по интенсивности и характерным частотам флуктуаций фазовой толщины.

Использование когерентной фазовой микроскопии позволило получить доказательства локальности флуктуаций в окрестности ядрышка и определить его диагностическую ценность. Синтез пре-рибосом происходит в строго определённой области ядрышек интерфазных клеток на границе с плотным фибриллярным компонентом (ПФК), а размеры ядрышка и связанная с синтезом пре-рибосом интенсивность флуктуаций являются значимыми параметрами для характеристики морфо-функционального состояния клетки.

## Список использованных источников

1. Ю.С. Ченцов Введение в клеточную биологию / Учебник для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.

2. 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.

3. Игнатьев П.С. и др. Лазерная интерференционная микроскопия для нанобиотехнологий // Медицинская техника. – 2013.–№1. –с. 277-230.

4. Shaked N., at al. Whole-cell-analysis of live cardiomyocytes using wide-field interferometric phase microscopy // Biomedical optics express. – 2010. – vol. 1, №2. – p. 706-719.

5. Popescu G., at al. Diffraction phase microscopy for quantifying cell structure and dynamics // Optics Letters. – 2006. – vol. 31. – p. 775-777.

6. G. Goldstein and K. Creath, "Quantitative phase microscopy: automated background leveling techniques and smart temporal phase unwrapping" Appl. Opt.54(16), 5175-85 (2015). doi: 10.1364/AO.54.005175.

7. Тычинский В.П. Когерентная фазовая микроскопия внутриклеточных процессов // УФН. – 2001. – т. 171, №6. – с. 649-662.

8. V.P. Tychinsky, A.V. Kretushev, I.V. Klemyashov, V. D. Zverzhkhovskiy, T.V. Vyshenskaya, and A.A. Shtil Quantitative phase imaging of living cells: application of the phase volume and area functions to the analysis of nucleolar stress J. Biomed. Opt. 18 (11), 2013.

9. Иванов А.Б., Кретушев А.В., Игнатьев П.С., Вышенская Т.В., Тычинский В.П. Растровый метод локализации нанометровых областей активности в фазовых изображениях клеток // Российские нанотехнологии. –2007. – Т. 2. –№ 5-6. –С. 120-125.

10. Кретушев А.В., Тычинский В.П. Сверхразрешение на сингулярных участках фазовых изображений // Квантовая электроника. –2002.–Т. 32.–№ 1.–С. 66-70.

УДК 681.7

## МНОГОКАНАЛЬНЫЕ «СМОТРЯЩИЕ» ОЭС КРУГОВОГО И СЕКТОРНОГО ОБЗОРА С ВЫСОКИМ УГЛОВЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ И БЫСТРОДЕЙСТВИЕМ

В.Н. Бодров<sup>1</sup>, Н.В. Прудников<sup>2</sup>, С.Е. Панков<sup>3</sup>

 ФГБУ ВО «Национальный исследовательский университет «МЭИ», ул. Красноказарменная, д.14, 111250, Москва, Россия.
<sup>2</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия
<sup>3</sup>Управление перспективных межвидовых исследований и специальных проектов Минобороны России, 119160, Москва, Россия

#### Аннотация

Рассматриваются вопросы разработки, реализации и некоторые аспекты применения многоканальных смотрящих (несканирующих) оптико-электронных секторного обзора с высоким систем кругового И однородным угловым (пространственным) разрешением бысродействием. Многоканальные ОЭС И позволяют определять в реальном масштабе времени с высокой точностью угловые координаты всей совокупности наблюдаемых малоразмерных, высокоманевренных целей и осуществлять их автоматическое сопровождение. В основу построения многоканальных ОЭС положен модульный принцип, позволяющий реализовать требуемые угловые поля обзора при максимально высоком быстродействии.

#### Актуальность

Одно из важнейших достижений авиационной техники последних десятилетий является создание новых типов беспилотных малоразмерных высокоманевренных «интеллектуальных» летательных аппаратов (БПЛА) и высокоточных крылатых ракет, способных эффективно работать на средних, малых и предельно малых высотах Сегодня они становятся составной частью единой боевой системы ведения локальных и сетецентрических войн. Прогресс в развитии беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) и новых типов ракет выдвигает принципиально новые требования к системам обнаружения, слежения и быстрой выдачи точного целеуказания средствам противодействия. Поэтому вопросы разработки и совершенствования систем из первых мест [1].

Сегодня существует множество беспилотных летательных аппаратов (дронов) и их число постоянно увеличивается. Так уже в 2012г. на вооружении ВС США находилось почти 7.5 тысяч БПЛА различных модификаций, отличающихся размерами, весом, назначением и выполняемыми функциями.

БПЛА условно подразделяют на весовые категории. Это нано БПЛА - весом до 1 кг, микро – до 10кг, мини - до 50 кг и класс тяжелых дронов. Одной из основных
тенденций развития беспилотных средств является уменьшение их размеров. В США существует программа «Soldier Borne Sensors», направленная на внедрение малоразмерных разведывательных БПЛА, как средств снабжения разведывательной информацией батальонов, рот, взводов и даже отдельных солдат. Характерной иллюстрацией этой тенденции может служить разведывательные БПЛА типа *PD*-100 «*Black Hornet Nano*». Их длина не превышает 10 сантиметров, а вес 120 граммов. Аппарат оснащен тремя камерами наблюдения. Продолжительность практически бесшумного полета около получаса. Комплект из 2-х нано дронов и станции - пульта управления не превышает 1.5 кг и умещается в кармане. Эти нано дроны способны выполнять разведку, наблюдение, рекогносцировочную поддержку и доступ к удаленным местам, обеспечивая ситуационную осведомленность в радиусе порядка 1 км. *PD*-100 прошли успешные испытания в Афганистане. С 2012г ведется их серийный выпуск [2].

Наибольшие трудности сегодня возникают при обнаружении нано, микро БПЛА. Они малозаметны визуально, а чрезвычайно малый ЭПР и использование композитных материалов в сочетании со «*Stealth*» технологий делает их практически невидимыми для РЛС. Существующие зенитно-ракетные и зенитно-артиллерийские комплексы, оснащенные радиолокационными средствами обнаружения, при многих достоинствах оказываются малоэффективными в борьбе с новейшими типами малоразмерных БПЛА. Так в ходе операции США и НАТО в бывшей Югославии комплексы ПВО, использующие активную радиолокацию, оказались совершено беспомощными в борьбе на малых и предельно малых высотах с массированным применением высокоточных крылатых ракет, которые являются существенно более крупными целями, по сравнению с большинством БПЛА. При этом противорадиолокационными

Дополнительные проблемы у систем противодействия появляются при реализации концепции боевого применения БПЛА, получившей название «SWARM (рой, стая)» Она реализует тактику совместного применения группы БПЛА, способных обмениваться разведывательной информацией и осуществлять взаимную коррекцию ударных действий, включая их совместные действия против систем ПВО.

Для эффективного противодействия группам ударных и одиночным нано БПЛА требуется разработка и создание систем, способных осуществлять непрерывный круглосуточный детальный анализ всех изменений, происходящих (наблюдаемых) в каждом элементе (точке) контролируемого воздушного пространства и быстро реагировать на все возможные признаки, указывающие на появление БПЛА. Поэтому актуальны работы по созданию принципиально новых пассивных оптико – электронных систем, которые обладали бы рядом существенных преимуществ перед радиолокационными средствами.

ОЭС потенциально обладают большими потенциальными возможностями при работе с высокоманевренными малоразмерными (с ЭПР менее 0,05 кв.м) целями на сверхмалых, малых, а в ряде случаев, и средних высотах. Они позволяют обеспечить

более высокие быстродействие и точность определения угловых координат малоразмерных целей. Имеют несопоставимо меньшую стоимость, массу и габариты.

Цель работы изложить некоторые результаты, полученные в ходе, реализации работ (шифры НИР: «Обзор», «Обзор МЭИ»), выполненных по заказу СПП при Президиуме РАН, по многоканальным смотрящим спектрозональным ОЭС кругового и секторного обзора, позволивших решить задачи обнаружения в реальном масштабе времени всей совокупности целей, находящихся в заданном поле зрения, их автоматическое сопровождение, определение и выдачу угловых координат.

## Сканирующие ОЭС кругового и секторного обзора

Исторически первыми были сканирующие ОЭС кругового и секторного обзора. В настоящее время существует большое разнообразие сканирующих ОЭС, которые осуществляют последовательный непрерывный или дискретный (по секторный) обзор заданной области пространства. Сканирующие ОЭС часто не обеспечивают требуемой эффективной (рабочей) чувствительности и быстродействия, которые необходимы для работы с высокоманевренными, малоразмерными целям. Одной из причин этого является относительно низкие значения мгновенного углового поля зрения используемых объективов. Попытки расширить мгновенное поле зрения за счет использования широкоугольных объективов, приводили к неизбежному снижению фокусного расстояния объектива, что влекло за собой уменьшение относительного отверстия объектива, т.е. его «энергетики», и эффективной (рабочей) чувствительности всего оптического звена. При этом снижались дальность обнаружения целей и угловое разрешение ОЭС [3,4].

В ОЭС с дискретным сканированием время обзора рабочей области (зоны, сектора) пространства, как правило, измеряется секундами. Так, ОЭС управления артиллерийскими установками ЗРАК ЗМ89 «Палаш / Пальма», при мгновенном поле зрения ТВ-системы 2 х 3 град., обеспечивающем дальность обнаружения воздушных целей 6-10 км, требуемое время автоматического поиска в угловом поле - секторе 60°х 16° составляет около 3 секунд [5 -7]. При азимутальном угле обзора 180°, время однократного просмотра пространства будет приближаться к 10 секундам, а при азимутальном угле 360°, необходимом, например, для отражения залповой атаки с различных направлений, время обзора становится недопустимо большим.

Отметим, что сегодня потенциальные возможности И резервы по совершенствованию одноканальных оптико-электронных систем, т.е. OЭC. использующих одиночные ТВ и (или) ТПВ камеры, практически исчерпаны, если не принимать во внимание практику замены используемых фоточувствительных сенсоров более совершенными. Для успешного противодействия новейшим образцам ВТО требуемое время реакции ОЭС на изменения обстановки, включая время выдачи координат целей, должно быть снижено, как минимум, на порядок и не должно превышать долей секунды.

Радикальным решением проблемы является отказ от сканирующих и переход к *многоканальным «смотрящим»*, т.е. не сканирующим ОЭС, которые обеспечивали бы получение адекватной, практически мгновенной информации об окружающей

обстановке с требуемым угловым (пространственным) разрешением и обладали бы максимально высокой эффективной чувствительностью в заданных углах обзора пространства.

# Особенности смотрящих ОЭС кругового обзора

В оптико-электронных систем «смотрящего» типа (смотрящих ОЭС) каждый фоточувствительный элемент (пиксель) матричного фотоприемники непрерывно осматривает один и тот же элемент пространства. Совокупность сигналов всех пикселей матрицы образует *фотоприемный канал*, позволяющий постоянно осматривать всю совокупность элементов выбранной области пространства.

В смотрящих **ОЭС** *кругового обзора* оптическое звено и фотоприемный канал формирует изображение с мгновенным азимутальным углом 360° [8-12]. Такие ОЭС обладают рядом бесспорных преимуществ перед сканирующими системами. Они обеспечивают максимально возможную для данного класса фотоприемников рабочую (эффективную) чувствительностью, поскольку непрерывно (без перерывов и пропусков) принимают все информационные фотоны, т.е. фотоны, исходящие от целей и достигающие фоточувствительной поверхности матрицы. Благодаря этому они позволяют реализовать наибольшую дальность кругового обзора.

Другая важная особенность смотрящих ОЭС состоит в том, что в них достаточно просто осуществлять эффект накопления во времени сигналов (сигнальных фотонов). Это облегчает борьбу с некоррелированными шумами и позволяет существенно повысить отношение сигнал - шум ОЭС.

Кроме того, в смотрящих ОЭС достаточно просто реализовать в реальном масштабе времени алгоритм, так называемого, межкадрового вычитания. Благодаря этому удается, при необходимости, устранять с экрана стационарные и квазистационарные (неподвижные и малоподвижные) объекты, т.е. постоянно «очищать» экран от объектов, не представляющих интерес для анализа изменений текущей ситуации и, как правило, затрудняющих работу оператора. Например, легко устранять облака, постоянные засветки, тени предметов и объектов и т.д.

И наконец, сочетание алгоритмов накопления и межкадрового вычитания, составляет основу построения цифрового детектора движения, благодаря которому удается в реальном масштабе времени непрерывно выделять и отображать на экране всю совокупность движущихся объектов и целей. При этом одновременно можно постоянно получать информацию об угловых координатах и скорости каждой цели. Это, в свою очередь, позволяет строить траектории движения целей и прогнозировать их ожидаемое положение в последующие моменты времени.

Отмеченные особенности смотрящих ОЭС являются чрезвычайно важными в случаях, когда применяется тактика групповой атаки и когда направление ожидаемой атаки неизвестно.

Смотрящие ОЭС кругового обзора можно разделить две группы: одноканальные и многоканальные ОЭС. В одноканальных смотрящих и сканирующих ОЭС, используется одиночный приемник изображения, построенный на базе матричного фоточувствительного ТВ или ТПВ сенсоров. Сегодня известно большое многообразие

смотрящих одноканальных устройств кругового обзора. Они отличаются, главным образом, структурой и конструкцией оптического звена, которое представляет собой либо специальные зеркально - линзовые объективы, с зеркальными поверхностями сложного профиля, либо разнообразные оптические панорамные блоки, либо специальные оптические насадки и т.д.

Основным достоинством одноканальных смотрящих систем является их простота и относительно небольшие габариты и вес. Принципиальным недостатком таких систем является проблема получения высокого однородного углового (пространственного) разрешения в сочетании с высокой однородной чувствительности по всему полю обзора. Поэтому одноканальные смотрящие ОЭС кругового обзора находят ограниченное применение, когда не требуется высокое угловое разрешение и допустимы существенные пространственные искажения перспективы [11].

## Многоканальные смотрящие ОЭС кругового обзора

Для реализации потенциальных возможностей смотрящих ОЭС необходимо чтобы *оптическое звено*, реализуя обзор пространства, обеспечивало сочетание высокого однородного углового (пространственного) разрешения с высокой однородной чувствительностью фотоприёмных устройств, при максимально высокой скорости обновления получаемой информации. По совокупности этих характеристик многоканальные смотрящие ОЭС кругового обзора обладают бесспорными преимуществами перед одноканальными ОЭС.

Существенную роль при реализации требуемых характеристик и параметров играет электронная часть ОЭС. На электронную часть современных ОЭС кругового обзора возлагается целый ряд задач, которые должны решаться в реальном масштабе времени. Это качественное быстрое считывание и передача получаемых изображений. Обработка и получение данных, необходимых для своевременного обнаружения всей совокупности целей, находящихся в поле зрения. ОЭС. Их автоматическое сопровождение и непрерывная выдача целеуказания.

Адекватной концепций построения современных ОЭС кругового обзора является использование множества самостоятельных смотрящих каналов, организованных и построенных по принципу корректного (согласованного) «сшивания» всей совокупности отдельных независимых секторных видеосигналов изображений, поступающих по соответствующим каналам от матричных фоточувствительных ТВ и ТПВ сенсоров. При этом результаты цифровой обработки всей совокупности видеоданных должны отображаться на мониторе, как единое целостное неискаженное изображение осматриваемого пространства, а сама обработка обеспечивать возможность оперативного выбора и детального просмотра наиболее интересных фрагментов окружающей обстановки.

На рисунке 1 представлена простейшая схема, иллюстрирующая принцип построения многоканальной ОЭС кругового обзора по типу «ромашки». Существенным недостатком этой схемы является наличие областей перекрытия между смежными секторами и присутствие «слепых» областей в ближней зоне осматриваемого пространства. Взаимное перекрытие смежных полей приводит к

328

появлению эффекта параллакса, препятствующего адекватному отображению информации об окружающей обстановке и однозначному определению угловых координат целей в зонах перекрытия.



Рисунок 1 - Пример простейшей схемы построения восьмиканальной (восьмисекторной) ОЭС кругового обзора

Одним из способов устранения параллакса является введение в схему (рисунок 1) системы дополнительных поворотных зеркал, в которой каждая камера ОЭС «смотрит» на свое зеркало. Расстояния между камерами и соответствующими зеркалами определяется фокусным расстоянием объектива и выбирается с учетом «сведения» выходных зрачков используемых объективов в единый виртуальный центр. Благодаря чему и обеспечивает беспараллаксный обзор.

На рисунке 2 в качестве примера представлен внешний вид оптического звена 10 – канальной беспараллаксной ОЭС. Такая схема построения оптического звена ОЭС позволяет обеспечить *однородное* угловое (пространственное) разрешение и чувствительности ОЭС по всему полю обзора. Отметим, что пространственная однородность углового разрешения является одной из важнейших характеристик, позволяющей использовать для ОЭС понятие *угловой точности целеуказания* (УТЦУ).



Рисунок 2 - Внешний вид оптического звена 10 - канальной беспараллаксной ОЭС кругового обзора

Значение угловой точности зависит от числа секторов - каналов ОЭС и массива пикселей, используемых фоточувствительных матричных приемников. Конкретное значение УТЦУ, например, по азимуту при работе с квазиточечными целями определяется выражением:

$$YTЦY = (360^{\circ} \ge 60') / (N \ge m)$$
 [угловые минуты]. (1)

Здесь N - число каналов; m – количество фоточувствительных пикселей в (горизонтально расположенных) строках матрицы (ТВ или ТПВ) камеры. Так, например, при m = 5000 и N =10 можно реализовать азимутальную УТЦУ не хуже 0,5 угловой минуты. Аналогичное значение будет иметь УТЦУ по углу места при использовании квадратных фоточувствительных матриц, т.е. матриц которых количество пикселей в строках и столбцах одинаково.

Важной особенностью схемы построения беспараллаксной ОЭС (рисунок 2) является возможность совместить ТВ и ТПВ каналы в каждом из секторов оптического звена. Схема совмещенной спектрозональной беспараллаксной ОЭС представлена на рисунке 3. Отметим, что реализация такой спектрозональной ОЭС не вносит принципиально новых особенностей построения оптического звена, кроме требования идентичности угловых полей зрения объективов ТВ и ТПВ каналов [12,13].



Рисунок 3 - Схема построения оптического звена совмещенной беспараллаксной спектрозональной ОЭС

## Средства обработки видеоинформации и быстродействие ОЭС

Возможность реализации высокого быстродействия (малого времени реакции) ОЭС определяется тремя факторами. Во-первых, быстродействием оптического звена, которое зависит от кадровой частоты, т.е. частоты обновления видеоинформации приемников изображения. От скорости обработки данных и величины потока видеоинформации, поступающего от ТВ, ТПВ камер.

Характерное время считывания (обновления) видеоинформации с фоточувствительных матриц составляет порядка 0,01 секунды, что соответствует кадровой частот 100Гц. Сегодня это типичные значения кадровой частоты для большинства современных матричных фотоприемников.

Существенно сложнее решаются задачи реализации необходимой скорости обработки всей совокупности видеоданных (видеосигналов). Качество получаемых результатов и необходимое быстродействие многоканальных ОЭС неразрывно связаны с теми потоками информационных данных, которые необходимо обрабатывать. Так, например, ежесекундный суммарный информационный поток видеоданных 10 канальной ОЭС при частоте обновления видеоинформации 100 Гц и 14 разрядной оцифровке видеопотока сигналов изображений при формате 2500х2000 пикселей, используемых фоточувствительных матриц, близок к одному <u>гигабайту</u>. Такие потоки данных близки к предельным значениям, которые сегодня способны обрабатывать в реальном масштабе времени мощные вычислительные комплексы.

Поэтому наиболее перспективным является путь независимой параллельной обработки видеоинформации каждого из каналов ОЭС. Однако и здесь возникают проблемы, связанные с потенциальными возможностями и быстродействием (доступных в настоящее время) микросхем цифровой обработки, передачи и хранения данных. Поэтому для обработки видеоданных внутри каждого из каналов было применено дополнительное глубокое распараллеливание и обработка видеопотока с использованием микросхем с изменяемой архитектурой - программируемых логических интегральных схем (ПЛИС).

В работе использовались ПЛИС типа *Stratix* IV *EP4SGX230*. Каждое из таких устройств содержит свыше 200 тысяч логических элементов, встроенную память объемом более 17 Мегабит и свыше 1200 собственных блоков умножения форматом 18х18. Гибкая архитектура ПЛИС и встроенные модули ФАПЧ позволяют формировать и принимать тактовые сигналы управления с частотами более 0.5 Гигагерца, что обеспечивало требуемую скорость взаимодействие с матричными фоточувствительными сенсорами.

На рисунке 4 представлен внешний вид вычислитель, построенного на базе ПЛИС типа *Stratix* IV *EP4SGX230*. Алгоритмы, использованные для параллельной обработки видеоданных, обеспечивали одновременный прием и предварительную обработку видеосигналов каналов, а также формирование и отображение на мониторе единого целостного изображения, окружающего пространство.



Рисунок 4 - Многоканальный вычислитель реального времени на базе ПЛИС

Для решения более сложных задач предусмотрены слоты (разъемы) расширения, к которым могут быть подключены дополнительные вычислители, повышающие возможности обработки видеоданных. Так в работе удалось решить в реальном масштабе времени задачи селекции движущихся целей, автоматическое определение их угловых координат, одновременное корреляционное сопровождение всей совокупности целей, выдачу целеуказания и оперативного управления видеоинформаций, выводимой на экран монитора.

### Модульный принцип построения многоканальных ОЭС.

Наряду с многоканальными ОЭС кругового обзора в ряде случаев представляют интерес смотрящие многоканальные секторные ОЭС с высоким пространственным разрешением и широкими угловыми полями, близкими, например, к 90°, 120° и 180°. Одиночная 120° или 180°система представляет интерес, когда необходим контроль задней полусферы самолета, танка и других разновидностей транспортных средств.

Комбинация нескольких таких ОЭС позволяет разнести их в пространстве и реализовать качественный круговой обзор пространства. Пространственное разнесение необходимо в тех случаях, когда в поле обзора попадают области или объекты, частично перекрывающие контролируемое пространство. Так две 180° многоканальные ОЭС, находящиеся в различных точках, например, с правого и левого борта корабля, позволяют получить адекватную картину окружающего пространства с азимутальным углом 360°.

Для построения таких систем целесообразно перейти к схеме, использующей метод пересекающихся в единой точке оптических осей объективов, используемых ТВ, ТПВ камер. На рисунке 5 представлена компьютерная модель четырехканальной ОЭС с пересекающимися оптическими осями. Здесь угловое поле зрения каждого объектива ТПВ камеры составляют 33,6°х 33,6°.



Рисунок 5 - Схема построения четырехканальной ОЭС с пересекающимися оптическими осями

На рисунке 6 представлена картина в ближней зоне пространства, осматриваемого четырехканальной ТПВ ОЭС, которая позволяет контролировать пространств в секторе 135°х 33,6°. Здесь видны области взаимного перекрытия смежных полей, что может приводить к появлению эффекта параллакса. Однако, как показали исследования в такой схеме ОЭС влияние параллакса, начиная с расстояний более 15-20 метров, пренебрежимо мало.



Рисунок 6 - Картина сектора пространства, осматриваемого четырехканальной ОЭС

Варьируя число каналов можно формировать устройства с требуемыми углами обзора. Например, реализация ОЭС из пяти таких же камер, обеспечивает результирующие углы обзора, близкие к 180° х 33,6°. Этот тип устройств можно рассматривать как однорядные матричные ТВ или ТПВ модули, размерностью (форматом) 4х1 и 5х1, соответственно.

Внешний вид тепловизионного модуля форматом 4x1 представлен на рисунке 7. Здесь использованы ТПВ камеры типа *XTM*-640 фирмы "*Xenics*", построенные на базе микроболометрического приемника типа *UL* 04 32 2, размерностью 640x480 пикселей. ИК-объектив имеет фокусное расстояние f = 18 мм, угловое поле зрения 33,63° x 33,6° и относительное отверстием, равное 1.



Рисунок 7 - Внешний вид четырехканального ТПВ модуля форматом 4x1 для области спектра 8-14 мкм

Другая разновидность четырехканальной ОЭС представлена на рисунке 8. Здесь оптические оси объективов камер так же имеют единую точку пересечения, однако оптические оси смежных объективов лежат попарно во взаимно перпендикулярных плоскостях. Такое устройство можно рассматривать как четырехканальный матричный модуль форматом 2х2.



Рисунок 8 - Четырехканальный ТПВ модуль форматом 2х2 для области длин волн 8-14 мкм

На рисунке 9 представлена картина в ближней зоне осматриваемого модулем пространства. Здесь так же наблюдаются области перекрытия, однако, их влияние (как и в рассмотренном выше устройстве) становится пренебрежимо малым при расстояниях, более 15-20 метров.



Рисунок 9 - Сектор пространства в ближней зоне, осматриваемого модулем форматом 2х2

Нетрудно представить шестиканальн модуль форматом (размерностью) 3х2, девятиканальный- форматом 3х3, форматами 3х4, 4х4, 5х5 и т.д.

Отмети важное обстоятельство. Модульный принцип построения позволяет создавать ОЭС, способное осматривать пространство близкое к полусферическому, т.е. создавать, так называемые, купольные ОЭС с требуемыми однородными по всему полю обзора значениями углового разрешения, быстродействием и чувствительностью.

### Проблемы и пути повышения дальности ИК ОЭС

В настоящее время не существуют фоточувствительные матрицы для среднего и дальнего ИК диапазонов с массивами более 2 мегапикселей. Это обстоятельство не позволяет реализовать ТПВ устройства с пространственным разрешением, сопоставимым с пространственным разрешением, матриц для видимой и ближней ИК областей спектра. Поэтому предельные значения дальности, вероятности обнаружения и распознавания малоразмерных целей с помощью ТПВ средств в настоящее время недостаточны при решении многих задач.

Попытки увеличить дальность ТПВ средств за счет использования более длиннофокусной оптики приводит к сужению угловых полей обзора, что ограничивает возможности работы с высокоманевренными целями. Модульный принцип построения ОЭС позволяют решить задачу повышения пространственного (углового) разрешения ТПВ устройств при сохранении неизменным угловых рабочих полей зрения.

Проиллюстрируем это на примере четырехканального модуля форматом 2х2. Основу модуля составляет матричные микроболометрические приемникм типа *XTM*-640 фирмы "*Xenics*", использующие фоточувствительную матрицу размерностью 640х480 пикселей. Заменим в модуле исходные объективы с фокусным расстоянием f= 18 мм и угловым полем 33,6°х 33,6° на объективы с удвоенным фокусным расстоянием. Хотя это уменьшит в двое первоначальное угловое поле каждого

335

отдельно взятого приемника изображения модуля, однако результирующее угловое поле ОЭС останется прежним, равным 33,6° х 33,6°.

Такая замена объективов позволяет увеличить в четыре раза поток видеоинформации, получаемой в исходном угловом поле 33,6° х 33,6°. Дело в том, что теперь информационный поток эквивалентен потоку, получаемому от фоточувствительной матрицы форматом 1280х960 пикселей, т.е. от матрицы с эквивалентным массивом, увеличенным в четыре раза.

Не трудно видеть, что, используя модули размерностью 3х3, можно получить эквивалентный массив фоточувствительных пикселей 1920х1440. Отметим, что в настоящее время физически (в природе) не существует фотоприемных матриц ИК диапазона с массивом 1920х1440 пикселей. Важно обратить внимание так же на следующее обстоятельство. Увеличение массива фоточувствительных пикселей в фотоприемных матрицах, как правило, сопровождается снижением их быстродействия. В случае использования модульной ОЭС исходное быстродействие не изменяется.

Таким образом, модульный принцип построения ОЭС позволяет увеличить в разы эффективный массив рабочих пикселей, а, следовательно, увеличить в разы пространственное угловое разрешение и дальность распознавания при неизменных рабочих параметрах и характеристиках, используемых ТПВ камер.

### Заключение

Многоканальные модульные ОЭС секторного и кругового обзора смотрящего типа незаменимы в тех случаях, когда требуется постоянный контроль и анализ обстановки в окружающем пространстве при максимально высоком пространственном разрешении и быстродействии, обеспечивающих необходимые условия для борьбы с новейшими видами ВТО на малых и сверхмалых высотах.

Минимальное время реакции ОЭС требуется, когда необходимо гарантированно уничтожить такие средства поражения как мины, управляемые снаряды, БПЛА, низколетящие крылатые ракеты и т.д. непосредственно на поле боя и на последних рубежах обороны таких значимо важных объектов, как центры управления, стратегические объекты и комплексы, а также объекты государственной важности.

Незначительные массогабаритные параметры многоканальных ОЭС позволяют использовать их как самостоятельные системы, так и в составе уже существующих средств, в которых максимально быстрая реакция является одной из основных характеристик. Это оснащение ударных средств: танков; вертолетов; самолетов штурмовой авиации и других средств, для раннего обнаружения и эффективного противодействия атакам управляемых снарядов, ПЗРК и БПЛА. Опыт военных конфликтов последних лет показал, что более 80 % вертолетов и штурмовиков было сбито ПЗРК с задней полусферы.

Возможность включения многоканальных ОЭС в состав существующих обзорно-прицельных систем и комплексов таких, например, как ЗРК «Морфей», «Стрела-10МЗ», Тор-М-Э2, ПТРК «Корнет-ЭМ», ЗРПК «Панцирь-1С», систем управления артиллерийскими установками ВМФ и СВ позволит существенно расширить их потенциальные возможности и эффективность боевого применения.

336

По массогабаритным показателям модульные ОЭС радикально отличается от существующих средств, что позволяет удалять (выносить) их от оператора на десятки и сотни метров, а также устанавливать их не только непосредственно на мобильных средствах, но и на выдвижных телескопических мачтах в районах лесистой и холмистой местностей, что позволит существенно увеличить дальность обнаружения низколетящих целей, огибающих рельеф местности.

Применение многоканальных ОЭС секторного и кругового обзора смотрящего типа позволит существенно облегчить решение задач противодействия новейшим образцам разведывательных и ударных средств противника.

### Список использованных источников

1.Борисов Е.Г., Евдокимов В.И. Высокоточное оружие и борьба с ним: - СПб.; Издательство «Лань», 2013.– 496 с.: ил.

2. Интернет pecypc http://www.army-technology.com/ projects/pd100black-hornet-nano/.

3. «Филин» Тепловизионный локатор кругового обзора. Каталог компании ЗАО «ЭЛВИС-НеоТек». http://elvees.ru/home/index.php?id=34.

4.Растопшин М.М. Мобильные «Тополя» под прицелом «Tomahawk», Независимое военное обозрение № 13, 2011г. с.6-7.

5. Рамм. А. «Пальма» первенства в защите и нападении// Военно-промышленный курьер. -2014. № 9. - с. 7.

6.Пальма СУ //Каталог продукции КБ точмаш им. А. Э. Нудельмана http://www.kbtochmash.ru.

7.Комплекс 3М89 Палаш / Пальма // Military Russia отечественная военная техника http://militaryrussia.ru, 2012.

8. ODF Optronics Ltd. Omni-Directional Reconnaissance System for Light (Heavy) Vehicles, 2011.

9. Комплекс панорамного видеообзора (КПВО) производства ОАО «Научно-производственное объединение «Волго» http://volgo.org/?page\_id=540

10. FullView Cameras for US Navy. FullView Inc., 2006.

11.Бодров В. Н., Мартынов В. Н., Якушенкова Т. И., Прудников Н. В., Сигейкин Г. И. Панорамное оптико-электронное устройство кругового обзора// Материалы VII Научно-практической конференции//М.: Центр стратегических исследований МЧС РФ по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий. – 2010, С. 131-134.

12.Бодров В.Н., Мельников Б.С., Князев А.М. Панорамная оптико-электронная система. Патент РФ на полезную модель *RU* 142 002 *U*1 Опубликовано 20.06.2014. Бюл. №17.

13.Бодров В.Н., Прудников Н.В., Левун И.В. Многоканальные спектрозональная ОЭС кругового обзора с высокими пространственным разрешением и быстродействием. Журнал «Оборонная техника» №8, 2015, с.83-95.

# ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИОНИЗАЦИОННОГО ДАТЧИКА С МАЛОЙ АКТИВНОСТЬЮ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.А. Михайлов<sup>2</sup>, Ю.Г. Паршиков<sup>1</sup>, В.Г. Бутенко<sup>1</sup>, Д.А. Ноздря<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия <sup>2</sup>ООО НПФ «ИНКРАМ», ул. Люблинская, д. 151, офис 222, 109341, Москва, Россия

Работа ионизационного детектора основана на селективных ионномолекулярных реакциях ионов с анализируемыми веществами и последующим измерением результирующего тока. По методам ионизации детекторы можно разделить на β-, α- активные, а также детекторы с другими методами ионизации (коронный разряд, рентгеновское излучение, поверхностная ионизация). По способу организации процесса измерения тока детекторы можно разделить на непрерывные и импульсные. В принципе, существует большое количество ионизационных детекторов для различных применений.

Широкое развитие получили ионизационные детекторы для обнаружения дымов и фосфорорганических веществ (ФОВ). Однако в них используется либо Америций-241, либо Тритий-3, которые являются α- активными и мощность источника ионизации во много раз превышает уровни, при которых разрешается безопасное использование изделий (МЗА, минимальная значимая активность). Следовательно, это делает практически невозможным широкое использование таких приборов в МО и промышленности. Мы будем рассматривать модель ионизационного детектора, использующего β-активный источник ионизации <sup>63</sup>Ni с низкой активностью 33 МБк (0,33 M3A).

Модель детектора разделяется на несколько функциональных моделей:

- модель образования первичных реактант-ионов;
- модель образования ионов анализируемых веществ;
- модель несамостоятельного ионного тока.

Источник ионизации.

Источник ионизации на основе <sup>63</sup>Ni конструктивно представляет собой металлическую подложку в виде прямоугольной пластины (фольги) из металлического никеля, на которую с одной стороны методом электролитического осаждения нанесён радионуклид <sup>63</sup>Ni. Активная поверхность герметизируется защитным слоем никеля. Период полураспада: 36962,51 ± 54,79 дней (100 лет). Энергия бета-частиц: максимальная  $\beta_{max}$ = 66,945±0,005 кэВ (100%), средняя  $\beta$  = 17,425±0,006 кэВ.

Активность – 33 МБк. Максимальный ионизационный ток в воздушной ионизационной камере – 3,5 мА.

Прохождение электронов и позитронов через вещество отличается от прохождения тяжелых заряженных частиц. Главная причина - малые массы покоя электрона и позитрона. Это приводит к относительно большому изменению импульса при каждом столкновении, что вызывает заметное изменение направления движения электрона или позитрона и, как результат, – электромагнитное радиационное излучение.

Масса электронов значительно меньше массы тяжелых частиц, что сказывается на характере их движения в веществе. При столкновении с атомными электронами и ядрами электроны значительно отклоняются от первоначального направления движения и двигаются по извилистой траектории. Для электронов вводится эффективный пробег, определяемый минимальной толщиной вещества, измеряемой в направлении исходной скорости пучка и соответствующей полному поглощению электронов.

Эффективные пробеги в (г/см<sup>2</sup>) электронов с энергией E (МэВ) в алюминии можно определить по формулам:  $R(A1) = 0.4E^{1.4}$ , при 0.15 < E < 0.8, R(A1) = 0.54 E - 0.133, при 0.8 < E < 3.

Эффективный пробег электронов в веществе с зарядом Z и массовым числом A связан с эффективным пробегом в алюминии следующим образом:

$$\mathbf{R}(\mathbf{A},\mathbf{Z}) = \mathbf{R}(\mathbf{A}\mathbf{1}) \cdot (\mathbf{Z}/\mathbf{A})\mathbf{A}\mathbf{1}/(\mathbf{Z}/\mathbf{A}) \tag{1}$$

Эффективные пробеги электронов в различных веществах приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Эффективные пробеги (в см) электронов в различных веществах в зависимости от их энергии

Вещество	Энергия электрона, МэВ				
	0,05	0,5	5	50	500
Воздух	4,1	160	$2 \cdot 10^{3}$	$1,7 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^4$
Вода	$4,7 \cdot 10^{-3}$	0,19	2,6	19	78
Алюминий	$2 \cdot 10^{-3}$	0,056	0,95	4,3	8,6
Свинец	5.10-4	0,02	0,30	1,25	2,5

Удельные потери электронов с кинетической энергией (Е) складываются из суммы ионизационных и радиационных потерь:

$$E = m_e c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right)$$
(2)

#### А. Ионизационные потери:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{monor}} = \frac{2\pi}{\beta^2} n_e r_0^2 m_e c^2 \left(\ln\frac{m_e c^2 E}{\bar{I}^2} \frac{\beta^2}{2(1-\beta^2)} - \frac{\beta^2}$$

$$-\left(2\sqrt{1-\beta^{2}}-1+\beta^{2}\right)\ln 2+1-\beta^{2}+\frac{1}{8}\left(1-\sqrt{1-\beta^{2}}\right)^{2}$$
(3)

Б. Радиационные потери:

при 
$$E \ll m_e c^2$$
 (4)

$$\left(-\frac{\mathrm{dE}}{\mathrm{dx}}\right)_{\mathrm{pag}} = \frac{n_{\mathrm{e}} \mathrm{E} \mathrm{Z} r_{0}^{2}}{137} \frac{16}{3}$$
(5)

где m<sub>e</sub> - масса электрона (m<sub>e</sub>c<sup>2</sup> = 511 кэВ - энергия покоя электрона); с - скорость света; v - скорость электрона; = v/c; Z - заряд ядер вещества в единицах заряда позитрона;  $\bar{1}$  - средний ионизационный потенциал атомов вещества среды, через которую проходит частица ( $\bar{1}$  = 13,5 эВ·Z ); n<sub>e</sub> - плотность электронов в веществе; r<sub>0</sub> =  $e^2/m_ec^2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$  см - классический радиус электрона.

Основные процессы образования ионов при ионизации пробы бета-частицами.

Образование первичных реактант-ионов.

Механизмы образования ионов различных соединений в воздухе изучались во множестве работ [1], однако к настоящему времени не существует исчерпывающего представления об этих явлениях.

Наиболее распространенные источники ионов – такие как радиоизотопные и источники на основе коронного разряда попадают под понятие «традиционных». В интересующем нас случае использования радиоактивного источника (для источника  $^{63}$ Ni энергии электронов достигают 67 КэВ (1) электроны обладают сильным «разрушительным» действием – их энергии достаточно для диссоциации не только молекул примесей и анализируемых веществ, но и N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>.

Когда первичный электрон с высокой энергией е<sup>-</sup> (primary), испущенный источником сталкивается с молекулой азота, образуется положительный ион и вторичный электрон е<sup>-</sup> (secondary) [2]. Причем е<sup>-</sup> (primary), потерявший энергию на столкновение, но всё ещё сохраняющий достаточно высокую энергию для последующих актов ионизации [3], будет ионизировать азот до тех пор, пока его энергия не упадет до ~ 14-15 эВ (потенциал ионизации воздуха – энергия необходимая, для образования одной ионной пары):

$$N_2 + e^- (primary) \longrightarrow N_2^+ + e^- (primary) + e^- (secondary)$$
(6)

Например,  $\beta$ -частица испущенная стандартным источником <sup>63</sup>Ni с активностью 10 мКи создает в среднем 500 ионных пар азота. Отрицательные ионы могут быть образованы в процессе прямого присоединения электрона (для чего в большинстве случаев достаточно энергий тепловых электронов), что может увеличить ионный выход ещё в разы. Такой механизм реализуется и в таких источниках как коронный разряд.

Ион N<sub>2</sub><sup>+</sup> при атмосферном давлении подвергается столкновениям, которые могут привести к цепочке реакций, приведенных ниже:

$$N_2^+ + 2N_2 \longrightarrow N_4^+ + N_2 \tag{7}$$

$$N_4^+ + H_2O \longrightarrow 2N_2 + H_2O^+$$
(8)

$$H_2O^* + H_2O \longrightarrow H_3O^* + OH$$
 (9)

$$H_3O^+ + H_2O + N_2 \implies H^+(H_2O)_2 + N_2$$
 (10)

 $H^{*}(H_{2}O)_{2} + H_{2}O + N_{2} \iff H^{*}(H_{2}O)_{3} + N_{2}$ (11)

Такие реакции наблюдались с использованием масс-спектрометров в источниках с повышенным давлением [4] и с использованием источников на основе коронного разряда [5]. В чистом воздухе либо азоте комплексы с водой являются доминирующими ионами, которые присутствуют в области образования ионов и называются «реактант-ионами». Это комплексные соединения с участием которых образуются впоследствии ионы пробы. Другие реактант-ионы  $(H_2O)_nNH_4^+$ ,  $(H_2O)_nNO^+$ ,  $(H_2O)_nH^+$ , где п принимает значения от 1 до 10, могут образовываться в атмосферном воздухе с содержанием от нескольких ppm воды. Они не являются частью цепочки реакций, приведенной выше и, очевидно, образуются с участием следовых примесей в области ионизации [1,6,7].

Таким образом, формирование реактант-ионов зависит от температуры и влажности в атмосфере в области ионизации, а образование конкретных результирующих ионов пробы будет, кроме того, зависеть от влажности, температуры и чистоты газа в области ионизации.

Ионно-молекулярные реакции с образованием ионов анализируемых газов. Химическая ионизация.

Сечение образования отрицательных ионов в результате столкновений с электронами зависит от энергии электронов и электроотрицательности молекулы. Как правило, сечения захвата электронов являются большими для электронов с тепловой энергией. В воздухе, при атмосферном давлении электроны с высокой энергией, испущенные <sup>63</sup>Ni, быстро термализуются через каскад процессов, описанных выше. Эти термализованные электроны могут принимать активное участие в ионообразовании. В воздухе термализованные электроны (электроны с низкой

энергией) могут присоединяться к кислороду (имеющему высокое сродство к электрону) с последующим образованием реактант-ионов через цепочку ионномолекулярных реакций, приведенных ниже [8]:

$$M + O_2 + e^- \longrightarrow O_2^- + M$$
 (12)

$$M + H_2O + O_2^- \longleftrightarrow O_2^- H_2O + M$$
(13)

$$M + H_2O + O_2 H_2O \longleftrightarrow O_2(H_2O)_2 + M,$$
(14)

где M может быть O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O либо другая нейтральная молекула.

В работах с использованием СИП-спектрометра и масс-спектрометра (MC) в присутствии паров CO<sub>2</sub> наблюдалось образование нескольких дополнительных кластеров [9-12]. Таким образом, добавление примесей паров органических либо неорганических веществ в область ионизации, даже в следовых количествах 1-50 ppb, может сильно и непредсказуемо изменить итоговый спектр веществ.

Когда молекулы анализируемого вещества (аналита) вводятся в область ионизации, они подвергаются столкновениям с реактант-ионами, что приводит к образованию промежуточных ионов (например, в возбужденном состоянии ([MH<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>]\*), которые могут диссоциировать обратно до реактант-ионов либо формировать уже итоговые ионы через цепочку реакций типа:

$$\begin{array}{rcl} H^{*}(H_{2}O)_{n} + M & \leftrightarrows & MH^{*}(H_{2}O)_{n}^{*} + Z & \leftrightarrows & MH^{*}(H_{2}O)_{n-1} + H_{2}O + Z \\ & & \\ &$$

с участием 3-го вещества Z.

Реакции типа (15) являются доминирующим механизмом в образовании положительных ионов пробы в ионизационных камерах, где протонирование мономеров осуществляется за счет реакции объединения либо переноса протона к молекуле исследуемого вещества. Это также можно рассматривать как реакцию замещения, где в гидрированном протоне молекула воды замещается молекулой анализируемого вещества. В случае если концентрация молекул аналита высока, может происходить кластеризация с участием протонированного мономера и дополнительной молекулы аналита и формированием протонно-связанного димера:

$$MH^{*}(H_{2}O)_{n} + M \iff M_{2}H^{*}(H_{2}O)_{n-1} + H_{2}O$$
(16)

Поскольку влажность сильно влияет на кинетику реакций (13) и (14), низкий уровень влажности в ионном источнике может привести к длительному времени жизни таких ионов как  $N_2^+$ ,  $H_2O^+$  или  $N_4^+$ . Эти ионы могут участвовать в реакциях переноса заряда (приведена ниже) с молекулами примесей (даже алканов и алкенов, несмотря на их сравнительно низкое сродство к протону [13]):

$$N_2^* + M \longrightarrow N_2 + M^+$$
 (17)

В случае если потенциал ионизации молекулы аналита значительно ниже, чем у присутствующих реактант-ионов, то передача заряда может сопровождаться фрагментацией итоговых ионов [14,15]. Другим вариантом реакции может быть реакция присоединения, например: MNO<sup>+</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> [16,17].

В отличие от химии образования положительных ионов, где определяющим механизмом является перенос протона, в образовании отрицательных ионов ключевыми процессами являются реакции присоединения, причем в чистом воздухе это происходит с участием реактант–иона O<sub>2</sub><sup>-</sup>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>:

$$O_2^{-}(H_2O)_n + M \iff [MO_2^{-}(H_2O)_n]^* + Z \iff MO_2^{-}(H_2O)_{n-1} + H_2O + Z$$
(18)

$$^{\text{Tak3}}O_2^{-}(H_2O)_n + M \iff [MO_2^{-}(H_2O)_n]^* \stackrel{*Z}{\Leftrightarrow} M^{-}(H_2O)_n + O_2 + Z$$
(19)

$$O_2^{-}(H_2O)_n + M \iff [MO_2^{-}(H_2O)_n]^* \stackrel{+Z}{\iff} (M-H)^{-}(H_2O)_n + HO_2 + Z$$
(20)

При этом, в чистом азоте либо в очищенном сухом воздухе для веществ с большим сродством к электрону, например, нитроароматических соединений, можно наблюдать и более простые реакции:

$$\boldsymbol{e}^- + \mathbf{M} \to \mathbf{M}^- \tag{21}$$

Общая модель ионизационного детектора.

Рассмотрение процессов в ионизационном детекторе лучше проводить в соответствии с теорией установившегося несамостоятельного тока [18]. В соответствии с этой теорией:

- газ ионизуется под действием внешнего фактора, воздействующего на него во всем объеме между электродами (в нашем случае-бета частицами и вторичными электронами);

- положительные и отрицательные ионы образуются только однозарядными и в равном количестве;

- ионы исчезают только на электродах и в объеме газа за счет рекомбинации;

- между электродами поддерживается постоянное напряжение U. Приведенная напряженность поля Е/р такова, что вторичной ионизацией в газе можно пренебречь;

- концентрация ионов мала, следовательно, можно пренебречь объемным зарядом;

- направленное движение ионов обеспечивается только дрейфом в электрическом поле, диффузией и переносом за счет потока можно пренебречь.

Уравнение баланса положительных и отрицательных ионов имеет вид:

$$\nabla (nu)_{pn} - \nu_i + \beta_r n_p n_n = 0, \qquad (22)$$

где  $n_p$ ,  $n_n$  — концентрация положительных и отрицательных ионов;

 $\beta_r$  — константа ион-ионной рекомбинации;

 $v_i$  — скорость ионизации (образования ионов).

Скорость дрейфа ионов в слабом электрическом поле описывается уравнением:

$$u_{pn} = \pm K_{pn}E,\tag{23}$$

где  $K_{pn}$  — подвижность положительных и отрицательных ионов;

Е - напряженность электрического поля.

Подвижность ионов зависит от давления и температуры. При малых напряженностях поля подвижность ионов прямо пропорциональна температуре и обратно пропорциональна давлению. В литературе принято представлять подвижность в виде стандартной подвижности К<sub>0</sub>, которая рассчитывается по формуле:

$$K_0 = K \cdot (273/T) \cdot (P/760), \tag{24}$$

где T - абсолютная температура, P - текущее давление, K- подвижность в реальных условиях T и P.

Плотности токов положительных  $j_p$  и отрицательных  $j_n$  ионов:

$$j_p = en_p u_p j_n = -en_n u_n \tag{25}$$

Полный ток описывается уравнением:

$$j = j_p + j_n = e(n_p u_p - n_n u_n)$$
 (26)

С учетом выражения для скорости носителей, формула плотности тока имеет вид:

$$j_p = en_p K_p E j_n = en_n K_n E \tag{27}$$

$$j = j_p + j_n = e(n_p K_p + n_n K_n)E$$
 (28)

Краевые условия тока заданы у электродов:

$$j_p = 0, j = j_n$$
 на аноде  
 $j_n = 0, j = j_p$  на катоде

Уравнение непрерывности тока  $\nabla j = 0$  в простейших случаях плоской, цилиндрической и сферической геометрии дает:

$$jr^{\alpha} = const,$$
 (29)

где α = 0,1 или 2 в плоской, цилиндрической и сферической конфигурациях.

Для случая слабых полей и цилиндрической геометрии значение полного тока несамостоятельного разряда можно рассчитать по формуле:

$$i = 2\pi h e_{\sqrt{\frac{\nu_i}{\beta_r}}} (K_p + K_n) \frac{U}{\ln \frac{r_2}{r_1}}$$
(30)

где  $r_1, r_2$  – радиусы внутреннего и внешнего электродов; h – высота электродов; U – напряжение, приложенное к электродам.

Оценка скорости образования ионов.

Из литературных данных известен характер распределения бета-частиц <sup>63</sup>Ni по энергиям [19] (рисунок 1).



Если известна активность источника A, то можно оценить плотность электронов на единицу энергии. Для этого апроксимируем представленную зависимость кусочнозаданной функцией и численными методами считаем площадь под кривой (рисунки 1 и 2).

Физический смысл площади – активность, общее количество образовавшихся электронов в единицу времени.

$$A = \int_0^{E=67} N(E) dE$$
 (31)

Численно интегрируем получившуюся функцию (рисунок 2) и нормируем интеграл на А. Для численного расчета рассмотрим источник в одну треть минимально значимой активности (M3A) – A = 33 МБк.

Строим функцию с уже нормированной на А площадью (рисунок 3).



Рисунок 2 – Интегральная кривая потока электронов из источника



Рисунок 3 – Нормированный энергетический спектр бета-частиц <sup>63</sup>Ni

Из функции рассчитываем количество электронов на каждый диапазон энергии (с разницей в 2 кэВ). Далее расчеты производились для камеры цилиндрической формы с радиальным расстоянием между электродами в d=1,2 см и объемом 13,7 см<sup>3</sup>.

Согласно литературным данным, энергия, необходимая для образования пары ионов воздуха, равняется 32,4 эВ [20].

Длина пробега электрона в газе в зависимости от энергии рассчитывается по формуле:

$$R = 1.4 \times 10^{-7} \frac{TK^2}{pM} \text{ [см]}, \tag{32}$$

где *T* – температура; *P* – давление (мм рт. ст.); *K* – начальная энергия (эВ); *M* – молярная масса молекула газа.

Зная энергию образования пары, количество ионов на каждую градацию энергии, объем камеры и расстояние между электродами можно оценить количество пар ионов, образованных одним электроном для каждого диапазона энергий:

$$N = \frac{\Delta E}{32.4}, \text{если } R < d \text{ и}$$
(33)

$$N = \frac{\Delta E}{32.4} \left( 1 - \sqrt{1 - 7.1 \times 10^6 \frac{PMd}{TE^2}} \right), \text{если } R > d$$
(34)

Отсюда, с учетом распределения электронов по энергиям, легко рассчитать количество образующихся ионов в камере за единицу времени в единице объема Q.

Итоговую концентрацию ионов с учетом рекомбинации рассчитываем по формуле:

$$n = \sqrt{\frac{Q}{\beta}}_{\rm pek} = 2,2 \times 10^7 {\rm cm}^{-3}, \tag{35}$$

где  $\beta_{pek}$  – константа рекомбинации [21].

Физико-математическая модель ионизационного детектора.

1. Ионизационный детектор с постоянным электрическим полем.

Рассмотрим детектор цилиндрической геометрии.

На внутренний электрод прикладывается постоянное напряжение значением U.

К внешнему электроду подключен усилитель, который измеряет ток с электрода. Выход усилителя подключен к контроллеру, который измеряет текущее значение тока и сравнивает его со значением, измеренным при нулевой концентрации аналита. Изменение тока является измеряемой величиной.

Статическая характеристика детектора – это функциональная зависимость между изменением значения тока и измеряемой концентрацией.

В соответствии с вышеизложенным и уравнением (30) статическая характеристика детектора может быть представлена в следующем виде:

$$U_{\rm BMX} = R2\pi he \, \left(\sum_{i} n_{pi} \, K_{pi} + \sum_{k} n_{nk} \, K_{nk}\right) \frac{U}{\ln \frac{r_2}{r_1}},\tag{36}$$

где  $n_{pi}K_{pi}n_{nk}K_{nk}$  — соответственно концентрация и подвижность положительных и отрицательных ионов, имеющихся в детекторе; R — нагрузочное сопротивление усилителя.

2. Ионизационный детектор с переменным электрическим полем.

Рассмотрим детектор цилиндрической геометрии.

На внутренний электрод прикладывается переменное напряжение форме меандра амплитудным значением *U* и частотой *F*.

К внешнему электроду подключен усилитель, который измеряет ток с электрода на каждой полуволне.

Выход усилителя подключен к контроллеру, который рассчитывает разность токов при отрицательной и положительной полуволне (разность токов отрицательных и положительных ионов). Разность токов является измеряемой величиной.

Статическая характеристика детектора – это функциональная зависимость между разностью токов и измеряемой концентрацией.

В соответствии с вышеизложенным и уравнением (30) статическая характеристика детектора может быть представлена в следующем виде:

$$U_{\rm Bbix} = R2\pi he \, \left(\sum_{i} n_{pi} \, K_{pi} - \sum_{k} n_{nk} \, K_{nk}\right) \frac{U}{\ln \frac{r_2}{r_1}},\tag{37}$$

где  $n_{pi}K_{pi}n_{nk}K_{nk}$  — соответственно концентрация и подвижность положительных и отрицательных ионов, имеющихся в детекторе; R — нагрузочное сопротивление усилителя.

Зависимость концентрации ионов аналита в этом детекторе от времени имеет вид, аналогичный уравнению:

$$[MR^+] = [R^+]_0 (1 - e^{-NK_p t})$$
(38)

В этом уравнении t=2/F – длительность одного полупериода напряжения.

Таким образом, разработана физико-математическая модель ионизационного детектора с малой активностью ионизирующего излучения, которая учитывает особенности исследуемых процессов для случаев обнаружения фосфорорганических веществ, дымовых аэрозолей и аэрозолей серной кислоты.

#### Список использованных источников

1. Eiceman G.A., Karpas Z. Ion mobility spectrometry – 2nd ed. CRC Press, 2005.

2. Krausa M., Reznev A.A. Vapour and Trace Detection of Explosives for Anti-Terrorism Purposes. 2003, NATO Science Series. Series II: Mathematics, Physics and Chemistry – vol. 167.

3. Siegel M.W. Atmospheric pressure ionization, in Plasma Chromatography, Carr, T.W., Ed., Plenum Press, New York, 1984, chap. 3, pp. 95–113.

4. Good A., Durden D.A., Kebarle P. Ion-molecule reactions in pure nitrogen and nitrogen containing traces of water at total pressures 0.5–4 torr. Kinetics of clustering reactions forming H+(H2O)n. J. Chem. Phys., 1970, vol. 52, pp. 212–221.

5. Shahin M.M. Mass-spectrometric studies of corona discharges in air at atmospheric pressures. J. Chem.Phys, 1966, vol. 45(7), pp. 2600–2605.

6. Eiceman G.A., Nazarov E.G., Rodriguez J.E. and Bergloff J.F. // Int. J. Ion Mobility Spectrom. 1 (1998), pp. 28–37.

7. Daum K.A., Atkinson D.A., and Ewing R.G. The role of oxygen in the formation of TNT product ions in ion mobility spectrometry, International Journal of Mass Spectrometry, 2002, 214, pp. 259-269.

8. Stockdale J.A., Christophorou L.G., Hurst G.S. Capture of thermal electrons by oxygen. J. Chem. Phys., 1967, vol. 47(9), pp. 3267–3269.

9. Spangler G.E., Carrico J.P. Membrane inlet for ion mobility spectrometry (plasma chromatography). Intl. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1983, vol. 52, pp. 267–287.

10. Spangler G.E., Collins C.I. Reactant ions in negative ion plasma chromatography. Anal Chem., 1975, vol. 47, pp. 393–402.

11. Carr T.W. Comparison of the negative reactant ions formed in the plasma chromatograph by nitrogen, air, and sulfur hexafluoride as the drift gas with air as the carrier gas. Anal Chem., 1979, vol. 51, pp. 705–711.

12. Carr T.W. Negative ions in plasma chromatography-mass spectrome-try. Anal. Chem., 1977, vol. 49, pp. 828–831.

13. Bell S.B., Ewing R.G., Eiceman G.A., Karpas Z. Characterization of alkanes by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry and ion mobility spectrometry. J. Am. Soc. Mass Spectrom, 1994, vol. 5, pp. 177–185.

14. Bell S.E., Nazarov E.G., Wang Y.F., Eiceman G.A. Classification of ion mobility spectra by chemical moiety using neural networks with whole spectra at various concentrations. Anal. Chim. Acta, 1999, vol. 394, pp. 121–133.

15. Bell S.E., Nazarov E.G., Wang Y.F., Rodriguez J.E., Eiceman G.A. Neural network recognition of chemical class information in mobility spectra obtained at high temperatures. Anal. Chem., 2000, vol. 72, pp. 1192–1198.

16. Karasek F.W., Denney D.W. Role of nitric oxide in positive reactant ions in plasma chromatography. Anal. Chem., 1974, vol. 46(6), pp. 633–637.

17. Eiceman G.A., Kelly K., Nazarov E.G. Nitric oxide as a reagent gas in ion mobility spectrometry. Int. J. Ion Mobility Spectrom, 2002, vol. 5, pp. 22–30.

18. Грановский, В.Л. Электрический ток в газе. Установившийся ток. – М.: Наука, 1971.

19. Ivor L. Preiss, R.W. Fink, B.L. Robinson. The beta spectrum of carrier-free Ni63. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 4(5-6) 1957 r., c. 233-236.

20. Энгель А., Штеенбек М. Физика и техника электрического разряда в газах. т. 1. Основные законы, ОНТИ, 1935, 251 с., т. 2, Свойства газовых разрядов.

21. E.K., Parks. J. Chem. Phys. 1968 r., T. 48, pp. 1483.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ И РЕЖИМОВ РАБОТЫ ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

В.Г. Бутенко<sup>1</sup>, А.А. Михайлов<sup>2</sup>, Д.А. Ноздря<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия <sup>2</sup>ООО НПФ «ИНКРАМ», ул. Люблинская, д. 151, офис 222, 109341, Москва, Россия

С использованием физико-математической модели [1] произведены модельные расчеты параметров ионизационного детектора для различных применений.

В настоящей работе аэрозольные частицы рассматриваются как однородные монодисперсные сферические частицы. Процесс ионизации аэрозоля заключается в прилипании ионов и ионных кластеров к аэрозольным частицам в процессах столкновения. Зарядка аэрозольных частиц происходит за счет 2-х основных процессов: диффузионной зарядке в отсутствие электрического поля и зарядке за счет дрейфа ионов в электрическом поле. В условиях ионизационного детектора, где отсутствуют сильные электрическом поля и коронные разряды, ионизацией аэрозоля за счет дрейфа ионов в электрическом поле можно пренебречь [2].

Аэрозольные частицы постоянно находятся в воздухе как производственных помещений, так и населенных мест. В настоящее время в качестве критерия качества атмосферного воздуха в России используются санитарно-гигиенические нормы – предельно-допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.2604-10, введенные в действие с 21.06.2010 г., устанавливают предельно-допустимую концентрацию (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест в мг/м<sup>3</sup> для взвешенных веществ частиц размером менее 10 мкм (РМ 10) и для частиц размером менее 2,5 мкм (РМ 2,5) (таблица 1).

N⁰		Величина ПДК (мг/м <sup>3</sup> )		
П/П	Паименование вещества	максимальная разовая	среднесуточная	
1	Взвешенные частицы РМ 10	0,3	0,06	
2	Взвешенные частицы PM 2,5	0,16	0,035	

Таблица 1 – Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.2604-10

Из таблицы 1 видно, что в качестве минимальных концентраций аэрозолей нужно брать максимальные разовые концентрации РМ 2,5 в воздухе населенных мест, а именно - 0,16 мг/м<sup>3</sup>.

350

Следуя теории образования заряженных аэрозолей [3], можно предположить, что реактант-ионы обеих полярностей [1], образующиеся за счет ионизации радиоактивным источником, рекомбинируют друг с другом и присоединяются к аэрозольным частицам, образуя долгоживущие малоподвижные большие ионы (аэрозольные ионы). Эти процессы конкурируют друг с другом. В стационарных условиях концентрация положительных и отрицательных ионов находится из уравнения баланса:

$$\frac{dn_{12}}{dt} = 0 = q - \alpha n_{12}^2 - \beta_{12} n_{12} N_a , \qquad (1)$$

где: q – удельная скорость образования ионов,  $\alpha$  – коэффициент ион-ионной рекомбинации,  $\beta$  – коэффициент присоединения легких ионов к аэрозольным частицам,  $N_a$  – концентрация аэрозольных частиц. Индекс 1 относится к положительным, индекс 2 - к отрицательным ионам.

В работе [3] дана ссылка на фундаментальную работу [4], в которой для коэффициента β рассчитана следующая аппроксимация:

$$\beta = 4\pi Da \operatorname{cM}^3 \operatorname{c}^{-1}, \qquad (2)$$

где: *а* – радиус частицы в см, *D* – коэффициент молекулярной диффузии ионов. D связан с подвижностью ионов следующим соотношением [5]:

$$K = 1,1605 \cdot 10^4 \, \frac{D}{T},\tag{3}$$

Подвижности аэрозольных ионов на много порядков меньше, чем подвижность реактант-ионов. Следовательно, как только ион прилип к аэрозольной частице, он считается потерянным для формирования тока детектора. Для проведения расчетов ионизационного детектора нам совершенно не нужно знать, какой заряд получили частицы аэрозоля. Единственно интересующей нас величиной является концентрация положительных и отрицательных ионов, которые остаются в газовой среде, так как только они и формируют электрический ток и, соответственно, сигнал детектора.

Обнаружение дымовых аэрозолей.

Размеры частиц аэрозоля дыма имеют огромную изменчивость как вследствие природы аэрозоля, так и с течением времени за счет процессов коагуляции. При большинстве пожаров образуются дымы с размерами частиц от 0,12 до 0,6 мкм. За счет процесса гравитационного оседания концентрация крупных частиц аэрозоля сильно уменьшается [6], поэтому в воздухе присутствуют в основном частицы аэрозоли диаметров менее 1 мкм.

Далее будем рассматривать монодисперсный неполярный (имеющий малое значение диэлектрической проницаемости) аэрозоль средней плотности в диапазоне размеров от 0,1 до 1 мкм и концентрациях от 0,15 до 5 мг/м<sup>3</sup>.

В таблице 2 для монодисперсного аэрозоля показана концентрация частиц аэрозоля для разных размеров и концентрации. В расчете принята плотность частиц аэрозоля 1 г/см<sup>3</sup>.

Диаметр частицы	Диаметр частицы	Объем частины	Масса частицы	Концентрация частиц, см <sup>-3</sup> при концентрации аэрозоля, мг/м <sup>3</sup>		
мкм см	cm <sup>3</sup>	МГ	0,15	1	5	
0,1	1,00E-05	5,23E-16	5,23E-13	2,87E+05	1,91E+06	9,55E+06
0,3	3,00E-05	1,41E-14	1,41E-11	1,06E+04	7,08E+04	3,54E+05
0,5	5,00E-05	6,54E-14	6,54E-11	2,29E+03	1,53E+04	7,64E+04
0,8	8,00E-05	2,68E-13	2,68E-10	5,60E+02	3,73E+03	1,87E+04
1	1,00E-04	5,23E-13	5,23E-10	2,87E+02	1,91E+03	9,55E+03
2	2,00E-04	4,19E-12	4,19E-09	3,58E+01	2,39E+02	1,19E+03
5	5,00E-04	6,54E-11	6,54E-08	2,29E+00	1,53E+01	7,64E+01

Таблица 2 – Масса, объем и концентрация частиц монодисперсного аэрозоля в зависимости от размеров частиц

Видно, что при концентрациях аэрозоля порядка единиц мг/м<sup>3</sup> в воздухе могут находиться счетные количества крупных частиц размером более 5 мкм.

Так как какая-либо специфичность при взаимодействии ионов различных полярностей с частицами аэрозолей отсутствует, то для обнаружения дымов оптимально использовать только детектор с постоянным полем.

Расчет чувствительности детектора с постоянным полем, как функции размеров частиц и концентрации аэрозоля, представлены на рисунках 1 и 2.

Расчеты были сделаны с использованием ранее разработанной физикоматематической модели [1]. Изменяемым параметром расчета является активность источника ионизации и, следовательно, концентрация положительных и отрицательных ионов. Расчеты представлены в виде зависимости отклика детектора от диаметра аэрозольных частиц при разных концентрациях монодисперсного аэрозоля в воздухе.

На рисунке 1 представлена расчетная зависимость выходного сигнала ионизационного детектора (мВ) с активностью источника ионизации 33 МБк как функция размеров частиц при концентрациях монодисперсного аэрозоля 1 мг/м<sup>3</sup> и 5 мг/м<sup>3</sup>. Отчетливо видно, что частицы размером более 0,4 мкм практически не детектируются.

На рисунке 2 представлена та же зависимость, но активность источника ионизации понижена в 100 раз.

Видно, что сигнал с детектора уменьшился почти в 10 раз, но при этом чувствительность детектора существенно выросла, и детектор стал чувствителен к

аэрозольным частицам с размером менее 0,6 мкм, что крайне важно для детектирования дымовых аэрозолей.



Параметры детектора *r*<sub>1</sub>=0,25 см, *r*<sub>2</sub>=1,5 см, *h*=2 см, *U*=240 В, активность источника ионизации - 33 МБк., R=100 МОм

Рисунок 1 – Зависимость отклика детектора от диаметра частиц аэрозоля при разных массовых концентрациях



Параметры детектора *r*<sub>1</sub>=0,25 см, *r*<sub>2</sub>=1,5 см, *h*=2 см, *U*=240 В, активность источника ионизации - 0,33 МБк., R=100 Мом

Рисунок 2 – Зависимость сигнала детектора от диаметра частиц аэрозоля при разных массовых концентрациях

Оценку характерного времени прилипания ионов к аэрозолям можно провести по формуле:

$$t = (\beta n)^{-1}, \qquad (4)$$

В таблице 3 представлены характерные времена ионизации аэрозолей в зависимости от диаметра частиц и концентрации ионов.

Диаметр частицы, мкм	Коэффициент присоединения β-, см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	Характерное время ионизации частицы аэрозоля при различных активностях источника ионизации, с		
		33 МБк	0,33МБк	
0,10	5,85E-06	8,55E-03	8,55E-02	
0,30	1,75E-05	2,85E-03	2,85E-02	
0,50	2,92E-05	1,71E-03	1,71E-02	
1,00	5,85E-05	8,55E-04	8,55E-03	
3,00	1,75E-04	2,85E-04	2,85E-03	
5,00	2,92E-04	1,71E-04	1,71E-03	

Таблица 3 – Характерное время ионизации аэрозоля для частиц различных диаметров

Для обеспечения эффективной ионизации время пребывания частиц в детекторе должно быть больше времени ионизации не менее чем в 3 раза. Из таблицы 3 видно, что время пребывания частиц аэрозоля в детекторе должно быть более 0,03 с. Это накладывает ограничения на габаритные размеры детектора и расход анализируемого воздуха через детектор.

Таким образом, для детектирования неполярных аэрозолей, являющихся продуктами пиролиза и горения необходимы ионизационные детекторы с низкой активностью источника, работающие в режиме измерения постоянного тока. Активность источника такого детектора должна быть более чем в 100 раз ниже, чем для детектирования ФОВ, т.е. менее 0,33 МБк. Это значение активности является абсолютно безопасным. Однако, при таких низких значениях тока ионизации возникают определенные трудности по его измерению.

#### Список использованных источников

1. Разработка научных основ создания высокочувствительных ионизационных датчиков обнаружения взрывчатых, отравляющих и особо опасных веществ [Текст]: отчет о НИР (промежуточ.): 15-29/ МЦАИ РАН; рук. Бутенко В.Г.; исполн.: Паршиков Ю.Г. [и др.]. – М., 2018. – 52 с. – № ГР АААА-А18-118012390208-1. – Инв. № 220.

2. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли - пыли, дымы и туманы. Пер. с англ. 2-е изд., стер. - М.: Химия, 1972. - 428 с.

3. Морозов, В.Н. Математическое моделирование атмосферно-электрических процессов с учетом влияния аэрозольных частиц и радиоактивных веществ. СПб.: РГГМУ, 2011. - 253 с.

4. Hoppel W.A., Frick G.M. Ion-Aerosol Attachment Coefficients and the Steady-State Charge Distribution on Aerosols in a Bipolar Ion Environment // Aerosol Sci. Tech. 1986. V.5. № 1 P.1-21.

5. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах: Пер. с англ. М.: Мир, 1976. - 424 с.

6. Фукс, Н.А. Механика аэрозолей. М.: АН СССР, 1955. - 353 с.

# ДЕТЕКТИРОВАНИЕ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ОПАСНЫХ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ И АЭРОЗОЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ИОНИЗАЦИОННОГО ДЕТЕКТОРА С МАЛОЙ АКТИВНОСТЬЮ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

В.Г. Бутенко<sup>1</sup>, А.А. Михайлов<sup>2</sup>, Д.А. Ноздря<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия <sup>2</sup>ООО НПФ «ИНКРАМ», ул. Люблинская, д.151, офис 222, 109341, Москва, Россия

Как было отмечено в [1], приборы на основе метода ионизационного детектирования традиционно используются для детектирования отравляющих веществ (OB), однако стоящие на производстве модели обладают рядом существенных недостатков – наличием опасного радиоактивного источника и низкой селективностью обнаружения OB.

В этой связи проведение исследований высокочувствительных методов раннего обнаружения микроконцентраций водорода, газовых продуктов термического разложения материалов образцов техники различного назначения, кислот, паров взрывоопасных и отравляющих веществ является весьма актуальным.

Обнаружение фосфорорганических веществ (ФОВ).

Основной принцип работы ионизационных детекторов всех видов заключается в образовании ионов анализируемого вещества (аналита) в ионно-молекулярных реакциях и измерения ионного тока различными способами.

Молекулы ФОВ (зарин, зоман, VX) в процессе ионно-молекулярных реакций образуют только положительные ионные комплексы. Взаимодействие отрицательными ионами с образованием ионных комплексов маловероятно. Следовательно, в детекторе состав и концентрация отрицательных ионов не меняется, в то время как состав положительных ионов зависит от концентрации измеряемых газов (аналита) и времени взаимодействия. Обозначим через:

 $[R^+]_0$  – концентрацию положительных реактант-ионов  $R^+$  в условиях отсутствия аналита;

N – концентрацию аналита (измеряемых газов) М;

 $K_p$  – константу образования комплексов  $MR^+$ .

Дифференциальное уравнение образования комплексов *MR*<sup>+</sup> можно записать следующим образом:

$$\frac{d[MR^+]}{dt} = K_p N \ ([R^+]_0 - [MR^+]) \tag{1}$$

Решение данного уравнения имеет вид:

$$[MR^+] = [R^+]_0 (1 - e^{-NK_p t})$$
<sup>(2)</sup>

Здесь *t* – время взаимодействия молекул аналита с ионами в ионизационном детекторе.

Таким образом, в детекторе имеется несколько типов ионов:

отрицательные реактант-ионы  $R^{-}$ ;

положительные реактант-ионы  $R^+$  и ионы аналита  $MR^+$ , причем действует правило:

$$[R^+] + [MR^+] = [R^+]_0 = [R^-]$$
(3)

Расчет ионизационного детектора с постоянным электрическим полем.

Для расчета характеристик детектора примем следующие значения для величин, входящих в уравнения.

Концентрация реактант-ионов при нормальных условиях:

 $[R^+]_0 = [R^-] = 2,27 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}.$ 

Подвижности ионов [31]:

 $K^+_0 = 1,908 \text{ см}^2/\text{B/c}; K^-_0 = 1,920 \text{ см}^2/\text{B/c}; Kmr^+_0 = 1,34 \text{ см}^2/\text{B/c}$  (зарин).

Значение скорости ионно-молекулярного взаимодействия в изученной литературе отсутствует, поэтому приняли значение  $K_p = 5 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с, которое соответствует вероятности 0,1 образования ионно-молекулярного кластера при нормальных условиях при ионно-молекулярных взаимодействиях.

Для расчета статической характеристики детектора необходимо определить время t взаимодействия молекул аналита с положительными ионами. Для цилиндрической геометрии можно показать, что:

$$t = \frac{4Q}{\pi h (r_2^2 - r_1^2)},\tag{4}$$

где Q – расход анализируемого воздуха через детектор;

h – высота (длина детектора);

*r*<sub>1</sub>, *r*<sub>2</sub> – радиусы внутреннего и внешнего электродов.

Расчеты статической характеристики детектора были проведены для следующих параметров:  $r_1$ =0,25 см,  $r_2$ =1,5 см, h=2 см, U=100 В.

На рисунке 1 представлена расчетная статическая характеристика детектора для зарина при разных расходах анализируемого воздуха через детектор. Видно, что характеристика детектора быстро выходит в состояние насыщения. Диапазон работы детектора регулируется только расходом или, что эквивалентно, временем пребывания анализируемого воздуха в детекторе.



Параметр – расход воздуха через детектор, л/мин. Параметры детектора:  $r_1$ =0,25 см,  $r_2$ =1,5 см, h=2 см, U=100 В, активность источника ионизации - 33 МБк

Рисунок 1 – Статическая характеристика детектора

Внешние условия влияют на показания детектора посредством следующих механизмов:

влияние температуры и давления на эффективность ионизации бета- частицами за счет изменения плотности воздуха, на плотность ионов и концентрацию молекул аналита;

влияние температуры и давления на подвижность ионов;

влияние температуры и давления на скорость рекомбинации ионов;

влияние температуры и давления на скорость ионно-молекулярных реакций образования ионов аналита;

основные механизмы, которые рассматриваются в настоящей работе, 1 и 2, влияние механизмов 3 и 4 чрезвычайно мало.

На рисунке 2 представлен расчет отклика детектора при изменении температуры относительно 20 °C при разных значениях атмосферного давления.

Из результатов, представленных на рисунке 2, видно, что при проектировании детектора с постоянным полем необходимо учитывать влияние внешних условий, так как они значительно влияют на возможность обнаруживать ФОВ.

В качестве примера на рисунке 3 представлены статические характеристики детектора при нормальных условиях (номинал), при повышенной и пониженной температурах.

Если установить порог срабатывания сигнализации при нормальных условиях на уровне  $5 \cdot 10^{-5}$  мг/л, то при температуре +50 °C детектор не сработает никогда, а при температуре минус 40 °C сработает при концентрации ниже  $7 \cdot 10^{-6}$  мг/л.



Параметр – атмосферное давление. Параметры детектора: *r*<sub>1</sub>=0,25 см, *r*<sub>2</sub>=1,5 см, *h*=2 см, *U*=100 В, активность источника ионизации - 33 МБк

Рисунок 2 – Изменение отклика детектора как функции температуры анализируемого воздуха



Параметры детектора: *r*<sub>1</sub>=0,25 см, *r*<sub>2</sub>=1,5 см, *h*=2 см, *U*=100 В, активность источника ионизации - 33МБк. Расход воздуха – 5 л/мин

Рисунок 3 – Статические характеристики детектора с постоянным полем при разных температурах

Для обеспечения срабатывания во всем температурном диапазоне необходимо установить порог срабатывания на уровне -70 мВ, что соответствует концентрации 7·10<sup>-6</sup> мг/л при нормальных условиях и еще более низким концентрациям при отрицательных температурах.

Для компенсации влияния температуры необходимо сделать одно из следующих технических мероприятий:

1) установить в детекторе датчик температуры и корректировать нулевой сигнал по температуре;

2) установить в детекторе аналогичную ионизационную камеру, изолированную от молекул аналита (например, с помощью фильтра или изолированной камеры) и измерять разность сигналов с этих детекторов (это решение используется в ионизационных пожарных извещателях).

Расчет ионизационного детектора с переменным электрическим полем. Расчеты проводились для тех же параметров: Концентрация реактант-ионов при нормальных условиях:

 $[R+]_0=[R-]=2,27 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ 

Подвижности ионов:

 $K^+_0$ = 1,908 см<sup>2</sup>/B/с;  $K^-_0$ = 1,920 см<sup>2</sup>/B/с;  $Kmr^+_0$  = 1,34 см<sup>2</sup>/B/с (зарин);  $K_p$ = 5·10<sup>-10</sup> см<sup>3</sup>/с;  $r_1$ =0,25 см,  $r_2$ =1,5 см, h=2 см, U=240 В.

На рисунке 4 представлены рассчитанные статические характеристики детектора для разных частот и амплитуды напряжения 240 В.



Параметры детектора: *r*<sub>1</sub>=0,25 см, *r*<sub>2</sub>=1,5 см, *h*=2 см, *U*=240 В, активность источника ионизации - 33 МБк, R=100 МОм

Рисунок 4 – Статические характеристики детектора для ФОВ

Анализ характеристик на рисунке 4 показывает, что, изменяя частоту импульсов (время взаимодействия ионов с молекулами аналита), можно варьировать чувствительность детектора в широких пределах. Например, для реализации порога срабатывания детектора при концентрации ФОВ 5·10<sup>-5</sup> мг/л оптимальная частота импульсов должна быть в пределах 50-70 Гц.

В принципе, оптимальная частота может быть найдена для каждого из анализируемых веществ. Однако такая работа может быть проведена только экспериментально. Влияние внешних условий на детектор с переменным полем представлено на рисунке 5. Видно, что изменение температуры и давления практически не оказывает влияния на показания детектора в режиме переменного поля. Это связано с тем, что измеряется разность токов положительных и отрицательных ионов, а не сумма, как в детекторе с постоянным полем.



Параметр - атмосферное давление. Параметры детектора r<sub>1</sub>=0,25 см, r<sub>2</sub>=1.5 см, h=2 см, U=240 В, частота 50 Гц, активность источника ионизации - 33 МБк., R=100 Мом Рисунок 5 – Зависимость отклика детектора от изменения температуры воздуха Сравнение параметров детекторов ФОВ приведено в таблице 1.

Тобянию 1 —	Chaptratura H			ΦOD
гаолица г	Сравнение па	араметров д	цетекторов	$\Psi O D$

Параметр	Детектор с постоянным Детектор с переменн		
Парамстр	полем	полем	
		Высокая. Регулируется в	
UNDOTDUTO III HOOTI	Высокая. Не	очень широких пределах	
Тувствительность	регулируется	за счет изменения	
		частоты поля	
Возможность одновременного			
раздельного детектирования		Реализуется по	
веществ, имеющих сродство к	Oleyleibyei	принципу действия	
протону и электрону			
Возможность выбора режимов		Реализуется за счет	
работы, обеспечивающих		выбора частоты и	
повышенную специфичность	Olcyleibyei	амплитуды напряжения	
обнаружения целевых веществ		поля	
Влияние внешних условий	Высокое. Требует	Практицески	
(температура дардение)	мероприятий по	практически	
(температура, давление)	компенсации влияния	бісутствуст	
Сложность электронной схемы	Низкая	Высокая	
Таким образом, разработана физико-математическая модель ионизационного детектора с малой активностью источника ионизация для детектирования ФОВ. Проанализированы два типа детекторов: с постоянным полем и переменным полем и сравнительные характеристики, и возможности детекторов ФОВ.

Для обнаружения ФОВ в диапазоне концентраций от 1·10<sup>-6</sup> до 5 10<sup>-5</sup> мг/л нужно использовать детектор цилиндрической геометрии с переменным полем, причем в конструкцию детектора необходимо ввести возможность программной регулировки амплитуды напряжения в диапазоне от 150 до 300 В и частоты от 10 до 150 Гц. Активность источника ионизации 33МБк (0,3МЗА) является достаточной для детектирования ФОВ в указанных пределах.

Детектирование аэрозоля серной кислоты.

Аэрозоль серной кислоты H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> крайне опасен для человека и конструкционных материалов. Предельно допустимая концентрация рабочей зоны (ПДКр.з.) аэрозоля серной кислоты составляет 1 мг/м<sup>3</sup>. Аэрозоль серной кислоты может образовываться в следующих случаях:

разлив олеума (взаимодействие SO<sub>3</sub> с парами воды с образованием мелкодисперсного аэрозоля);

кипение свинцово-кислотных аккумуляторов при заряде с образованием среднедисперсного аэрозоля [2];

разлив серной кислоты при хранении и транспортировке;

при производстве серной кислоты и в технологических процессах с ее использованием.

Серная кислота - плотная полярная жидкость. Плотность серной кислоты при нормальных условиях - 1.86 г/см<sup>3</sup>. Диэлектрическая проницаемость серной кислоты чрезвычайно высокая ε=101, что больше, чем у воды (ε=81).

Как отмечено в работах [3-5], к частицам водяного тумана и каплям воды прилипают в основном отрицательные ионы. По модели Я.И. Френкеля на поверхности капли воды возникает двойной электрический слой, потенциалом около 0,3 В. Через этот слой могут проникнуть только отрицательные ионы до тех пор, пока кулоновское поле зарядов внутри частицы не нейтрализует потенциал двойного слоя. Вследствие этого, в случае серной кислоты можно считать, что ионизация аэрозолей происходит исключительно отрицательными ионами и имеет место селективная ионизация. Следовательно, в этом случае необходимо рассматривать детектор с переменным полем.

Для расчета ионизации аэрозоля в присутствии ионов одного знака также можно использовать теорию, изложенную в [1], так как она не делает никаких предположений о природе и электрических свойствах аэрозолей.

Рассмотрим отдельно уравнения для положительных и отрицательных ионов:

$$\frac{dn_p}{dt} = q - \alpha n_p n_n \tag{5}$$

$$\frac{dn_n}{dt} = q - \alpha n_n n_p - \beta_n n_n N_a \tag{6}$$

Как и ранее, индекс p относится к положительным, а индекс n - к отрицательным ионам.

В условиях равновесия концентрация отрицательных и положительных ионов примерно одинаковы. При активности источника ионизации 33 МБк, концентрация реактант-ионов в детекторе порядка  $2 \cdot 10^7$  см<sup>-3</sup>. Концентрация частиц аэрозоля в 10 и более раз ниже (критический случай концентрации более 5 мг/м<sup>3</sup> при диаметре частиц менее 0,1 мкм не рассматривается как нереальный). В этом случае можно снижение концентрации отрицательных ионов за счет прилипания к частицам аэрозоля записать в виде следующего уравнения:

$$\frac{dn_n}{dt} = -\beta_n n_n N_a , \qquad (7)$$

решением которого будет:

$$n_n = n_0 \exp(-t\,\beta_n N_a),\tag{8}$$

где *n*<sub>0</sub> - концентрация отрицательных реактант-ионов в отсутствие аэрозоля.

Применяя модель ионизационного детектора, описанную в [1], имеем для отклика детектора аэрозоля серной кислоты:

$$U_{\rm Bbix} = R2\pi hen_0 \left( K_p - K_n \exp(-2\beta_n N_a/F) \right) \frac{U}{\ln\frac{r_2}{r_1}},\tag{9}$$

где  $n_0$  - равновесная концентрация отрицательных реактант-ионов в отсутствие аэрозоля;

 $K_p K_n$  – соответственно подвижность положительных и отрицательных реактантионов;

*R* - нагрузочное сопротивление усилителя;

*h* - высота (длина детектора);

*r*<sub>1</sub>, *r*<sub>2</sub> – радиусы внутреннего и внешнего электродов;

*U* - амплитуда приложенного напряжения;

*F* - частота переменного напряжения.

На рисунках 6 и 7 представлены расчетные зависимости откликов детектора как функция размеров частиц при разных частотах переменного напряжения при фиксированной массовой концентрации (рисунок 6) и зависимость отклика детектора от массовой концентрации при разных частотах и фиксированном диаметре частиц (рисунок 7).



Массовая концентрация аэрозоля – 1 мг/м<sup>3</sup>; U=240 В. Активность источника - 33 МБк

Рисунок 6 – Зависимость отклика детектора от диаметра частицы аэрозоля серной кислоты при разных частотах электрического поля



U=240 В. Активность источника ионизации - 33 МБк

Рисунок 7 – Зависимость отклика детектора от массовой концентрации монодисперсного аэрозоля серной кислоты (диаметр аэрозоля – 0,3 мкм) при разных частотах переменного напряжения

Из представленных данных можно сделать следующие основные выводы по детектированию серной кислоты:

1) чувствительность детектора аэрозоля серной кислоты чрезвычайно сильно зависит от диаметра аэрозоля. Частицы аэрозоля диаметром более 0,6 мкм практически не регистрируются;

2) для обеспечения высокой чувствительности детектора необходимо снижать частоту электрического поля. Оптимальной частотой можно считать 10 Гц;

3) при известном распределении частиц аэрозоля серной кислоты по размерам принципиально можно разработать методику градуировки детектора по массовой концентрации.

### Список использованных источников

1. Разработка научных основ создания высокочувствительных ионизационных датчиков обнаружения взрывчатых, отравляющих и особо опасных веществ [Текст]: отчет о НИР (промежуточ.): 15-29/ МЦАИ РАН; рук. Бутенко В.Г.; исполн.: Паршиков Ю.Г. [и др.]. – М., 2018. – 52 с. – № ГР АААА-А18-118012390208-1. – Инв. № 220.

2. Хрюкин, Н. С. Вентиляция и отопление аккумуляторных помещений. – М.: Энергия, 1979. – 120 с.

3. Морозов, В.Н. Математическое моделирование атмосферно-электрических процессов с учетом влияния аэрозольных частиц и радиоактивных веществ. – СПб.: РГГМУ, 2011. – С. 253.

4. Шишкин, Н.С. Облака, осадки и грозовое электричество. – Л.: Гидрометеоиздат, 1964. – 402 с.

5. Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. – СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. – С. 194.

## ЛАЗЕРНОЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПУЛЬ

Г.А. Аватинян<sup>1</sup>, Е.О. Баранов<sup>1</sup>, Ю.А. Кулагин<sup>1</sup>, В.Г. Бутенко<sup>2</sup>, А.П. Ярмола<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>ГНЦ РФ ФГУП «ЦНИИХМ», ул. Нагатинская, д. 16а, 115487, Москва, Россия
<sup>2</sup>ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул Профсоюзная, д. 65, стр. 6, 117342, Москва, Россия
<sup>3</sup>Управление перспективных межвидовых исследований и специальных проектов Минобороны России, 119160, Москва, Россия

В настоящий момент в современных конфликтах возросла роль снайперского оружия. Это обусловлено снижением численности противостоящих группировок и переходом от войны дивизиями к войне батальонно-тактическими группами. Современные снайперские винтовки имеют прицельные дальности 1500 – 2000 метров. На столь большом расстоянии опасность перестает ощущаться, что приводит к увеличению потерь от снайперского огня. Именно поэтому ведущие оружейные фирмы заняты поиском идей по увеличению прицельной дальности. Повышение прицельной дальности возможно за счет увеличения начальной скорости пули и кучности. Одним способов достижения поставленных является ИЗ задач лазерное микроструктурирование поверхности пули [1].

Лазерное микроструктурирование подразумевает собой под создание специального микрорельефа на поверхности пули, имеющего заданную высоту пиков и периодичность. На поверхность полученной структуры можно нанести смазочную композицию наподобие молекулярных пленок. Молекулярные пленки представляют собой мелкодисперсную фторорганику (размер частиц – 10 нм) в растворителе. Растворитель тоже подобран специально, он способен затекать даже в микродефекты. После испарения данного растворителя фторорганика образует пленку вокруг поверхности, куда была нанесена смазка. При нескольких нанесениях эта пленка может ложиться несколькими слоями. Благодаря малому размеру частиц, молекулярная пленка замечательно наносится на микроструктуры с размерами пиков 50-60 мкм. После испарения растворителя смазочной композиции фторорганика молекулярной пленки образует слой, и микроструктура начинает играть роль ведущего пояска, снижающего трение. Снижение трения пули в канале ствола увеличивает ее начальную скорость и снижает разброс начальных скоростей при нескольких выстрелах.

В качестве пробных образцов для модификации использовались снайперские патроны калибра .338 Lapua Magnum (8,6×70 мм). Данный патрон создавался в качестве специального патрона для снайперских винтовок. Отличительной особенностью данного патрона стала улучшенная прогнозируемая дальность стрельбы, которая составляет 1.5 км. На сегодняшний день патрон широко используется охотниками и стрелками-спортсменами. На рисунке 1 представлена схема обработки патрона наносекундным лазером.



Рисунок 1 – Схема обработки изделия

На рисунке сверху продемонстрирован патрон, зажатый в устройстве вращения, представляющем собой трехкулачковый самоцентрирующийся патрон. Вращение осуществлялось при одновременной работе лазера, излучение которого было направлено на поверхность пули. Справа от устройства вращения располагался вентилятор, работа которого не давала перегреться патрону.

Одной из основных задач был подбор микроструктуры оптимального вида. Нанесение производилось импульсным лазером длинной волны 1064 нм. Поверхность пули покрыта сплавом томпак (доля меди 95%). Коэффициент отражения меди для длины волны 1064 нм составляет 98% [2]. Поэтому обработка осуществлялась с максимально возможной длительностью импульса равной 200 нс. При таком режиме мощность излучения составляла 16 Вт. В качестве пробной структуры была выбрана структура в форме лунок. Подобная структура не должна была давать сильного увеличения диаметра пули, при этом обладая гидрофильными свойствами для лучшего внедрения смазочной композиции. Для контроля нанесенного рельефа использовался профилометр-конфокальный микроскоп SNeox. Профилометрия поверхности пули, полученной после обработки, приведена на рисунке 2.





материала из лунок из-за высокой длительности импульса излучения. Это является негативным фактором, от которого в дальнейшем необходимо будет уйти.

Следующим этапом работы стало исследование обработанной поверхности на гониометре. Измерения гониометра помогают определить угол смачивания поверхности. Поверхности с большим углом смачивания гидрофобны и обладают влагоотталкивающими свойствами. Поверхности с малым углом смачивания – гидрофильные. На такие поверхности очень удобно наносить смазку, которая способна держаться там достаточно долгое время. Для данной работы нам требуется гидрофильная поверхность. Так как измерение смачиваемости на криволинейной поверхности проблематично, для измерения использовались две медные пластинки, одна из которых была обработана аналогично рисунку 2. Для измерения углов использовался гониометр ЛК-1. Посредством шприца на исследуемую поверхность была нанесена капля воды объемом 1 мкл. С помощью оптики гониометра удалось зафиксировать результат с последующей программной обработкой. Такое же измерение было проведено для пластинки без обработки. Результаты измерения показаны на рисунке 3.



Рисунок 3 – Смачивание необработанной (слева) и обработанной (справа) поверхности

Измерения показали, что угол смачивания необработанного изделия составил 65.7°, обработанного – 36.8°, что почти в два раза меньше. Также на рисунке видно, что обработанная поверхность впитала часть воды в нанесенные лазером поры. Обработанную поверхность можно отнести к классу сверхгидрофильных.

Для последующего эксперимента было подготовлено 50 патронов, из которых 25 были обработаны, а 25 не обработаны (рисунок 4). На обработанные изделия было нанесено 10 слоев молекулярной пленки.



1 – патрон без обработки, 2 – патрон с обработкой Рисунок 4 – Патроны для испытаний

Испытания проводились в Дмитровском филиале МГТУ им Н.Э. Баумана в п. Орево. На рисунке 5 приведена схема эксперимента.





1 – оружие, 2 – мишень, 3 – радар, 4 – звуковой датчик, 5 – ЭВМ Рисунок 5 – Схема эксперимента

В соответствии со схемой, оружие 1 неподвижно фиксировалось в тисках и наводилось на мишень 2. Измерения скорости проводились доплеровским радаром 3. Звуковой датчик 4 регистрировал выстрел и определял момент начала фиксации скорости пули радаром. Информация поступала на ЭВМ 5, где данные обрабатывались и предоставлялись в удобной пользователю форме. Температура в помещении во время испытаний составляла 5 °C. Перед началом эксперимента, с целью разогрева ствола было сделано 20 выстрелов.

Для измерения скоростей использовался радар BR-3502. Выходным сигналом радара является аналоговый сигнал с частотой и амплитудой, пропорциональными скорости и дальности движущегося объекта. При выстреле радар замерял скорость движущийся пули с заданной частотой. Полученный набор точек аппроксимировался в программе анализа скоростей (рисунок 6).



Рисунок 6 – Измерение начальных скоростей необработанной (сверху) и обработанной (снизу) пули

На графике рисунка 6 обозначены границы (X1[ и ]X1), в пределах которых проводилась аппроксимация значений скорости. Аппроксимированная кривая обозначена красным цветом. Измеренные значения скорости обозначены синими точками. Начальная скорость считалась в точке X1. На основании отстрела 50 изделий после математической обработки были получены результаты, внесенные в таблицу 1. Средняя скорость для каждой серии выстрелов рассчитывалась по соотношению (1):

$$\langle V \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{20} V_{x1i}}{20}$$
 (1)

Среднеквадратичное отклонение – это показатель рассеивания значений скорости относительно её среднего значения - рассчитывалось по соотношению (2):

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{20} (V_{x1i} - \langle V \rangle)^2}{20}}$$
(2)

Таблица 1 – Обработанные результаты испытаний

Вид изделия	Средняя скорость, м/с	Среднеквадратичное отклонение, м/с
Необработанное	705	7,25
Обработанное	716	5,78

На основании полученных результатов можно сделать вывод об увеличении средней начальной скорости на 1,6% и уменьшении среднеквадратичного отклонения начальной скорости для всей серии выстрелов на 25%. Данные результаты позволяют косвенно утверждать об увеличении дальности и кучности снайперской винтовки при стрельбе такими боеприпасами на дальние дистанции. На основании вышесказанного можно сделать вывод о перспективности продолжения работ в данном направлении. Испытания проводились на ближней дистанции. Длина тира составляла 50 м. В дальнейшем предполагается использовать тиры с большими дистанциями на 500, 1000 и 1500 м для прямого подтверждения увеличения кучности. Вместе с тем, необходимо улучшение методики обработки, так как на результате может сказываться увеличеный диаметр пули. Имеется две возможности избежать данный фактор. Первая возможность – это уход от длительных импульсов у лазера. Подобное представляется возможным при использовании излучения с длиной волны 532 нм. Согласно [2], коэффициент отражения меди для данной гармоники составляет 65%. Другим вариантом является уменьшение диаметра пули на 10 - 20 мкм посредством механообработки.

Вместе с тем, предложенная структура в виде лунок может не являться оптимальным решением поставленной задачи. Необходимо исследовать структуры различных вариантов, например, структуры в форме чешуи. Также интересным фактором является аэродинамика структурированной пули, степень влияния обработки цилиндрической поверхности на коэффициент лобового сопротивления, а также влияние обработки на полет при переходе пули со сверхзвука на дозвук. Снижение трения в канале ствола, помимо решения основной задачи, может положительным образом помочь в смежных задачах, таких как увеличение ресурса ствола за счет более плавного распределения кривой давления при выстреле. Все вышеперечисленные идеи планируется развить в следующих работах.

### Список использованных источников

1. Григорянц, А.Г. Технологические процессы лазерной обработки / А.Г. Григорянц, И.Н. Шиганов, А.И. Мисюров. – Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. – 663 с.

2. Звелто, О. Принципы лазеров.- М.: Мир, 1990. – 719 с.

# НАПРАВЛЕНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭНЕРГОЁМКИХ КОМПОЗИТОВ, ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕГРУЗОК

Г.Я. Павловец<sup>1</sup>, В.Ю. Мелешко<sup>1</sup>, А.С. Булавский<sup>2</sup>, М.А. Константинова<sup>2</sup>, Т.В. Бурдикова<sup>3</sup>

 <sup>1</sup>ФБГУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, ул. Косыгина, д. 4, 11999, Москва, Россия
<sup>2</sup> Военная академия РВСН имени Петра Великого, ул. Карбышева, д.8, 143900, Балашиха, Московская область
<sup>3</sup>ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, д. 68, 420015, Казань, Республика Татарстан, Россия

В настоящее время в области двигателестроения ведутся работы по созданию двигательных установок (ДУ) на основе энергоёмких композитов, особенностью функционирования которых являются значительные (до 10000 g) перегрузки. Проведенные ранее исследования показали, что надёжная работа таких ДУ возможна лишь при использовании пастообразных энергоёмких композиций (ПЭК).

Разработка ПЭК относится к прорывным технологиям создания комбинированных двигательных установок на основе ракетно-прямоточных и прямоточных воздушно-реактивных двигателей (РПД и ПВРД) с внутриатмосферной зоной эксплуатации [1].

Высокая эффективность ПЭК объясняется тем, что их удельный импульс в 3-5 раз выше, чем у смесевых твёрдых топлив, достигая величин 15000 н с/кг для ПВРД и 8000 н с/кг для РПД, сохраняя сплошность при сверхперегрузках [1].

Разработка ПЭК по классической компоновке базируется на существенном перераспределении не только содержания горючего связующего, но и доли полимера в ГСВ, необходимой для создания термодинамически устойчивой композиции и обеспечения требуемых эксплуатационных и реологических характеристик. При отсутствии или значительном снижении требований по физико-механическим характеристикам к пастообразным топливам (ПТ) в рецептуру не вводятся модификаторы и ускорители отверждения, но при этом необходима разработка системы загущения топлива, в значительной степени формирующей реологическое и физико-механическое поведение топлива в процессе его изготовления и эксплуатации.

При выборе основных компонентов для формирования ПЭК необходимо руководствоваться как общими требованиями к ним, так и возможностями обеспечения ряда специальных свойств топливных композиций, в том числе седиментационной устойчивости, тиксотропности, пониженной летучести пластификаторов, термической стабильности, пониженной чувствительности к внешним воздействиям, экономичности. При этом отличительной особенностью рецептурного построения

371

ПЭК является применение ультра- и нанодисперсных компонентов в качестве горючих и модификаторов характеристик топливных композиций [2].

К числу таких направлений, которые являются основой для анализа и обоснования выбора компонентов при формировании ПЭК, следует отнести [3]:

модифицирование окислителей с целью повышения реакционной активности продуктов разложения;

замену металлического горючего обычной дисперсности на ультра- и нанодисперсные порошки при их соответствующей предварительной подготовке, обеспечивающей сохранение качества вводимых порошков, реологических характеристик топлив, а также воздействие на процессы окисления и агломерации модифицированием металлических порошков металлами и соединениями с различными функциональными свойствами;

использование ультра- и нанодисперсных неорганических модификаторов путем их распределения в структуре основных компонентов, исключающим компактную коагуляцию частиц.

Проведенный анализ показал, что пастообразные топлива для ПВРД и РПД обладают следующими преимуществами:

ПЭК позволяет широко варьировать физико-химический состав, составляя рецептуры, наилучшим образом отвечающие требованиям к топливным зарядам, в составе ПЭК отсутствуют компоненты, вызывающие полимеризацию или отверждение топливной массы;

высокая скорость горения (в 2-10 раз превышающая скорость горения ТРТ) и отсутствие требований по прочности заряда позволяют реализовать конструкцию двигателя с зарядом торцевого горения и получить коэффициент объемного заполнения камеры, близкий к единице;

повышенная плотность ПЭК;

создание зарядов ПЭК любых форм и размеров;

высокая безопасность ПЭК при эксплуатации;

сокращенный по времени цикл изготовления заряда ПЭК и отсутствие формообразующей оснастки;

простая и безопасная утилизация двигателя после окончания срока эксплуатации.

Основой, обеспечивающей формирование ПЭК с повышенной стойкостью к перегрузкам, является жидковязкое связующее (ЖВС). Химический состав ЖВС, энтальпия образования и плотность его компонентов оказывают существенное влияние на энергомассовые, а также баллистические и другие характеристики ПЭК. В соответствии с этим ЖВС как компонент перспективных ПЭК для ПВРД и РПД должны отвечать комплексу следующих основных требований, вытекающих из требований к топливам и зарядам:

вещества, входящие в ЖВС в жидком агрегатном состоянии, должны иметь умеренную вязкость, быть способными воспринимать большое количество

наполнителя различной природы и обеспечивать при этом вязкость пастообразного топлива в зависимости от рецептуры ПТ;

обеспечивать высокую степень наполнения ЖВС твердыми компонентами для достижения высокого уровня энергомассовых характеристик ПЭК;

ЖВС не должны отверждаться (структурироваться) в течение изготовления и эксплуатации ПЭК при температуре от -50 до 60°С с возможно меньшим тепловыделением и усадкой. На всех этапах жизненного цикла ПЭК на основе ЖВС не должно сопровождаться разложением компонентов и выделением газообразных продуктов и паров в количествах, превосходящих нормы для заданных гарантийных сроков службы зарядов ПТ;

ЖВС должны в условиях формования зарядов обеспечивать сохраняемость реологических свойств топливной массы (жизнеспособность) на требуемом уровне;

в наполненном состоянии ЖВС должны обеспечивать седиментационную устойчивость ПЭК с возможно меньшей зависимостью их от температуры. При этом существенную роль играет уровень адгезии связующего к наполнителю. В большинстве случаев для высоконаполненных композиций требуется высокий уровень адгезионной прочности, обеспечивающий вклад частиц наполнителя в механические свойства;

для обеспечения высокого уровня удельного импульса ПЭК ЖВС должно иметь возможно большую энтальпию образования. Химический состав ЖВС должен обеспечивать возможно меньшую молекулярную массу продуктов сгорания, что достигается высоким отношением водорода к углероду H/C≥1,5, отсутствием атомов серы, галоидов и других;

компоненты ЖВС должны сохранять физическое и фазовое состояние, иметь возможно меньшую температуру стеклования, низкую гигроскопичность и летучесть, не разлагаться и химически не взаимодействовать с наполнителем с выделением газообразных продуктов, обладать высокой сопротивляемостью старению в условиях производства и эксплуатации зарядов ПЭК;

уровень токсичности всех компонентов должен быть минимальным;

компоненты ЖВС должны иметь достаточную сырьевую и промышленную отечественную базу и использоваться в народном хозяйстве.

Исходя из сформулированных требований полимерной основой ЖВС и одновременно загустителем могут выступать высоко- и низкомолекулярные полиэтилен и полиизобутилен, а в качестве пластификаторов могут быть насыщенные углеводородные горючие C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>.

В состав ПЭК для РПД должны входить окислители, при этом коэффициент обеспеченности окислительными элементами  $a_{ok}$  ПТ должен быть в пределах 0,15-0,20 для поддержания высокого уровня энергомассовых характеристик. Чтобы обеспечить а ПЭК менее 0,2, в качестве основного окислителя ПТ, как правило, должны использоваться вещества с  $a_{ok}$ >1,5 для обеспечения первичного горения топлива.

В состав ПЭК для РПД могут входить также энергоемкие вещества, содержащие окислительные элементы, с **a**<sub>ок</sub><1,5 - дополнительные окислители.

Проведенными исследованиями было показано, что для регулирования баллистических характеристик ПЭК с учётом компонентного состава наиболее целесообразно в качестве окислителей использовать высокодисперсный перхлорат аммония (ПХА) или нитрат натрия (НН), а в качестве гетерогенных горючих - ультраи нанодисперсные порошки сажи, алюминия, бора и полиборида алюминия, имеющих отечественную промышленную базу. Активация процессов термического превращения компонентов в к-фазе при первичном горении ПЭК для РПД может быть обеспечена применением жидко- и твердофазных наноразмерных модификаторов горения. Для достижения полноты превращения компонентов при горении и сохранения качества реакционноактивных наноразмерных горючих необходимо обеспечить их равномерное распределение в структуре ЖВС на стадии приготовления ПЭК.

Разработан способ сохранения высокой реакционной активности и подготовки порошков ультра- и нанодисперсных горючих и их модификаций к применению в составах ПЭК, основанный на предварительном диспергировании порошков в жидковязкой смеси при расчётном соотношении компонентов, обеспечивающем формирование седиментационноустойчивой топливной массы. Разработан высокопроизводительный способ приготовления коллоидных паст ультра-И нанодисперсных наполнителей при периодическом дозировании порошка В герметичный смеситель планетарного типа, заполненный дисперсионной средой. Способ отличается повышенной производительностью, взрыво-И пожаробезопасностью, равномерностью распределения компонентов в пасте и обеспечивает сохранение качества исходного порошка.

Выполнены комплексные экспериментальные исследования по оценке эффективности ультра- и нанодисперсных горючих (УНДГ) в составах ПЭК для ПВРД и РПД. Выявлены основные закономерности горения топлив для РПД в широком диапазоне концентраций (20...80%) металлического горючего в зависимости от природы и соотношения основных компонентов.

Показано, что эффективное применение УНДГ в топливных составах с содержанием твердофазных горючих 40...60% масс. может быть обеспечено оптимизацией концентрации окислительно-активных агентов у поверхности металлических частиц путем применения высокодисперсных и жидковязких окислителей (рисунок 1).

Установлен характер влияния ультра- и нанодисперсных компонентов на закономерности диспергирования ПЭК для РПД с высоким содержанием МГ. Показано, что эффективное применение УНДГ в топливных составах с содержанием твердофазных горючих 40...60% масс. может быть обеспечено оптимизацией концентрации окислительно-активных агентов у поверхности металлических частиц путем применения высокодисперсных и жидковязких окислителей (рисунок 2).



Рисунок 1 - Зависимость скорости горения смеси Al с политрифторхлорэтиленом (60:40) от дисперсности металлического горючего и фазового состава окислителя при p=4,0 МПа



Рисунок 2 - Зависимость скорости горения системы Al - МПА - NaNO<sub>3</sub> от обеспеченности окислительными элементами a и дисперсности компонентов (p<sub>к</sub>=1,5 МПа)

### Список использованных источников

1. Сорокин В.А., Яновский Л.С., Козлов В.А. и др. Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 320с.

2. Павловец Г.Я., Бурдикова Т.В., Константинова М.А. Нанотехнологии модификации компонентов энергоёмких композитов//В сб. статей 29-ой Всероссийской НПК «Передача, обработка, отображение информации», Краснодар. 2016. – С. 13-17.

3. Павловец Г.Я., Мелешко В.Ю., Домалега М.В., Тихомирова М.А., Чучалин М.В., Моногаров К.А. Направления повышения баллистической эффективности специальных пиротехнических топлив // В сб. статей IV Всероссийской НТК «Фундаментальные основы баллистического проектирования», Санкт-Петербург, 2014. - С. 94-97.

## Научное издание

Всероссийская научная конференция «Технологии и материалы для экстремальных условий» (прогнозные исследования и инновационные разработки)

## МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Подписано в печать 28.11.2018. Формат 203×290 Тираж 70 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