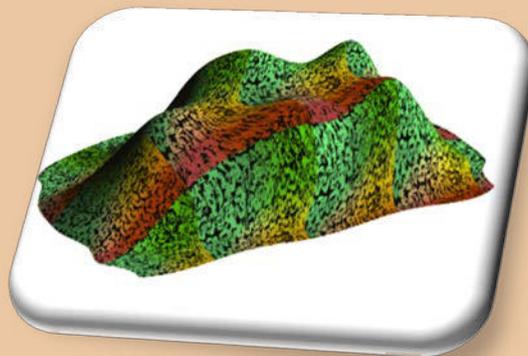


Федеральное агентство научных организаций
Российская академия наук
Российский фонд фундаментальных исследований
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Межведомственный центр аналитических исследований в области физики,
химии и биологии при Президиуме Российской академии наук

**12-я Всероссийская научная конференция
ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
(лазерные технологии, источники тока и материалы)**



МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

11 – 15 сентября 2017 г.
ТУАПСЕ

УДК 536, 539
УДК 544, 547
УДК 621
УДК 678

Конференция проведена при поддержке
Президиума Российской академии наук и
Российского фонда фундаментальных исследований
(грант РФФИ № 17-03-20436)

Печатается по решению организационного
комитета конференции

В сборнике приведены материалы докладов участников 12-ой Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий» (лазерные технологии, источники тока и материалы), которая состоялась 11-15 сентября 2017 года в г. Туапсе.

Технологии и материалы для экстремальных условий (лазерные технологии, источники тока и материалы): материалы 12-й Всероссийской конференции (Туапсе, 11-15 сентября 2017 г.). – М.: МЦАИ РАН, 2017. – 288 с.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
1 <i>Н.В. Прудников, В.В. Кузнецов, В.М. Егоренков, Б.Ю. Паршиков, Ю.Е. Стукало, П.Д. Яковлева</i> Перспективные типы технологических лазеров	6
2 <i>В.В. Кузнецов, Ю.П. Гуцо, М.А. Гуцо</i> Портативный лазерный пикопроектор	16
3 <i>Ю.А. Кулагин, Г.А. Аватинян, Е.О. Баранов, А.А. Кубеев, А.С. Шинкарев</i> Лазерная модификация поверхностей подшипников пикосекундным лазером	23
4 <i>А.В. Приказчиков</i> Проблемы применения новых материалов в современных разработках электрических аппаратов	30
5 <i>Д.А. Лыпенко, А.В. Дмитриев, Г.И. Носова, А.С. Бурлов, П.С. Самохвалов, С.В. Дайнеко, Е.И. Мальцев</i> Новые многослойные OLED-структуры как источники освещения.....	36
6 <i>В.А. Степанов, И.А. Антошина, Р.К. Вишератин</i> Влияние интенсивной пластической деформации на кинетику кристаллизации металлических стекол	43
7 <i>А.М. Михайлова, Е.В. Колоколова, Н.Н. Ковынева, В.Г. Бутенко</i> Катионпроводящие электролиты для преобразователей и накопителей энергии	48
8 <i>К.С. Зубцова, А.М. Михайлова, Т.В. Дуброва</i> Литиевый источник тока с твердым полимерным электролитом	56
9 <i>Е.В. Колоколова, А.М. Михайлова, Т.В. Дуброва</i> Фото- и электрохромные свойства композитов на основе вольфраматов	61
10 <i>И.С. Суворов, В.В. Просянюк, С.В. Гильберт, В.М. Егоренков</i> К вопросу об автономных гибридных источниках питания на основе суперконденсаторов для работы в экстремальных условиях	67
11 <i>В.А. Степанов, В.А. Чернов, Ю.Г. Паршиков</i> Разработка источников тока постоянной готовности на основе прямого преобразования энергии с использованием суперконденсаторов для экстремальных условий	74

12	<i>И.Н. Варакин, А.М. Михайлова, Е.А. Кильганова, В.В. Самитин, А.Б. Степанов</i> Электрохимические конденсаторы АО «Энергия» для экстремальных условий применения	79
13	<i>В.В. Ефанова, Н.Н. Ковынева, А.М. Михайлова, Н.В. Архипова, Т.В. Дуброва, Е.А. Леонова</i> Интерфазы в твердотельных источниках тока на основе полупроводников р-типа органической и неорганической природы	92
14	<i>А.В. Саморядов, А.И. Екимов, Е.В. Калугина, Е.А. Леонова</i> Полимерные композиционные материалы на основе полифениленсульфида для изделий электронной компонентной базы ..	100
15	<i>Т.И. Андреева, В.В. Америк, Т.Н. Вахтинская, С.А. Радзинский, И. В. Золкина</i> Многофункциональные полимерные композиционные материалы на основе поликарбоната	110
16	<i>И.Д. Симонов-Емельянов</i> Классификация армированных пластиков 1D - структуры	115
17	<i>Д.Ю. Разоренов, И.И. Пономарев, Ю.А. Волкова, К.М. Скупов, Ив.И. Пономарев</i> Полигетероарилены для высокотепло-, термо- и огнестойких пленочных, волоконных и композиционных материалов	123
18	<i>Г.А. Аватинян, Е.О. Баранов, Н.М. Больбит, Ю.А. Кулагин, И.Г. Мешков, И.П. Шелухов, А.С. Шинкарев</i> Радиационно-модифицированный фторопласт: получение, свойства, перспективы применения	130
19	<i>А.С. Шинкарев, Ю.А. Кулагин, И.Г. Мешков, Г.А. Аватинян, Е.О. Баранов</i> Исследование адгезионных свойств радиационно-модифицированного фторопласта	140
20	<i>Г.Я. Павловец, В.Ю. Мелешко, А.В. Роцин, Т.В. Бурдикова</i> Влияние плазмохимической модификации армирующих волокон на свойства материалов, функционирующих в экстремальных условиях ...	146
21	<i>А.И. Ермилова, В.В. Битт, Е.В. Калугина, М.И. Горилковский</i> Научно-технические проблемы применения новых классов полимерных материалов в трубопроводных системах. Проблемы газопроницаемости	154
22	<i>Е.Ю. Пошивалова, И.В. Родионов, А.М. Михайлова</i> Металлооксидные покрытия. Паротермическое модифицирование поверхности титановых медицинских имплантатов	159

23	<i>Е.В. Стенина, Л.Н. Свиридова, В.Ф. Стенин</i> Двумерные композитные системы, формируемые на межфазных границах макроциклическими кавитандами класса кукурбитурилов	165
24	<i>В.А. Барачевский</i> Органические материалы с отрицательным фотохромизмом и их применение	171
25	<i>М.А. Савельев, И.Ю. Мартынов, Т.М. Валова, А.М. Горелик, В.И. Панцырный, А.А. Некрасов, А.В. Любимов, А.Р. Туктаров, В.А. Барачевский</i> Реверсивные материалы с двухмодовым управлением окраской	183
26	<i>В.Б. Иванов</i> Окрашенный модифицированный монтмориллонит как активный наполнитель олигомер мономерных и макромолекулярных систем	195
27	<i>В.В. Кузьмин, А.Ф. Ермолов, Н.А. Конькова</i> Композиционные составы для защитно-идентификационной маркировки объектов	202
28	<i>К.А. Чудов, К.С. Левченко, Н.О. Порошин, Г.Е. Адамов, Е.В. Зиновьев, П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников</i> Синтез хромофоров цианохромонового ряда	207
29	<i>В. Н. Бодров, Н.В. Прудников, В.А. Грудинин</i> Метод измерения пространственного распределения термодинамической температуры при активном воздействии на объекты с неизвестной излучательной способностью поверхности	212
30	<i>В.Б. Иванов, С.Б. Бибииков, И.Д. Капаева, Е.В. Солина</i> Радиопоглощающие текстильные материалы	221
31	<i>К.А. Чудов, К.С. Левченко, Н.О. Порошин, Е. В. Зиновьев, Г.Е. Адамов, П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников</i> Синтез новых донорно-акцепторных хромофоров цианокумаринового ряда	227
32	<i>П.Б. Басков, В.В. Сахаров, И.В. Мосягина, В.А. Степанов</i> Автономный ядерно-оптический преобразователь нейтронных потоков в ядерных энергетических установках	231
33	<i>И.Н. Абросимов, В.В. Кузнецов, Осинцев О.Н., Н.И. Абросимов</i> Оценка эффективности применения ультразвука в природоохранных, энергосберегающих и промышленных (производственных) технологиях ..	236
34	<i>В.Г. Бутенко, А.А. Михайлов, Д.А. Ноздря</i> О направлениях развития современных методов обнаружения опасных веществ	247

35	<i>Д.А. Рябухин, М.О. Этрекова</i> Граничные эффекты МДП-структур в различных газовых средах как физический механизм обнаружения взрывчатых веществ	256
36	<i>Е.А. Яковлева, И.В. Соколов, А.В. Виноградов</i> Методы оценки взаимодействия поражающих элементов со средствами индивидуальной бронезащиты и выработка системы критериев их стойкости	261
37	<i>А.В. Куликов</i> Основные направления трансформации технологий переработки энергетических материалов	272
38	<i>Александр В. Щегольков, Алексей В. Щегольков</i> Наномодифицированные материалы для тепловых аккумуляторов на основе аддитивной технологии.....	279
	Алфавитный указатель	285

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТИПЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЛАЗЕРОВ

Н.В. Прудников^{1,2}, В.В. Кузнецов², В.М. Егоренков²,
Б.Ю. Паршиков³, Ю.Е. Стукало¹, П.Д. Яковлева²

¹ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

²ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» МИРЭА, проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

³ЗАО «Московский научно-исследовательский телевизионный институт», ул. Гольяновская, д.7а, стр.1, 105094, Москва, Россия

В настоящее время лазерные технологии стали одними из приоритетных технологий в обработке различных материалов, в обработке информации, в связи, биологии, медицине, в фотонике и оптоэлектронике, в экологическом мониторинге, в различных измерениях и научных исследованиях [1]. И хотя к настоящему времени в мире лазерные технологии обработки материалов составляют порядка 25%, их значимость для этих целей невозможно переоценить, а ежегодные темпы роста мирового рынка лазерных технологий устойчиво держатся на уровне 10-15% и прогнозируется сохранение этих темпов и в дальнейшем [2].

Прогресс этого направления основывается на дальнейшем совершенствовании характеристик лазерного излучения (ЛИ) в части расширения области длин волн излучения, повышения стабильности частоты излучения, роста интенсивности импульсного излучения, повышения КПД, пространственной когерентности и т.д.

Перспективными, с точки зрения повышения указанных выше характеристик ЛИ, являются твердотельные лазеры (ТТЛ) с накачкой полупроводниковыми лазерами (ППЛ); газовые ИК-лазеры высокой и средней мощности; волоконные и полупроводниковые лазеры; фемтосекундные лазеры, обеспечивающие ультракороткие импульсы и ультравысокие интенсивности; рентгеновские и ВУФ-лазеры (область вакуумного ультрафиолета); ВУФ-эксимерные лазеры; химические лазеры на основе фотонно-разветвленной реакции в двухфазной среде.

Твердотельные лазеры с диодной накачкой.

Не умоляя достоинств химических и CO₂-лазеров, достигших к настоящему времени высокого технического уровня, надежности, широкого применения, для решения различных технологических задач

предпочтительным будет применение твердотельных лазеров. ТТЛ к настоящему времени получили дальнейшее развитие и совершенствование за счет применения диодной накачки. Полупроводниковые лазеры очень удобны технологически для объединения в линейки и матрицы для суммирования мощности и использования их для накачки твердотельных лазеров. Типичный стандартный блок для накачки высокоомощных ТТЛ является линейным набором излучателей длиной 1 см, состоящим из 1000 однополосковых ППЛ для импульсного режима генерации и из 400 однополосковых лазеров - в случае режима непрерывной генерации.

Лидером в разработке и изготовлении высокоомощных лазерных линейных и двумерных решеток является американская фирма Spectra Diode Laser (SDL). Решетки серии SDL-2300 обеспечивают в режиме непрерывной генерации мощность 4 Вт при апертуре 500 мкм на длинах волн от 795 до 835 нм, ширина спектральной линии излучения при этом составляет 2 нм. Наличие термоохлаждения обеспечивает контроль, стабилизацию, возможность подстройки спектральных характеристик и делает подобные решетки идеальными источниками для накачки АИГ:Nd-лазеров, в том числе при боковом способе их накачки. Решетки серии SDL-3200 обеспечивают в квазинепрерывном режиме мощность до 5 кВт в импульсе, величину средней мощности 200 Вт.

Повысить эффективность лазерного излучателя можно также, изменяя геометрию стержня. Так как тепло удаляется с поверхности активного материала, то можно изменить геометрию так, чтобы увеличить отношение поверхность/объем по сравнению с традиционным цилиндрическим стержнем. Это можно сделать двумя путями. Один путь – это увеличение диаметра при уменьшении длины, что приводит к дисковому лазеру. Другой путь – уменьшить диаметр и увеличить длину, что приводит к волоконному лазеру.

На рисунке 1 представлена схема дискового лазера. Источником накачки является решетка диодных лазеров. Для ввода излучения накачки в диски применяются вогнутые зеркала.

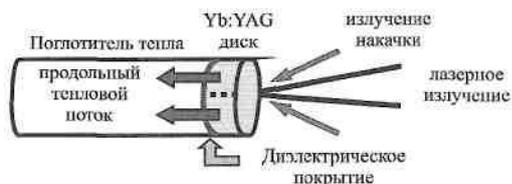


Рисунок 1 – Схема лазерного излучателя типа «тонкий диск»

Резонатор образуется задним и выходным зеркалами. Удельная мощность излучения с единицы объема активной среды велика. Для генерации мультикиловаттной мощности применяется комбинация из нескольких дисков.

Тонкодисковый лазер (ТДЛ) представляет собой специальный тип ТТЛ высокой мощности с диодной накачкой. Так называется твердотельный лазер, в котором в качестве активной среды применяется очень тонкий диск из лазерно-активного материала. Толщина диска в ТДЛ значительно меньше диаметра лазерного пучка, так что генерируемый тепловой поток удаляется вдоль оси диска.

Геометрия ТДЛ позволяет достаточно просто масштабировать его мощность. Например, можно удвоить выходную мощность лазерного излучения, удвоив мощность накачки и площадь диска, при сохранении толщины диска и концентрации легирующей активной присадки. В качестве активной среды ТДЛ чаще всего применяется Yb:YAG.

Следует отметить, что ТДЛ в режиме модуляции добротности генерируют наносекундные импульсы с высоким качеством пучка. В режиме синхронизации мод ТДЛ позволяют получать ультракороткие импульсы очень высокой мощности [2]. Так, при энергии несколько микрожоулей в импульсе субпикосекундной длительности достигнута средняя мощность 80 Вт у ТДЛ с синхронизацией мод.

В непрерывном режиме ТДЛ позволяют получить мощность порядка нескольких сотен ватт и, что особенно важно, с дифракционным качеством излучения. Используя несколько генерирующих головок в одном резонаторе, можно получить выходное излучение мощностью несколько киловатт (рисунок 2).

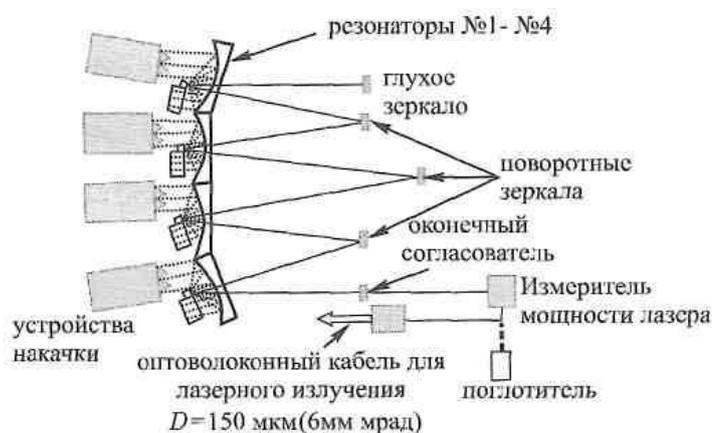


Рисунок 2 – Дисконный лазер мощностью 4 кВт с четырьмя дисками и одним диодным модулем на каждый диск

В настоящее время выпускаются ТДЛ мощностью от 1 кВт и более [2] и излучение этих лазеров доставляется к зоне обработки материала по оптоволокну диаметром 150-200 мкм. Высокие значения оптического качества излучения ТДЛ и его электрооптического КПД позволяют увеличить производительность процессов лазерной резки и сварки материалов, а также улучшать качество обработки.

Существенным технологическим преимуществом ТДЛ, обусловленным высоким оптическим качеством его излучения, является возможность применения длиннофокусной оптики при обработке материалов. Это позволяет эффективно применять роботы.

При лазерной сварке излучением ТДЛ достигается высокая прецизионность процесса и малый нагрев деталей, возможна сварка алюминия при меньшей пороговой интенсивности и меньшем размере фокального пятна. Использование ТДЛ позволило резко увеличить глубину проплавления, особенно при высокой скорости сварки. При скорости 15 м/мин глубина проплавления с ТДЛ составила 2,5 мм.

Волоконные лазеры. Отличительной особенностью волоконного лазера (ВЛ) от ТДЛ или стержневого ТТЛ является использование в нем в качестве активного материала стеклянного оптоволокна, легированного редкоземельными элементами (эрбием – Er, иттербием – Yb, тулнием – Tm) [2]. Во всех этих случаях длина волны генерации ВЛ лежит в районе 1 мкм. Волокно (рисунок 3) в ВЛ содержит легированную сердцевину, окруженную двухслойной оболочкой из нелегированного материала, у которой внешний слой обладает пониженным показателем преломления. Типичный диаметр сердцевины 9-40 мкм, внешний диаметр 100-750 мкм. Преимущество применения двойной оболочки состоит в том, что источник накачки не должен быть одномодовым, при том что ВЛ генерирует одномодовое излучение.

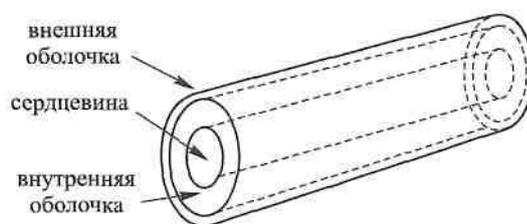


Рисунок 3– Схема оптоволокна с двойной оболочкой

Разработана технология изготовления оптического волокна с двойной оболочкой, изготовленной целиком из стекла, а не из полимеров, как обычно. Такое волокно позволяет производить ВЛ, генерирующие высокую

мощность и интенсивность излучения. Кроме того, оно обладает очень низкими пассивными потерями при транспортировке излучения (0,3 дБ/км), а также позволяет распространяться излучению с выделенной линейной поляризацией. Многообещающие перспективы открывает применение технологии под названием «фотонных кристаллов» для изготовления оптоволокон ВЛ. В волокне из кремнезема (SiO_2) располагаются (вдоль волокна) цилиндрические пустотелые полости (внутренние полые волокна) таким образом, чтобы сердцевина волокна из SiO_2 не содержала этих полостей. Экспериментально подтверждено, что такое волокно при его использовании в ВЛ позволяет достичь мощности до 4 кВт (от одного волокна) при удельном уровне погонного энергопотребления 200 Вт/м и при качестве излучения, близком к дифракционному пределу.

Накачка активного тела ВЛ излучением диодного лазера может осуществляться либо с торца, либо сбоку – сквозь оболочку. Источником накачки ВЛ с торца (рисунок 4) служит диодная решетка с системой линз и зеркал для фокусировки излучения диодов.

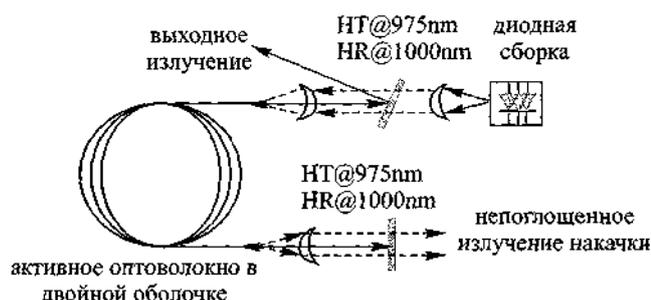


Рисунок 4 – Устройство волоконного Yb-лазера с торцевой накачкой:

HR – высокое отражение, HT – высокое пропускание

Главными преимуществами ВЛ являются высокое качество излучения из-за отсутствия линзового эффекта в активной среде при нагреве в процессе накачки; высокая (до 85%) энергетическая эффективность генерации; хороший теплосъем даже при воздушном охлаждении лазеров мульткиловаттного уровня мощности.

Волоконные лазеры имеют высокую надежность и способность работать в любых условиях, волоконную доставку излучения к объекту воздействия, рекордно малые габариты, уникальный ресурс. По выходной мощности они близки к мощным CO_2 -лазерам, а по полному КПД даже их превосходят. Создан ВЛ мощностью 1 кВт с качеством выходного пучка, близким к дифракционному [2].

Диодные лазеры (ДЛ). Сборки мощных диодных лазеров представляют собой либо одномерную линейку (рисунок 5), либо двумерную решетку из отдельных диодных лазеров. Каждый из диодов в линейке или решетке излучает независимо от других, (т. е. излучение некогерентно между диодами).



Рисунок 5 – Схема линейки диодных высокоомощных излучателей

Интенсивность на выходном торце диода составляет несколько МВт/см². Низкое оптическое качество в пучке ДЛ ($M^2=30$ для «медленной» оси и $M^2=1000$ для «быстрой» оси) приводит к необходимости разрабатывать разные схемы его улучшения (снижения M^2), включающие нанесение дифракционных рельефных решеток в структуру диодов, применение различных методов фазовой синхронизации диодных излучателей. Пока что эти разработки позволили достичь хорошего оптического качества (M^2 порядка нескольких единиц) для систем ДЛ с уровнем генерируемой мощности до десятка ватт.

Созданы диодные линейки с выходной мощностью 300-400 Вт при 70% эффективности «от розетки», причем прогнозируется срок их службы на уровне 20-30 тыс. часов.

Фирмой «Nuvonux» выпускаются лазерные системы на диодных решетках мощностью до 4 кВт с возможностью фокусировки в пятно сечением 1,2×0,6 мм. Фирмой Trumpf выпущены диодные линейки мощностью 60-100 Вт и срок их эксплуатации рассчитан на 35000 часов.

Усиление фемтосекундных лазерных импульсов. Метод усиления chirпированных импульсов.

Высокоинтенсивные фемтосекундные технологии, как технологии двойного применения, активно развиваются практически во всех высокоразвитых зарубежных странах

Фемтосекундные лазерные системы открывают принципиально новые возможности создания оригинальных технологических лазерных систем.

Источник излучения с пиковой мощностью 100 ТВт, длительностью импульсов 20 фс, частотой повторения 10 Гц и центральной длиной волны 800 нм позволяет при фокусировке реализовывать интенсивность $\sim 10^{20}$ Вт/см², напряженность электрического поля $\sim 10^{11}$ В/см, температуру $\sim 10^{10}$ К и давление $\sim 10^9$ атм. [3].

Увеличение энергии в импульсе удалось получить благодаря открытию замечательной методики — *усиление чирпированных импульсов*. Она позволяет достигать энергии усиленных импульсов, близкие к энергиям насыщения, т.е. эффективно использовать энергию, запасённую в активной среде, и преодолевать ограничения из-за нелинейных эффектов. Впервые принцип усиления чирпированных импульсов для получения мощных ультракоротких импульсов лазерного излучения был продемонстрирован в 1985 году.

Типичная блок-схема установки усилителя чирпированных импульсов показана на рисунке 6 [4].

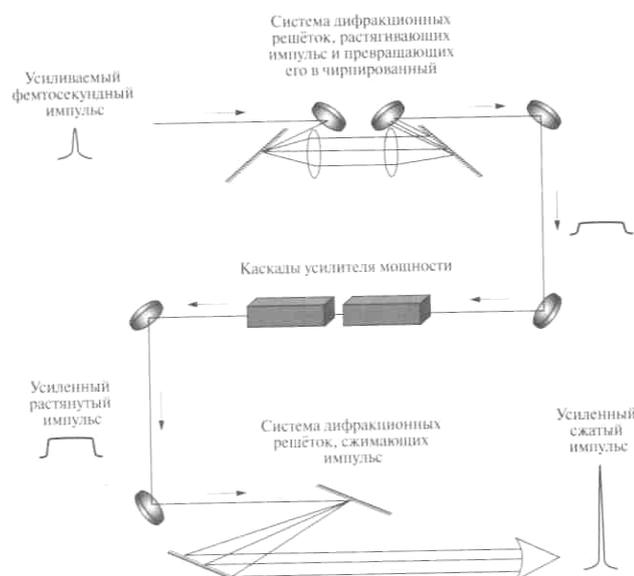


Рисунок 6 – Типичная блок-схема усилителя чирпированных импульсов для получения мощных фемтосекундных импульсов [4]

Параметрический метод усиления фемтосекундных импульсов.

Почти сразу же после создания первых лазеров в 1962 г. С.А. Ахманов и Р.В. Хохлов предложили использовать нелинейный эффект параметрического преобразования для создания лазера с плавной перестройкой длины волны.

В Институте прикладной физики РАН проведены обстоятельные исследования по выбору лазерных источников и нелинейных кристаллов для создания лазерной системы оптического параметрического усиления

чирпированных импульсов, способной генерировать фемтосекундные импульсы сверхвысокой мощности.

Выдающимся достижением в области генерации фемтосекундных импульсов петаваттного уровня являются работы Института прикладной физики РАН по созданию уникальной установки для генерации фемтосекундных импульсов с пиковой мощностью 0,56 ПВт с использованием параметрического усиления в кристаллах DKDP (дейтерированный фосфат калия). Общая блок-схема лазерной установки приведена на рисунке 7 [4].

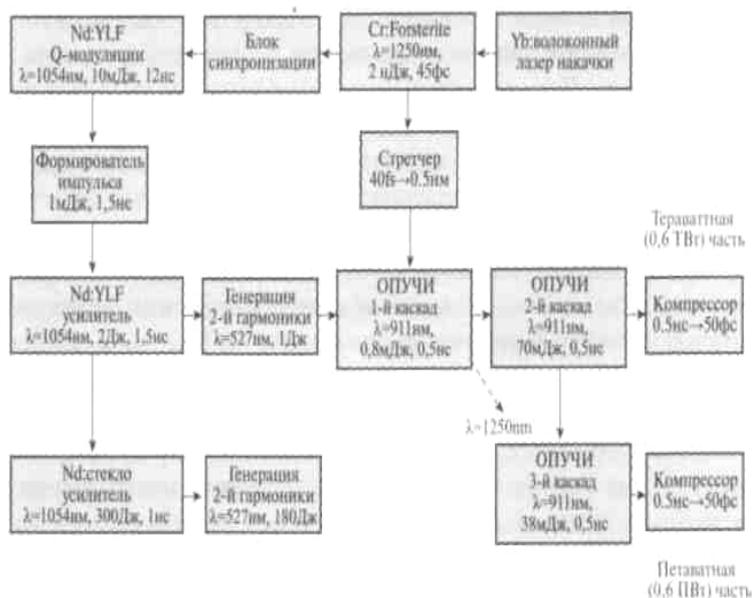


Рисунок 7 – Блок-схема установки для получения фемтосекундных импульсов петаваттного уровня путём параметрического усиления (Институт прикладной физики РАН)

Принцип параметрического усиления УКИ можно использовать не только для получения сверхвысоких мощностей и интенсивностей, но и для достижения высоких значений других параметров. Так, на основании успехов в области волоконных лазеров УКИ, была создана компактная установка, генерирующая импульсы длительностью 8 фс и пиковой мощностью 6 ГВт с частотой повторения 96 кГц.

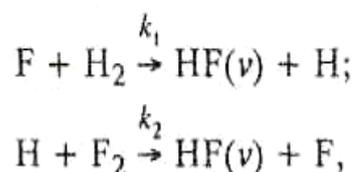
В Институте лазерной физики Сибирского отделения Российской академии наук (ИЛФ СО РАН) разработан гибридный принцип усиления фемтосекундных лазерных импульсов, в основе которого лежит одновременное использование лазерного и нелинейно-оптического (параметрического) методов усиления фазомодулированных (чирпированных) оптических импульсов [3]. Физическая природа методов усиления различна, что позволяет характеризовать принцип как гибридный.

Химический лазер на основе фотонно-разветвленной реакции в двухфазной среде.

Как показывают исследования, химический лазер не исчерпал возможностей своего совершенствования и, соответственно, применения как для производственных, так и военных целей [5].

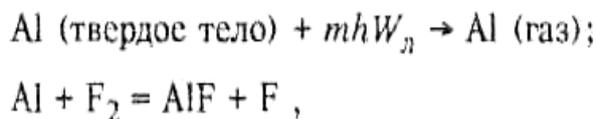
Все созданные к настоящему времени химические лазеры обладают общим недостатком - необходимостью иметь внешний источник энергии для инициирования реакции. Энергия такого источника сравнима с энергией лазерного излучения. Это ограничивает масштабируемость лазера, и уже при энергии излучения 10 Дж лазер ненадежен из-за большого количества инициирующих импульсных ламп. Создание импульсных химических лазеров без внешних источников энергии радикально изменяет отношение к ним. В настоящее время обоснована и подтверждена экспериментально идея осуществления фотонно-разветвленной реакции в двухфазной среде, содержащей рабочий газ и ультрадисперсные пассивированные частицы металла. [6]. Под действием лазерного излучения эти частицы испаряются, что приводит к прогрессивному нарастанию числа активных центров и ускорению реакции.

Активные центры, ведущие цепь, образуются в результате реакций:



где k_1 , k_2 – константы скоростей стадий звена цепи.

Такие цепи образуются в результате быстрой реакции молекул фтора с испаренным атомом алюминия с поверхности мелкодисперсной частицы под действием ИК-лазерного излучения:



где hW_n – энергия лазерного кванта; m - число квантов, затрачиваемых на испарение одного атома алюминия.

Экспериментами подтверждено, что на основе обычной фторводородной смеси с инжектированными в нее частицами алюминия радиуса 0,1-0,3 мкм и концентрацией 10^6 - 10^9 см⁻³ можно создать усилитель с коэффициентом усиления по энергии 10...30. В многопроходовых усилителях на основе неустойчивых резонаторов возможно получение

коэффициента усиления по энергии порядка 10^3 . Вследствие высокой однородности среды лазер обладает дифракционным качеством пучка. Расходимость (за счет устройств обращения волнового фронта) может быть доведена до величины порядка 10^{-7} рад, что обеспечит необходимую плотность энергии как для производственных целей, так и при создании ЛО.

В заключение следует отметить, что представленный материал не претендует на полноту изложения всех существующих типов перспективных технологических лазеров, их характеристик и областей применения. Однако показано, что концепция постоянного поиска путей совершенствования лазеров относится к наиболее передовым и высокотехнологичным областям научно-технического прогресса, что самым непосредственным образом определяет уровень состояния различных наукоемких технологий и их дальнейшее развитие.

Литература

1. План фундаментальных исследований Российской академии наук на период до 2025 года. Раздел Физические науки – М. Наука, 2006 г. – С. 125-129.
2. Лазерные технологии обработки материалов. Под редакцией Панченко В.Я. – М. Физматлит, 2009 г. – 663 с.
3. Фемтосекундная атмосферная оптика. Под редакцией Багаева С.Н., Матвиенко Г.Г. Н. Издательство СО РАН, 2010 г. – 220 с.
4. Крюков П.Г. Лазеры ультракоротких импульсов и их применения. – ИД. Интеллект, 2012 г. – 247 с.
5. Игошин В.И., Пичугин С.Ю. Новые динамические режимы фотонного разветвления в химических НФ 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. – С. 37-39.

ПОРТАТИВНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ ПИКОПРОЕКТОР

В.В. Кузнецов¹, Ю.П. Гущо¹, М.А. Гущо²

¹ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (МИРЭА),
проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

²ООО «НаноРельеф Дисплей»,
проезд Одоевского, д.3, к.7, 117574, Москва, Россия

В последние годы особенно интенсивно развивается рынок мобильных устройств – смартфоны, планшеты, ноутбуки и другие. По прогнозам аналитиков рынок мобильных устройств к 2020 году достигнет 2,5 млрд. единиц. С учетом новых трендов, рынок смартфонов и планшетов составит около 2 млрд. единиц. Более десяти процентов всех мобильных устройств будут иметь встроенный пикопроектор [1,2].

Основной проблемой существующих портативных пикопроекционных систем является слабый выходной световой поток, оптика, не позволяющая работать с лазерными источниками излучения, и, как следствие, невозможность получить достаточно хорошие энергетические, частотно-контрастные, градационные и колориметрические характеристики носимых портативных проекторов.

В настоящее время потребителю требуется портативное или встроенное устройство отображения информации в реальном времени с разрешением не хуже SVGA, со световым потоком не менее 200 лм и с максимальными габаритами не более 40×20×15 мм³. Важно иметь универсальное устройство отображения информации, совместимое с мобильным телефоном, компьютером, автомобильной электроникой, навигатором и другими портативными устройствами массового применения.

Сегодня на рынке пикопроекторов в основном применяются следующие технологии: технология DLP (Digital Light Processing, буквально «Цифровая обработка света»), в которой в качестве модулятора света используются микроскопические зеркала (Digital Micromirror Device или DMD); технология LCoS (Liquid Crystal on Silicon – жидкие кристаллы на кремнии), в которой в качестве модулятора света используются жидкие кристаллы; технология LBS (Laser Bin Still), где модулятором света является гибкая лента; технология MEMS (microelectromechanical systems), модулятор света - двухкоординатный микроэлектромеханический сканер [1,2].

Отметим, что доля продуктов на основе LBS и MEMS пока ничтожно мала. Большинство современных проекторов основано на технологии DLP.

Ожидается, что доля DLP на рынке проекторов в период с 2017 по 2020 годы вырастет на 31,5%, а доля лазерных проекторов увеличится к 2020 на 56,95%.

Появление так называемых «прямых» зеленых лазеров [3], в которых не используются удвоители частоты излучения, привело к тому, что рынок встроенных проекторов, использующих лазерные источники света, начал расти по линейному закону. Согласно исследованиям, около половины пикопроекторов в 2018 году будут использовать лазерный источник света [1,2].

Выпускаемые в настоящее время, встроенные в телефон и планшеты, пикпроекторы ограничены выходным световым потоком в 15 и 50 лм соответственно. Это ограничение обусловлено, прежде всего, невозможностью при массовом производстве использовать встроенные аккумуляторы мощностью более 3 Вт. Возможность увеличения выходного светового потока также ограничена физикой технологий LCoS и DLP. В устройствах, изготовленных по LCoS технологии, КПД составляет не более 25%, при этом используется рассеивающая оптика, не позволяющая достичь без потерь высокого качества изображения. В устройствах DLP КПД ограничен 40%, при этом используется рефракционная оптика, а оптические шумы на границах зеркального пикселя с уменьшением размеров последнего существенно увеличиваются.

В лаборатории наноэлектрооптики кафедры оптико-электронных приборов и систем Физико-технологического института Московского технологического университета (МИРЭА) были разработаны не имеющие аналогов в мире некристаллические сверхбыстродействующие рельефографические фазовые модуляторы света (ФМС) и устройства на их основе, в том числе и варианты пикопроекторов.

Достоинства разработанных модуляторов заключаются в высокой дифракционной эффективности (98,6%), отсутствии движущихся частей, малом потреблении энергии и низкой стоимости при массовом производстве.

Принцип действия рельефографического ФМС основан на создании электрическим полем нанорельефа на поверхности тонкого прозрачного диэлектрического слоя, имеющего показатель преломления, практически совпадающий с показателем преломления стекла. Время записи (образования) и стирания (исчезновения) такого нанорельефа составляет единицы микросекунд. Нанорельеф создается электрическими сигналами (электрическим полем) за счет возникновения пондеромоторных сил на поверхности диэлектрического слоя [4].

Время записи и стирания рельефа составляет единицы микросекунд, что на 3 порядка меньше времени переключения жидкокристаллических

дисплеев. Высота рельефа составляет 27 нанометров для зеленого света. Наноперемещения, в отличие от микроперемещений у известных перечисленных выше технологий, обеспечивают уникальное быстроедействие модулятора.

На рисунке 1 представлена общая схема рельефографического фазового модулятора света типа «Рельеф» [5,6]. Упругие наноперемещения активного поверхностного слоя обеспечивают уникальное быстроедействие и безинерционность модулятора в широком диапазоне температур (от -5 до +80 °С) и при любых реальных ускорениях. В силу конструктивно-технологических особенностей структуры потребление энергии модулятором пренебрежимо мало.

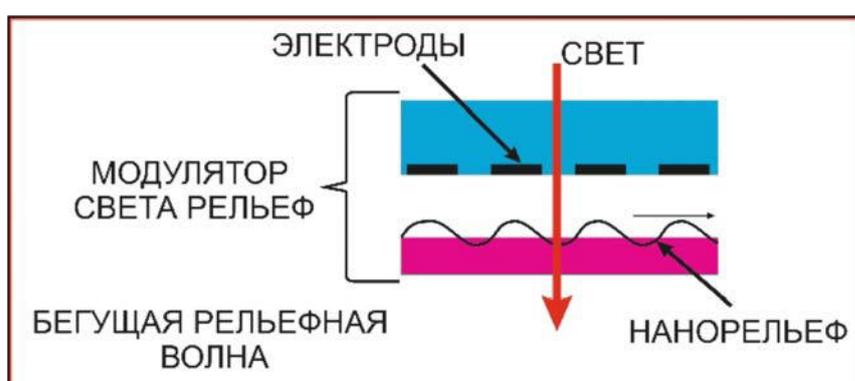


Рисунок 1 – Общая схема модулятора света «Рельеф»

Особо важно подчеркнуть, что ФМС практически не поглощает световую энергию, проходящую через него, и не требует использования поляризованного излучения. Излучение, проходящее сквозь модулятор, только изменяет свое направление распространения, не теряя при этом энергию.

Два варианта технической реализации ФМС «Рельеф» представлены на рисунке 2. На первой диэлектрической подложке наносится структура прозрачных или непрозрачных (в зависимости от конкретной реализации) электродов, на второй прозрачной аморфной диэлектрической подложке с тонким прозрачным проводящим слоем нанесён упруго-вязкий прозрачный активный слой с диэлектрической проницаемостью, совпадающей со второй прозрачной диэлектрической подложкой [4]. Рельефографический ФМС представляет собой сборку из двух упомянутых диэлектрических пластин с газовым зазором между ними.

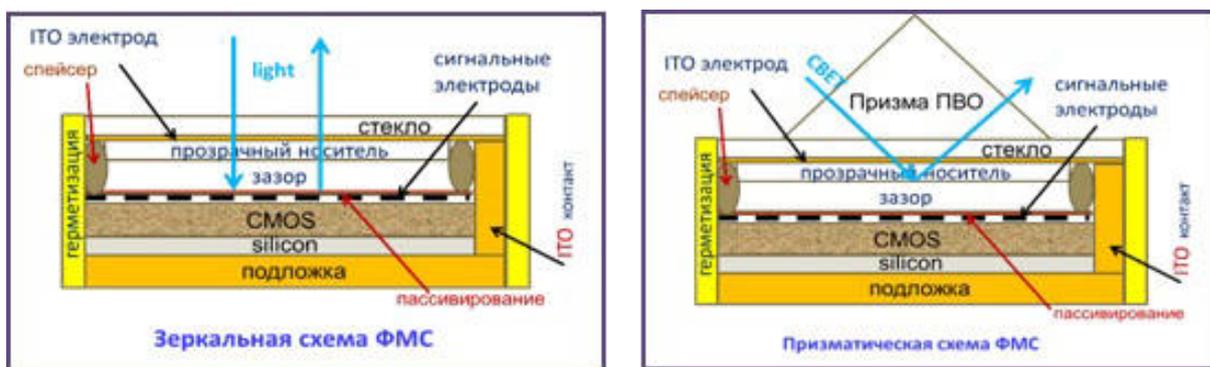


Рисунок 2 – Зеркальная и призматическая схемы фазового модулятора света

Фазовый модулятор света «Рельеф», на базе которого проектируется портативный лазерный пикoprojectор, имеет следующие характеристики:

- экспериментальная дифракционная эффективность – 98,6 %;
- частота переключения сигнала до 500 кГц;
- поглощение и рассеяние света носителем пренебрежимо мало;
- рабочий диапазон температур: от -5 °С до +80 °С;
- количество элементов в строке (пикселей) – 128...2048;
- средняя мощность модулируемого излучения – 3,3 Вт/см²;
- пиковая мощность модулируемого излучения – 105 Вт/см²;
- низкая стоимость, сравнимая с LCD модулятором.

Лаборатория наноэлектрооптики поставила цель разработать встроенный пикoprojectор, у которого выходной световой поток составляет 200 лм, что в 4 раза выше, чем у имеющихся сейчас на рынке. При той же мощности источника питания (3 Вт) и конечными габаритными размерами 40×20×15 мм³, пикoprojectор должен иметь HD разрешение (1920×1080 пикселей), частоту переключения пикселя до 0,4 МГц и компактную асферическую оптику. Наиболее сложная задача при этом – разработать ТЗ на промышленные образцы фазовых модуляторов с CMOS структурой для управления сигналами (рисунок 2).

Поставленная задача достаточно легко решается с помощью описанного выше ФМС «Рельеф». На рисунке 3 представлена фотография одного из вариантов такого модулятора. Его использование позволяет решить главные проблемы существующих проекционных устройств - слабый выходной световой поток, невозможность работать с лазерными источниками излучения, невозможность получить хорошие энергетические, частотно-контрастные, градационные и колориметрические характеристики портативных проекторов.

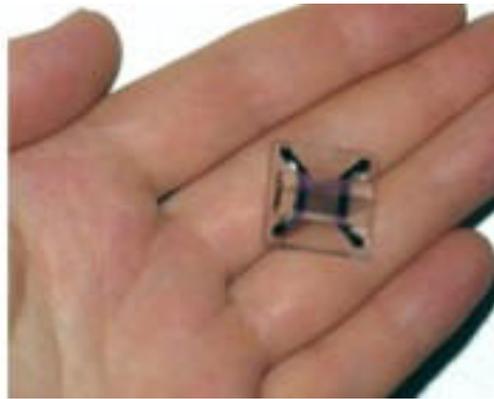


Рисунок 3 – Внешний вид фазового модулятора света «Рельеф»

Суть разработки заключается в следующем (рисунок 4): свет от источника проходит модулятор и фокусируется с помощью объектива в фазовой плоскости на диафрагме. Экран в этом случае остаётся темным. На экране появляется изображение, если под действием электрического сигнала возникает нанорельеф на активном носителе модулятора, который изменяет фазовые характеристики считывающего излучения. Наноперемещение пикселя в модуляторе на 3 порядка быстрее, чем микроперемещения пикселей в DLP (DMD) и LCoS устройствах, чем и обусловлено это быстродействие.

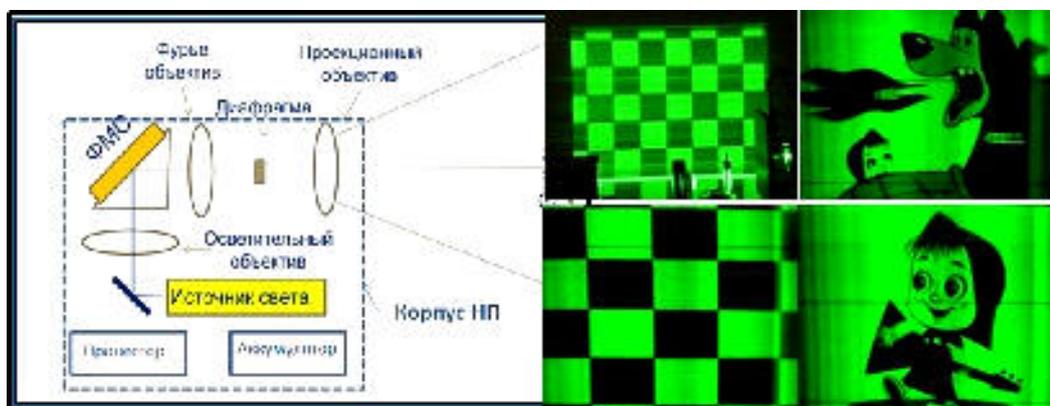


Рисунок 4 – Принципиальная схема пикопроектора и фрагменты изображения

Первый лабораторный образец фазового модулятора света имел габариты $180 \times 200 \times 200 \text{ мм}^3$; разрешение 512×384 пикселей; выходной световой поток 50 лм; частоту переключения пикселя 0,05 МГц; сфероцилиндрическую оптику (рисунок 5).

Габаритные размеры модулятора могут быть масштабированы в зависимости от уровня интеграции прибора и назначения. Для лазерных пикопроекторов диаметр рабочей зоны составляет 3-5 мм, а для лидарных систем может достигать 20 мм.

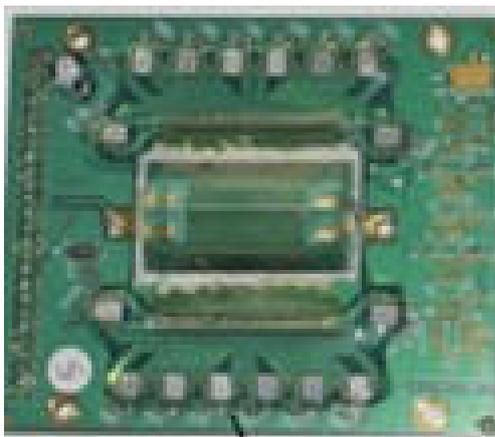


Рисунок 5 – Внешний вид первого прототипа фазового модулятора света с призмой

В разрабатываемом встроенном лазерном пикопроекторе впервые используются дифракционная оптика с возможностью фильтрации спектра сигнала и наноперемещения при записи и стирании пикселя в отличие от микроперемещений в известных устройствах. Кроме того, фазовая модуляция считывающего оптического излучения не связана с поглощением энергии этого излучения [4].

Принципиальным отличием ФМС «Рельеф» от других модуляторов, используемых во встроенных пикопроекторах, является использование управляемых перестраиваемых дифракционных решеток с временными частотами до 400 кГц. Особое внимание в проводимых работах уделено подавлению спектра при воспроизведении изображения с помощью лазерного источника света [5-8].

На базе ФМС «Рельеф» могут быть построены следующие проекционные системы:

- мощный цветной лазерный проектор со световым потоком до 32 клм (100 м² - мировой рекорд) со стандартами 1280×768, 1024×768, 800×600;
- лазерный цветной проектор со световым потоком до 15 клм со стандартами 1024×768, 800×600;
- лазерный цветной проектор со световым потоком до 3 клм со стандартами 1024×768, 800×600;
- экономичный цветной лазерный портативный проектор со световым потоком в 1 клм с габаритными размерами до 120×80×25 мм³ со стандартами 1024×768, 800×600;
- лазерный цветной пикопроектор с габаритами до 40×30×20 мм³ со световым потоком до 100 лм, 1024×768, 800×600;
- лазерный пикопроектор, встроенный в телефон, мобильный гаджет и др. с габаритами до 20×20×6 мм³ со световым потоком до 40 лм. Такой

пикопроектор может быть использован также для формирования изображения на очках или шлеме с повышенным разрешением.

Литература

1. Pico Projectors, Global Industry Analysts, Inc. Business Report MCP-7468.
2. Grand View Research, Inc <https://www.linkedin.com/pulse/pico-projector-market-value-usd-1781-billion-2020-grand-billore?trk=prof-post&trkSplashRedir=true&forceNoSplash=true>
3. V. Bhatia, N. Sekiguchi, M. Hempstead, A. Okada, J. M. Grochocinski, “High Efficiency Green Lasers for Mobile Projectors”, Proc. SPIE 7582, Nonlinear Frequency Generation and Conversion: Materials, Devices, and Applications IX, 758202 (2010).
4. Ю.П. Гущо, Физика рельефографии, М., Наука, 1999. – 526 с.
5. Таганов А.О., Гущо Ю.П., Дергунов Н.И. Рельефографический модулятор света для устранения спекл-шума. Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. Московский технологический университет (МИРЭА), Москва, 2014 г., т.14, №4. – С. 84-87.
6. Гущо Ю.П. RU 2230348, RU 94013193, RU 97108886, NO 20053589, KR 20050090137, JP 2006512603, EA 007586, CN 100595636, AU 2003296027, KR 20070117634, EP 2302439, EP 2278385, EP 2293134, EP 2278379, EP 2000828, EP 1244928, DK 1244928.
7. Гущо Ю.П., Дергунов Н.И., Таганов А.О. Спеклоподавитель для лазерного излучения (варианты), патент RU2577802б приоритет 07.10.2003.
8. Гущо Ю.П., Гущо М.А., Таганов А.О. Лазерный осветитель, заявка на изобретение 2017102363 от 25.01.2017.
9. Гущо Ю.П., Кузнецов В.В. От дифракционной решетки к голографическому телевидению. Юбилейный Всероссийский форум научной молодежи «Шаг в будущее». Доклады пленарных заседаний. Москва, 21-25 марта 2016 г. РОО НТА АПФН, 2016. – С.45-54.

ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТЕЙ ПОДШИПНИКОВ ПИКОСЕКУНДНЫМ ЛАЗЕРОМ

Ю.А. Кулагин, Г.А. Аватинян, Е.О. Баранов, А.А. Кубеев, А.С. Шинкарев

*ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт
химии и механики» (ЦНИИХМ),
ул. Нагатинская, д.16а, 115487, Москва, Россия*

Одним из перспективных применений лазерной модификации является обработка подшипников качения с целью снижения показателей трения.

Наиболее распространенным в настоящее время подходом для уменьшения коэффициента трения является формирование микроструктуры в виде лунок на поверхности, такой подход применяется преимущественно для подшипников скольжения [1,2]. Альтернативным вариантом применимым на наш взгляд для обработки подшипников качения является формирование наноструктуры в виде упорядоченной совокупности пиков размерами от 10 до 100 нм. Лазерное наноструктурирование поверхности дорожек качения и сопутствующее термоупрочнение дают возможность для существенного снижения момента трения, повышения износостойкости и ресурса службы подшипников. В процессе лазерной обработки поверхности дорожек качения внутреннего и наружного колец излучением пикосекундного лазера происходит самоорганизация наноструктурного рельефа. Механизм образования структур при воздействии ультракоротких лазерных импульсов предполагает вытеснение расплава обрабатываемого материала парами окружающей среды [3,4].

Материалы и методы.

Обработка колец подшипников проводилась сфокусированным на поверхности дорожки качения излучением пикосекундного лазера. Характеристики излучения: диаметр пятна 50 мкм, частота 50 кГц, длительность импульса 10 пс, максимальная мощность 5 Вт. Для вращения обрабатываемой заготовки использовалось вращающее устройство с кулачковым патроном и оправкой.

В качестве объекта исследования были выбраны подшипники, устанавливаемые в колеса спортивных велосипедов. Испытания проводились на 3 типах подшипников:

– стандартные радиальные подшипники 6902 фирмы NTN, без обработки;

– прецизионные радиально-упорные подшипники 71902 фирмы SKF, прошедшие лазерную модификацию излучением с плотностью энергии 0,51 Дж/см²;

– прецизионные радиально-упорные подшипники 71902 фирмы SKF, плотность энергии лазерной обработки 1,78 Дж/см².

Радиально-упорные подшипники (рисунок 1) были выбраны в качестве альтернативы стандартным радиальным подшипникам в виду следующих причин: более высокой точности изготовления, наличию текстолитового сепаратора, обработке дорожек качения соответствующей более высокому классу шероховатости $R_a = 0,02$ мкм; возможности разборки и сборки подшипника для осуществления лазерной модификации.



Рисунок 1 – Подшипник SKF 71902

Момент педалирования велосипеда при работе на роликовом станке расходуется на трение в подшипниках колес, цепной передаче, каретке шатунов велосипеда и роликах станка, на котором он устанавливается. В случае с трением непосредственно в шарикоподшипнике, по модели фирмы SKF момент трения складывается из следующих основных составляющих:

$$M = M_{rr} + M_{sl} + M_{seal} + M_{drag},$$

где M – общий момент трения, Н·мм; M_{rr} – момент трения качения, Н·мм; M_{sl} – момент трения скольжения, Н·мм; M_{seal} – момент трения уплотнений, Н·мм; M_{drag} – момент трения за счет сопротивления смазки, Н·мм.

Величина момента трения подшипника зависит от величины и направления действующих сил, от степени приработки подшипника, а также от точности и качества изготовления шариков и дорожек качения. Для осуществления лазерной обработки требуется качественная подготовка модифицируемой поверхности, шероховатость которой должна составлять не

менее 100 нм. Лазерная модификация импульсным излучением с высокой плотностью энергии обеспечивает генерацию поверхностных наноразмерных пиков в виде ориентированной рядной наноструктуры. За счет формирования такой структуры подшипники, прошедшие лазерную обработку, обладают меньшим моментом трения.

Для измерений использовался велосипед LOOK 496 с установленным передаточным соотношением 53/12. Для регистрации параметров тренировочной нагрузки была использована измерительная система SRM, встроенная в шатуны и показанная на рисунке 2. Данная система с помощью тензодатчиков регистрирует частоту вращения шатунов (об/мин) и мощность (Вт). Частота записи параметров тренировочной нагрузки составляет 2 Гц.



Рисунок 2 – Велосипед LOOK 496 с системой шатунов SRM VI

Результаты испытаний.

Как отмечено выше второй и третий комплекты подшипников проходили лазерную обработку излучением различной мощности. При этом плотность энергии лазерного излучения составила для второго типа подшипников составила $0,51 \text{ Дж/см}^2$, для третьего – $1,78 \text{ Дж/см}^2$. Структуры, полученные в результате обработки, приведены на рисунке 3. На каждом из

трех комплектов была проведена работа на роликовом станке (рисунок 4) с различной частотой вращения шатунов (80, 90, 100, 110 об/мин). Развиваемая частота вращения шатунов, для данного передаточного соотношения (53/12), в соревновательном упражнении составляет от 125 до 138 об/мин.

Параметры тренировочной нагрузки, полученные в ходе тестирования, были занесены и обработаны в программе SRM Training System (версия 6.42.18), рабочее пространство и полученные графики показаны на рисунке 5. На рисунке 6 представлены графики зависимости частоты вращения шатунов (синий) и мощности (зеленый) от времени. Общая продолжительность ускорений составляла 3 минуты, в ходе первых 2 минут происходил выход на заданную частоту вращения. Выделив одинаковые по времени участки, с разницей частоты вращения не более 1 об/мин, программа выдает значения параметров на данном промежутке длительностью 1 минута.

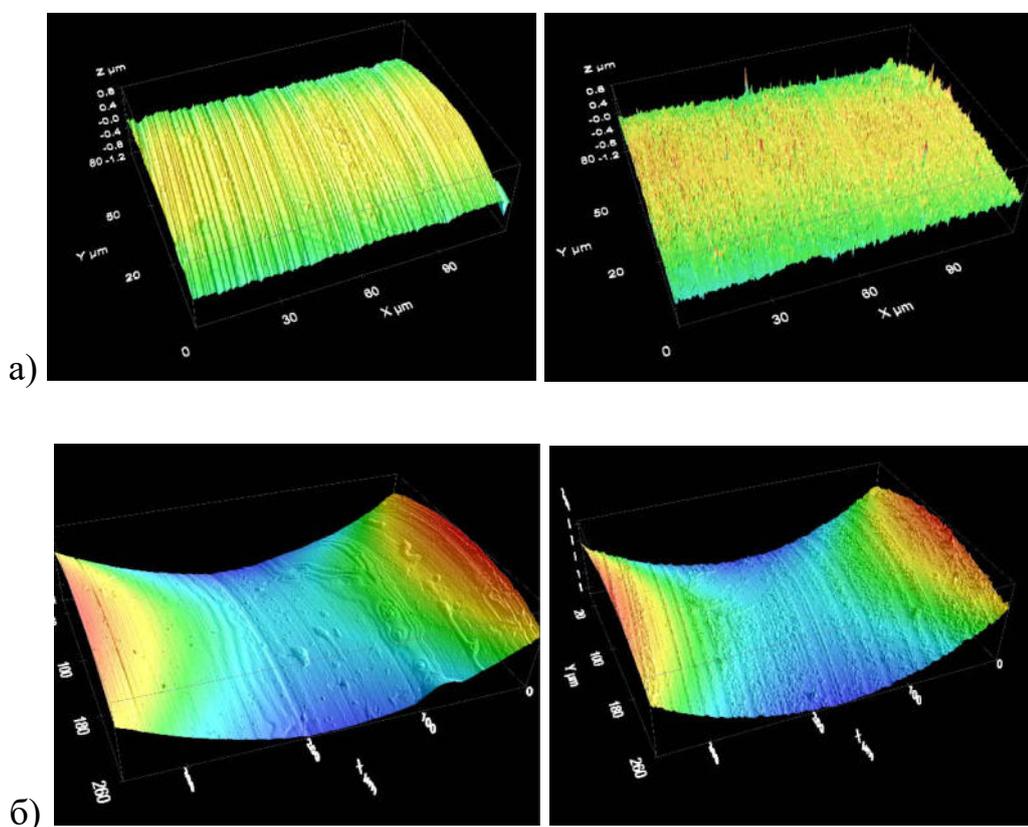


Рисунок 3 – Изображение структуры поверхности до (слева) и после обработки (справа)

- а) подшипники типа 2 увеличение $\times 1000$,
- б) подшипники типа 3, увеличение $\times 330$



Рисунок 4 – Работа по измерению мощности на роликовом станке

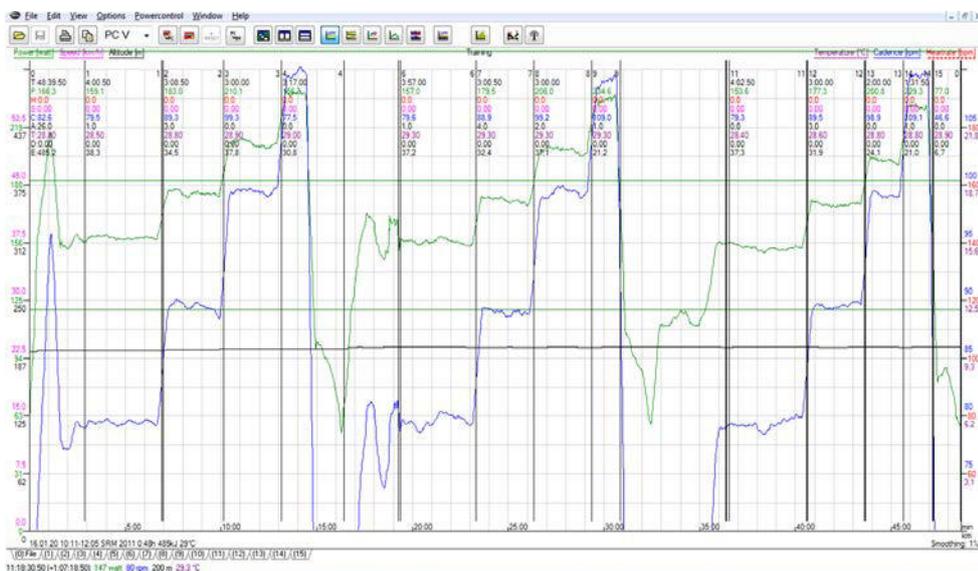


Рисунок 5 – Рабочая область программы SRM Training System

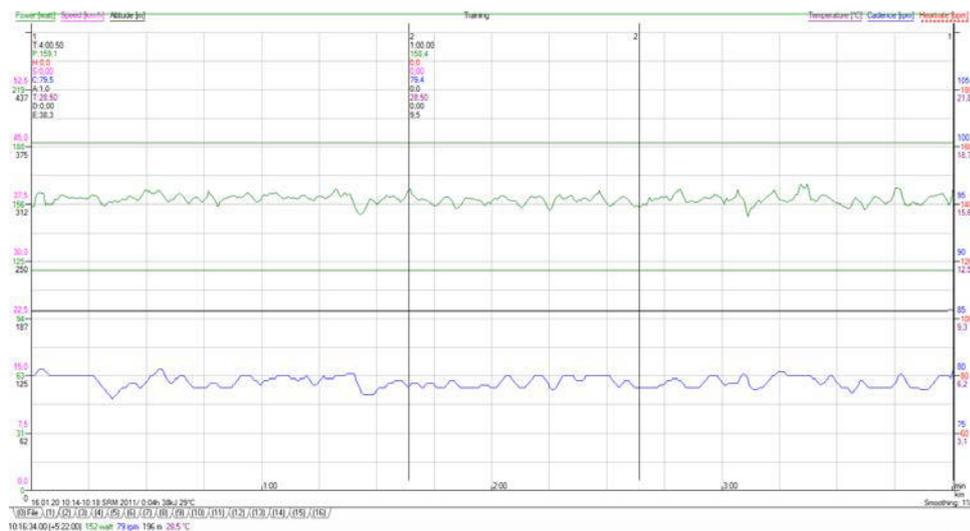


Рисунок 6 – Графики частоты вращения шатунов (синий) и мощности (зеленый) педалирования в интерфейсе программы SRM Training System

Затем на основе данных замеров были получены зависимости частоты от мощности педалирования, прикладываемой велосипедистом: для 1 комплекта $y=2,61x-49,53$ ($R^2=0,9997$); для 2 комплекта $y=2,59x-49,55$ ($R^2=0,9985$); для 3 комплекта $y=2,48x-49,96$ ($R^2=0,9991$). Результаты обработки данных всех ускорений представлены в таблице 1. Далее на основе этих зависимостей затрачиваемая мощность для каждого типа подшипников приводилась к максимальной частоте вращения 110 об/мин, результат приведения показан в таблице 2. Разница в мощности 2 и 1 типа подшипников составила 1,11%. Наибольший выигрыш мощности был получен для 3-го типа подшипников и составил 4,2 %. (Погрешность измерения системы SRM составляет 0,5%).

Таблица 1 – Результаты измерения мощности педалирования

Задание по скорости ω , об/мин	1 комплект		2 комплект		3 комплект	
	ω_1 , об/мин	N1, Вт	ω_2 , об/мин	N2, Вт	ω_3 , об/мин	N3, Вт
80	79,4	158,4±0,79	79,8	157,9±0,79	79,8	153,5±0,77
90	89,6	183,6±0,92	89,2	180,6±0,9	89,7	177±0,89
100	99,6	210,6±1,05	99,8	207,3±1,04	99,3	200±1,00
110	109,8	237,5±1,19	109,1	234±1,17	109,6	227,6±1,14

Таблица 2 – Приведенная мощность педалирования (Вт) для частоты вращения 110 об/мин

	N	%
1 комплект	237,74	100,00
2 комплект	235,1	98,89
3 комплект	227,7	95,78

В качестве стандартного комплекта на трековых велосипедах LOOK 496 используются радиальные подшипники фирмы NTN (тип 1). Была произведена замена радиальных подшипников на радиально-упорные подшипники фирмы SKF (типы 2 и 3) для осуществления их разборки и лазерной обработки дорожек качения. Лазерная обработка производилась излучением с плотностью энергии 0,51 Дж/см² и 1,78 Дж/см². По результатам измерений характеристик мощности при частоте вращения шатунов 110 об/мин было установлено, что комплекты подшипников типа 2 и 3 требуют приложения меньшей мощности педалирования: на 1,11±0,5% и 4,2±0,5% соответственно. В результате лазерной обработки на подшипниках типов 2 и 3 была сформирована рядная наноструктура с размером пиков 50-100 нм.

Наличие такой структуры изменяет режим терния качения в подшипнике и приводит к уменьшению момента трения. Кроме того в результате лазерной обработки происходит упрочнение приповерхностного слоя металла, что способствует увеличению эксплуатационного ресурса подшипника.

Таким образом, наибольший выигрыш мощности составил 4,2%; подшипники типа 3 при тестировании показали наименьшие показатели затраченной мощности при постоянной частоте вращения, за счет чего велосипедист тратит меньше усилий на педалирование и получает ресурс для увеличения своей соревновательной скорости. Были проведены натурные испытания новых комплектов подшипников спортсменами высшей квалификации. В ходе испытаний получены данные о высокой эффективности лазерной модификации подшипников, продолжение работы в этом направлении признано целесообразным.

Литература

1. T. Ibatan. Recent development on surface texturing in enhancing tribological performance of bearing sliders/ T. Ibatan, M.S. Uddin, M.A.K. Chowdhury. // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Volume 272. – P. 102-120.
2. Manabu Wakuda. Effect of surface texturing on friction reduction between ceramic and steel materials under lubricated sliding contact / Manabu Wakuda, Yukihiro Yamauchi, Shuzo Kanzaki, Yoshiteru Yasuda // Wear. – 2003. – Volume 254, Issues 3–4. – P. 356-363
3. Бармина Е.В. Наноструктурирование монокристаллического карбида кремния пикосекундным ультрафиолетовым лазерным излучением. / Бармина Е.В., Серков А.А., Шафеев Г.А. // Квантовая электроника. – 2013. – 43(12). – С.1091-1093.
4. Бармина Е.В. Образование наноструктур на поверхности тантала при его лазерной абляции в воде. / Бармина Е.В. , Барбероглу М. , Зорба В., Симакин А.В. , Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. // Квантовая электроника. – 2009. – 39:1. – С. 89–93.

ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В СОВРЕМЕННЫХ РАЗРАБОТКАХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ АППАРАТОВ

А.В. Приказщиков

*ООО «Конструкторское бюро электроаппаратуры» (КБЭА),
ул. Текстильщиков, д.8, 428008, Чебоксары, Чувашская Республика, Россия*

В связи с увеличением спроса со стороны государства и промышленности разработок новой современной продукции остро встает вопрос обеспечения материалами процесса выполнения НИР и ОКР.

Разработка электротехнических изделий, а возможно и изделий в других отраслях, уже подошла к тому этапу, когда исчерпаны существующие ресурсы расширения функциональных характеристик при сохранении или снижении массогабаритных показателей.

Существенный скачок в тактико-технических характеристиках электротехнической аппаратуры может дать только разработка, включающая создание исходных материалов с улучшенными по сравнению с имеющимися на сегодняшний день свойствами. Применение в новых изделиях материалов по принципу «что есть» заведомо приведет к тупиковой ситуации, когда передовые мировые разработки вновь и вновь будут опережать отечественные.

Применяемые в электротехнической продукции материалы принято [1] разделять на три группы, в зависимости от функционального назначения:

- конструкционные;
- электротехнические;
- вспомогательные.

Разделение материалов по функциональному назначению и формам использования приведено в таблице 1.

Для оценки соотношения использования материалов по массе в разрабатываемой ООО «КБЭА» серии герметичных электромагнитных реле (рисунок 1) на номинальный ток до 50 А приведена диаграмма (рисунок 2). Разрабатываемая серия реле предназначена для использования в аппаратуре ракетно-космической и авиационной техники.

Основой электромагнитного реле является приводной электромагнит, состоящий из магнитопровода, изготовленного из электротехнической стали, обмотки – из медного обмоточного провода и токоведущих элементов – из меди или сплавов на основе меди.

Таблица 1 – Применяемые в электротехнике материалы

Черные металлы
Стали конструкционные, рессорно-пружинные
Сталь электротехническая
Цветные металлы
Медь и её сплавы
Алюминий и его сплавы
Сплавы высокоомные
Биметаллы
Нержавеющие сплавы
Материалы для постоянных магнитов
Провода и кабели
Припой
Прочие
Драгоценные металлы
Серебро и серебросодержащие материалы
Золото
Прочие
Изоляционные материалы
Электрокерамика
Пластмассы (включая конструкционные)
Стекло
Резина
Ленты, пленки, трубки из полимеров и композитов
Прочие материалы
Прочие материалы
Краски
Химикаты
Нити
Клеи и компаунды
Лаки
Готовые изделия и узлы
Метизы
Клеммы, кабельные наконечники

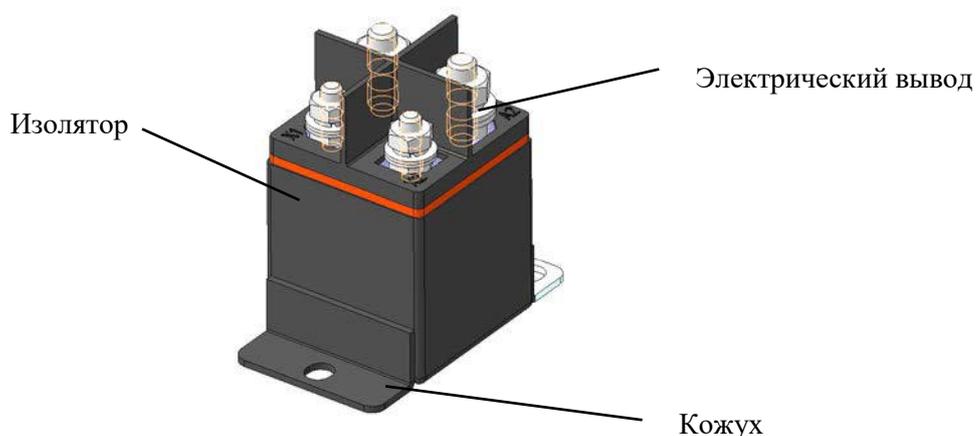


Рисунок 1 – Внешний вид реле

Электрические контакты реле изготавливаются из износостойкой металлокерамики на основе серебра и занимают в массе реле незначительную часть – менее 1%, однако, на стоимости реле применение драгоценных металлов сказывается существенно.

Из диаграммы (рисунок 2) видно, что 14% массы реле занимает электротехническая сталь, более 40 % массы реле приходится на медь и медные сплавы, применение которой обусловлено оптимальным соотношением стоимости и электрических свойств. Отдельно на диаграмме выделены сплавы на основе меди – ковар и мельхиор, которые применены для обеспечения герметичности реле (рисунок 1) в качестве электрических выводов, основания (на рисунке 1 не показано) для крепления выводов и кожуха. Ковар и мельхиор занимают в массе реле более 18%. Данное соотношение верно для герметичных реле, в негерметичных реле основание и кожух изготавливаются из пластмасс и композиционных электроизоляционных материалов.

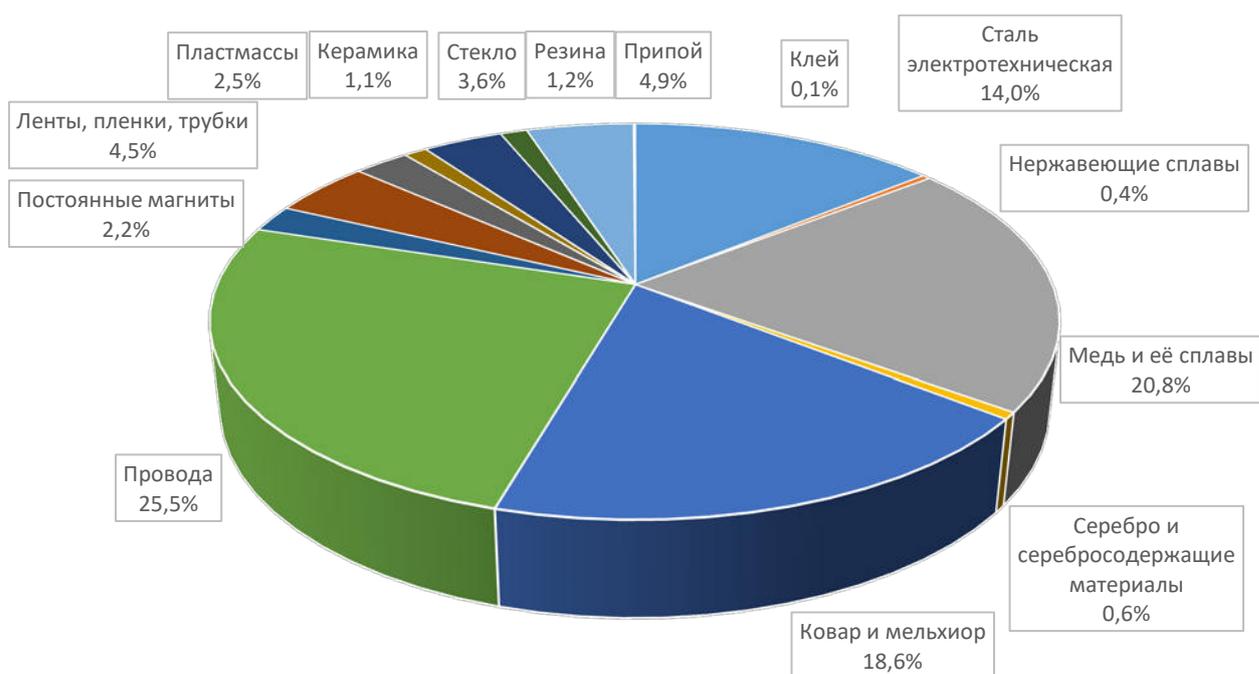


Рисунок 2 – Распределение материалов по массе в реле

Композиционные материалы на основе полимерных соединений находят широкое применение в электрической аппаратуре при изготовлении как деталей, так и узлов:

– пластифицированные смолы (получают, вводя в полимерные соединения пластификаторы, увеличивающие их гибкость и снижающие температуру стеклования; применяются для фиксации элементов электрических аппаратов, электроизоляции токопроводящих элементов);

– пресс-материалы и пластмассы на их основе (представляют собой смеси терморезактивных смол с наполнителями и другими добавками; предназначаются для переработки в изделия методом прессования, применяются для корпусных, функциональных и электроизоляционных деталей, элементов дугогасительных камер; широко применяющиеся в специальной технике пресс-материалы АГ-4В, ДСВ обладают низкой технологичностью и постепенно вытесняются термопластичными пластмассами, например, на основе полифениленсульфида;

– термопластичные пластмассы (при нагреве размягчаются, и приобретают пластические свойства; применяются для изготовления корпусных, электроизоляционных деталей);

– слоистые пластики (материалы, состоящие из чередующихся слоев листового наполнителя (бумага или ткань) и связующего; важнейшими из слоистых электроизоляционных пластмасс являются гетинакс, текстолит и стеклотекстолит; используются в качестве основы для печатных плат, электроизоляционных прокладок, перегородок);

– пропитанные или лакированные материалы (состоят из волокнистой основы (ткани, бумаги, шнура) и полимерного материала, покрывающего тонким слоем поверхность волокон, ткани или бумаги; к этой группе материалов относятся лакоткани, лакобумаги, лакированные трубки; применяются в качестве электроизоляционных материалов обмоток катушек, изоляции проводников);

– резиновые смеси и резины на их основе (изготавливают на основе высокоэластичных полимеров, называемых эластомерами, или каучуками; находят применение в качестве электроизоляционного, герметизирующего, теплопроводящего материала, используются для виброгашения);

– вулканизирующиеся полимеры (содержат вулканизирующий агент перекисного типа, иногда наполнители, их изготавливают не на основе эластомеров, а на основе кристаллизирующихся полиолефинов, в частности, полиэтилена, полипропилена и полистирола; применяются как электроизоляционные и герметизирующие материалы);

– парообразующие полимеры (содержат вещества порофоры, способные при нагревании, разлагаясь, выделять газы; чаще всего это органические соединения, выделяющие азот; из-за выделения газа полимер вспенивается, и в нем образуются закрытые поры, равномерно распределенные по всей массе материала; газы уменьшают диэлектрическую проницаемость материала, что имеет существенное значение при эксплуатации изделий в области высоких частот, кроме того, выделяемые газы способствуют дугогашению);

– лаки (растворы пленкообразующих веществ: смол, битумов, высыхающих масел, эфиров целлюлозы или композиций этих материалов в органических растворителях; в процессе сушки лака из него испаряются растворители, а в лаковой основе происходят физико-химические процессы, приводящие к образованию лаковой пленки; по своему назначению электроизоляционные лаки делят на пропиточные, покровные и клеящие);

– компаунды (представляют собой изоляционные составы, которые в момент использования бывают жидкими, а затем отвердевают; компаунды не имеют в своем составе растворителей; по своему назначению данные составы делятся на пропиточные и заливочные; первые из них применяют для пропитки обмоток электрических аппаратов, вторые - для заливки полостей с целью герметизации).

Применение новых функциональных и технологичных металлических и неметаллических материалов, которые нередко успешно применяются в иностранной электротехнической аппаратуре, сопряжено с рядом проблем, связанных с отсутствием их в ограничительных перечнях материалов, необходимостью проведения длительных и дорогостоящих испытаний, согласованием применения с заказчиком в условиях ограниченности сроков выполнения ОКР.

Кроме того, при обеспечении выполнения ОКР материалами возникает ряд проблем:

– снятие с производства материалов с малым объемом потребления. Возникает ситуация, в которой увеличение в потребности материала встречает «противодействие» изготовителя материала, в связи с нежеланием изготовления малых партий. Изготовление партии материала под ОКР приводит к кратному увеличению стоимости разработки;

– ограниченность взаимодействия цепочки «потребитель изделия - разработчик изделия - производитель материалов» относительно примененных материалов. Производителю материалов неинтересно осваивать (выпускать) материал малыми партиями, у разработчика нет времени на ожидание разработки нового материала, отсутствуют денежные средства на финансирование разработки материала, его испытания в изделии и закупку материала большой партией;

– длительные сроки возврата инвестиций на разработку новых материалов;

– сокращение в прикладных НИИ подразделений, связанных с внедрением новых материалов;

– отсутствие требований к применению во вновь разрабатываемых изделиях новых современных материалов.

Таким образом, представляется необходимым проведение следующих мероприятий:

- обязать разработчиков изделий по государственному заказу осуществлять сбор и анализ обеспеченности материалами новых разработок;
- в обязательном порядке включать в технические задания на новые изделия на этапе эскизного/технического проектирования анализ по каждому примененному материалу на предмет актуальности и его замены на новый;
- разработать мероприятия по мотивации создания при крупных промышленных предприятиях, выпускающих материалы, опытных производств;
- разработать требования к разработчикам изделий по мотивации создания подразделений по внедрению новых материалов;
- установить требования в конкурсной документации о необходимости применения/разработки новых материалов и наличии соответствующих специалистов.

Выполнение данных мероприятий возможно только при использовании системного подхода [2] к созданию новых видов продукции от исходного материала до конечного изделия, который должен включать в себя и подготовку соответствующих специалистов, что будет способствовать изменению устоявшейся за последние 25 лет практики выполнения разработок.

Литература

1. Сахаров П.В. Проектирование электрических аппаратов (Общие вопросы проектирования). Учебное пособие для студентов электротехнических вузов. – «Энергия».– 1971.
2. Гаспарский В. Праксеологический анализ проектно-конструкторских разработок. – «Мир».– 1978.

НОВЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ OLED-СТРУКТУРЫ КАК ИСТОЧНИКИ ОСВЕЩЕНИЯ

Д.А. Лыпенко¹, А.В. Дмитриев¹, Г.И. Носова², А.С. Бурлов³,
П.С. Самохвалов⁴, С.В. Дайнеко⁵, Е.И. Мальцев¹

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, д.31, корп.4, 119071, Москва, Россия

²ФГБУН Институт высокомолекулярных соединений РАН,
В. О., Большой пр., д.31, 199004, Санкт-Петербург, Россия

³НИИ Физической и органической химии ЮФУ
проспект Стачки, д.194, 344000, Ростов-на-Дону, Россия

⁴Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Каширское шоссе, д.31, 115409, Москва, Россия

⁵University of Calgary, 2500 University Dr NW, Calgary, AB, Canada

Как известно, 20% производимой в мире электроэнергии расходуется на освещение. Флуоресцентные лампы и лампы накаливания являются наиболее часто используемыми источниками света. Лампы накаливания превращают до 10% энергии в свет, в то время как флуоресцентные источники - до 70%. Световая эффективность ламп накаливания и флуоресцентных ламп составляет 13-20 и 80-90 лм/Вт соответственно. 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, перемещаясь к светоизлучающей зоне, где образуют экситоны, которые рекомбинируют с испусканием квантов света.

OLED-структура на стеклянной или пластиковой подложке включает прозрачный проводящий анод. Как правило, это слой смеси оксидов индия-олова. Далее следуют дырочный инжекционный и дырочный транспортный слои, а за ними - слой органического люминофора, электронный транспортный слой, электронный инжекционный и металлический катод. В качестве катода используют металлы с низкой работой выхода (Ca, Mg, Al). Кроме того, в многослойные OLED-структуры вводят дополнительные блокирующие слои, что позволяет создать максимальную концентрацию носителей зарядов в светоизлучающем слое.

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 O_2 и H_2O . Система напыления имела три низкотемпературных и два высокотемпературных испарителя для напыления органических материалов и металлов, соответственно. Контроль 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 абсолютно 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 с 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. В работе в качестве голубого допанта использовали

би[2-(4,6-ди-фторфенил) пиридин-N,C²] пиколинат иридия (III) (FIrpic), зеленого - би(2-фенилпиридин)-ацетилацетонат иридия(III) (Ir(ppu)₂ (acac)) и красного - би(1-фенилизохинолин) (ацетилацетонат) иридия (III) (Ir(riq)₂ (acac)). 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/м², 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) (рисунок 1) и спирторастворимого поли[9,9-бис-(6'-диэтоксифосфорилгексил)] флуорена (PF-EP).

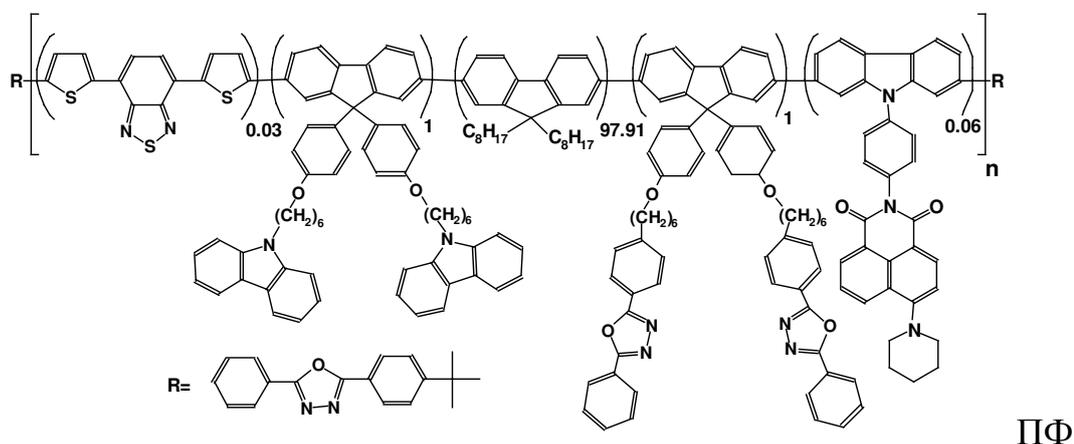


Рисунок 1 – Химическое строение полизамещенного полифлуорена.

Сама структура имела состав ITO/PEDOT:PSS(30нм)/ПФ(85-120нм)/PF-EP(20нм)/LiF(1нм)/Al(60нм). Как показано на диаграмме цветности (рисунок 2), 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 3000 кд/м² при 10 В.

Сегодня 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 «spin-coating», струйная печать, типографические процессы.

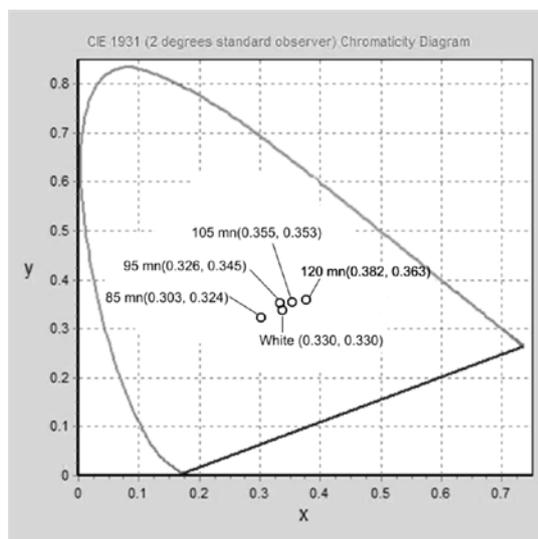


Рисунок 2 – Координаты цветности CIE структуры ITO/PEDOT: PSS(30нм)/ПФ(85-120нм)/PF-EP(20нм)/LiF(1нм)/Al(60нм)

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 сформировать активный светоизлучающий слой на основе всего двух компонентов, а именно модифицированного полифлуорена PFBT 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 "spin-coating". В ходе исследования их характеристик найдены соотношения компонентов в композите PFBT/КТ, 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 одним из лучших устройств, известным в литературе на сегодняшний день [10]. Их максимальная яркость и эффективность составляли 3000 кд/м^2 и $0,7 \text{ кд/А}$, соответственно.

Литература

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. Pereyagina, 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_{1-x}/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.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 17-03-01179.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА КИНЕТИКУ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

В.А.Степанов^{1,2}, И.А. Антошина¹, Р.К. Вишератин¹

¹Обнинский институт атомной энергетики – филиал ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
Студгородок, д.1, 249040, Обнинск Калужской обл., Россия

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики химии и биологии при Президиуме Российской академии наук,
ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) меняет характер (качество) фазовых переходов в металлических аморфных стеклах. Это было показано на примере кристаллизации металлических стекол системы $\text{CoFe}_{3,2}\text{Si}_{2,5}\text{Mn}_{3,1}\text{V}_{15,7}$ после ионного облучения [3]. По результатам ДСК после облучения ионами Ag^+ с энергией 30 кэВ при низких температурах теплота кристаллизации стекла увеличивается на 30% по сравнению с теплотой кристаллизации исходного необлученного стекла. Ионное облучение металлических стекол приводит к наноструктурированию металлического стекла. Это свидетельствовало об интенсивной пластической деформации в процессе ионного облучения.

Согласно [2] ионное облучение приводит к двухосному растяжению материала. При этом напряжение деформации достигает $(10^{-3}-10^{-2})E$ (E – модуль Юнга). Такие напряжения превышают предел текучести металлов на глубине в десятки микрон. Образуется наноструктура пластической деформации на глубине, значительно превышающей проективный пробег ионов.

В настоящей работе исследовали процесс кристаллизации металлического стекла $\text{CoFe}_{4,9}\text{Si}_{14,9}\text{V}_{10}$ после интенсивной пластической деформации в результате всестороннего сжатия. Состояние всестороннего сжатия в стекле создавали методом барокриодеформирования – квазигидроэкструзии при криогенной температуре.

Результаты исследования.

Аморфный сплав $\text{CoFe}_{4,9}\text{Si}_{14,9}\text{V}_{10}$ был получен методом спиннингования и представлял собой ленту шириной 13 мм и толщиной 30 мкм. Все исходные образцы находились в рентгеноаморфном состоянии. Образцы были подвергнуты ИПД методом низкотемпературной квазигидроэкструзии [4,5] в условиях всестороннего сжатия ~25 кбар (2,5 МПа), при температуре 77 °К (П.А. Хаймович, ФТИ, Харьков). Исследование структуры и фазового

состава исходного и подвергнутых интенсивной пластической деформации образцов было выполнено с помощью дифференциального сканирующего калориметра 204 F1 Phoenix, рентгеновского дифрактометра ДРОН-8, сканирующего зондового микроскопа Certus.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии со скоростью нагрева 10 К/мин в температурном интервале от 100 до 600 °С приведены на рисунке 1.

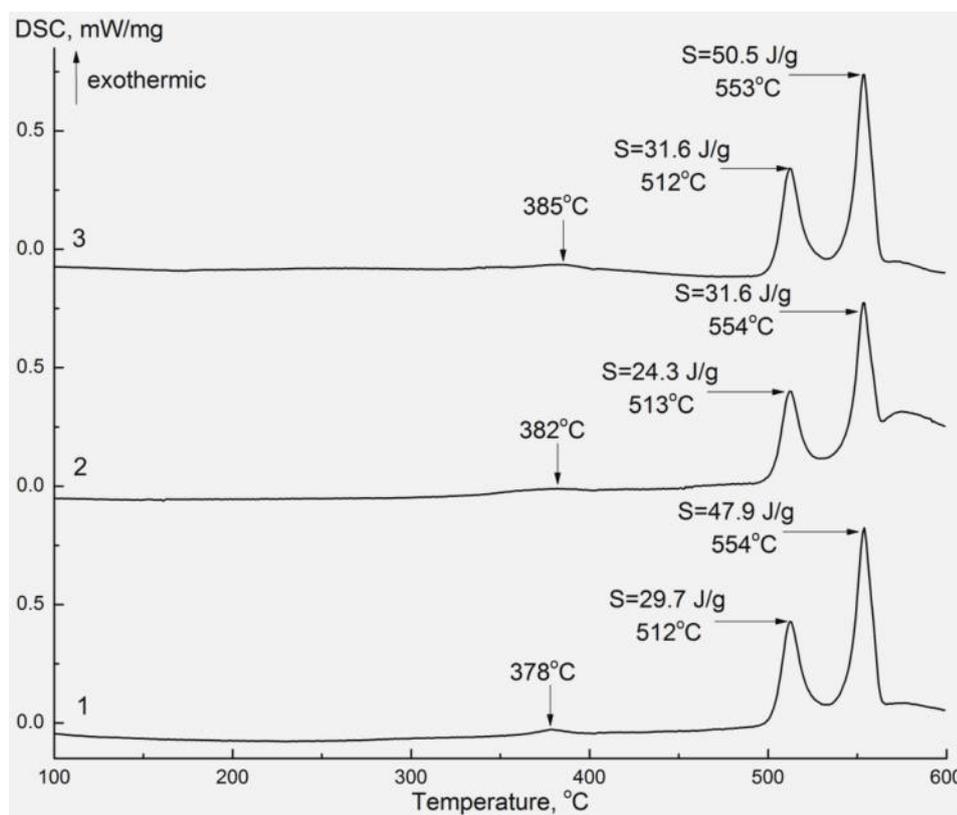


Рисунок 1 – ДСК аморфного сплава $\text{CoFe}_{4.9}\text{Si}_{14.9}\text{B}_{10}$, исходного (1), после ИПД (2,3). S – площадь пика

На кривых ДСК всех образцов можно наблюдать три хорошо различимых экзотермических пика. Первый пик наблюдается при $T=378\div385$ °С и соответствует некоторой структурной релаксации аморфного металлического сплава. Второй и третий пики наблюдаются при температурах 512 °С и 554 °С. Каждый пик соответствует определенной стадии кристаллизации.

Можно видеть, что площади экзотермических пиков кристаллизации образцов 1 и 3 примерно одинаковы. Площадь пиков образца 2 при температурах 512 °С и 554 °С меньше на 15% и 35% соответственно.

На рисунке 2 представлены рентгенограммы исходного и деформированных образцов после кратковременного отжига до 600 °С.

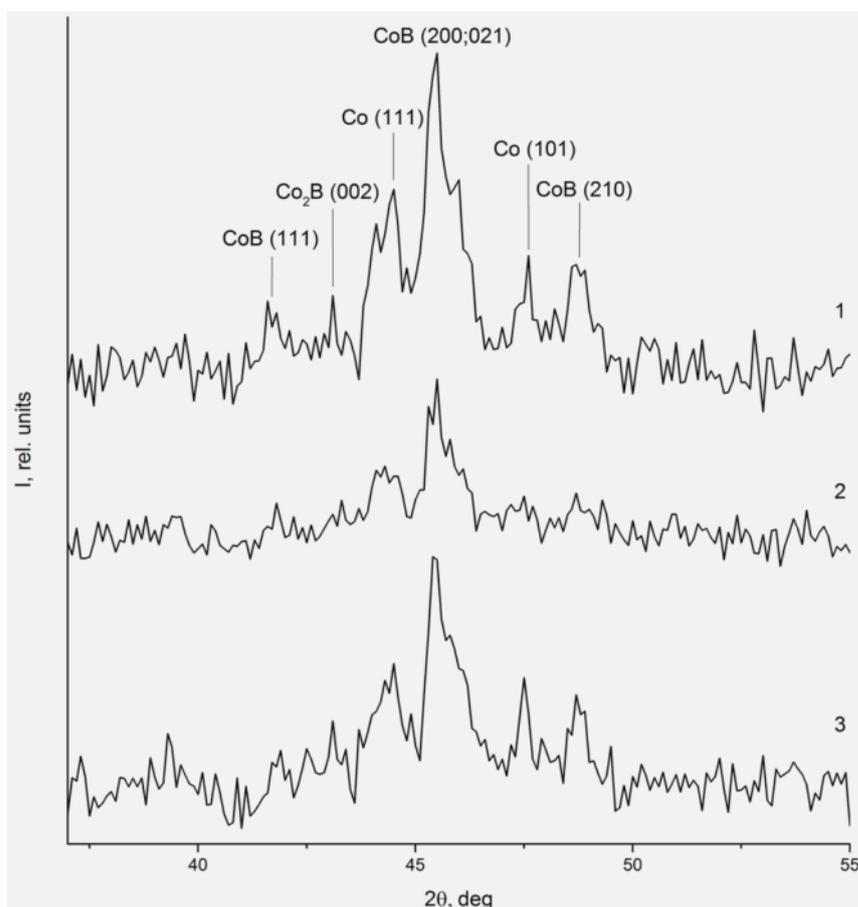


Рисунок 2 – Рентгенограмма аморфного сплава $\text{CoFe}_{4.9}\text{Si}_{14.9}\text{V}_{10}$ после кратковременного отжига до 600 °С, исходного (1), после ИПД (2,3)

На фоне аморфного гало появляются линии кристаллических фаз, что говорит о частичной кристаллизации образцов.

Рентгеновские максимумы соответствуют кристаллическим фазам твердого раствора кобальта и боридов кобальта CoV , Co_2V . Из рисунка 2 видно, что на рентгенограмме образца 2 интенсивность линий кристаллической фазы меньше.

Обнаружено отличие микро- и наноструктуры образцов 2 и 3. При отеплении после барокриодеформирования в образце 3 образовались сквозные трещины раскрытием до 0,1 мм. На поверхности образца 2 образовалась развитая сетка полос деформации. На рисунке 3 показана наноструктура образцов 2 и 3. В образце 2 имеются сдвиговые полосы в виде ступенек высотой 400 нм. Нанокристаллические включения упорядочены вдоль полос сдвига. На поверхности образца 3 видны трещины и большое количество включений размером порядка 100 нм.

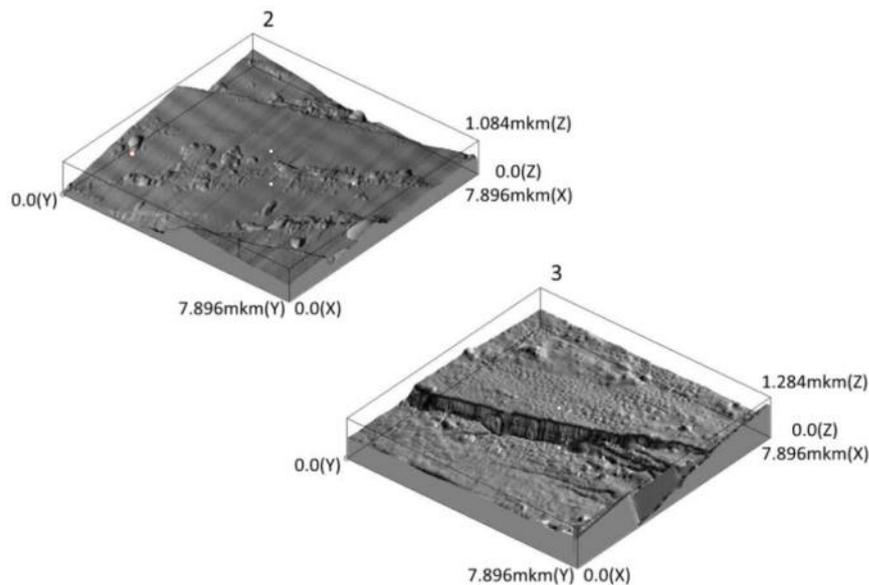


Рисунок 3 – СЗМ изображения наноструктуры деформированных образцов 2 и 3

Обсуждение результатов.

Скорость кристаллизации металлического стекла пропорциональна вероятности перехода:

$$W \sim \exp(-H/kT) \quad (1)$$

где H - энтальпия перехода.

$$H = \Delta U + P\Delta V \quad (2)$$

где ΔU – разность внутренних энергий аморфной и кристаллической фаз из расчета на один атом.

При наличии внутренних напряжений P в (2) добавляется энергия упругой деформации. ΔV – избыточный объем на атом в аморфной фазе, который в металлических стеклах составляет до 10% [1]. На кинетику кристаллизации аморфного сплава влияют внутренние напряжения. После при отеплении после интенсивного всестороннего сжатия возникают положительные остаточные внутренние напряжения, энтальпия (2) возрастает, скорость кристаллизации (1) падает. После ионного облучения, после деформации растяжения остаточные внутренние напряжения имеют отрицательное значение, и скорость кристаллизации увеличивается [3].

В образце 2 остаточные напряжения приводят к уменьшению скорости кристаллизации до 30%. Это является причиной уменьшения интенсивности пиков на ДСК на рисунке 1 и на рентгеновском спектре. В образце 3 кинетика кристаллизации не изменилась. В этом образце при отеплении

после деформации произошла релаксация внутренних напряжений посредством образования трещин (рисунок 3). Полагая отношение скоростей кристаллизации исходного стекла и стекла $2 W_1/W_2 \sim 1.3$, а $\Delta V \sim 6.4 \cdot 10^{-3} \text{ нм}^3$ (10% атомного объема), с помощью (1) получим оценку величины остаточных внутренних напряжений в деформированном металлическом стекле $\sim 460 \text{ МПа}$.

Выводы.

После интенсивной пластической деформации в металлических стеклах возникают остаточные внутренние напряжения. Если напряжения отрицательны, скорость кристаллизации увеличивается. Если напряжения положительны, то скорость кристаллизации уменьшается. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгенодифракционного анализа и сканирующей зондовой микроскопии показано, что после интенсивной пластической деформации методом барокриодеформирования в аморфном сплаве $\text{CoFe}_{4.9}\text{Si}_{14.9}\text{B}_{10}$ могут возникать положительные остаточные внутренние напряжения. Такие напряжения, оценка до 460 МПа, уменьшают скорость кристаллизации стекла на 30 %.

Литература

1. Судзуки К., Фудзимора Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Я. Масумото: Пер. с япон. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
2. Радиационно-индуцированная пластическая деформация и «эффект дальнего действия» / В.А. Степанов, В.С. Хмелевская // Журнал технической физики. – 2011. – Т.81. – №9. – С.52-56.
3. Радиационно-индуцированное наноструктурирование аморфного сплава / И.А. Антошина, Р.К. Вишератин, Г.Н. Елманов, В.А. Степанов // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2015. – №4. – С.53-60.
4. Гундеров Д.В. Некоторые закономерности аморфизации и нанокристаллизации при интенсивной пластической деформации кристаллических аморфных сплавов [Электронный ресурс] / Электронный научный журнал «Исследовано в России». - Институт физики перспективных материалов УГАТУ, Уфа, 2006. – С.1404-1412. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/151.pdf>, свободный.
5. Khaimovich P.A. Metal Nanostructuring through Cryodeformation under All-Round Compression. Chapter in “Handbook of Mechanical Nanostructuring”. Ed. by M. Aliofkhazraei. Published 2015 by Wiley-VCH. – P.435-448.

КАТИОНПРОВОДЯЩИЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

А.М. Михайлова¹, Е.В. Колоколова¹, Н.Н. Ковынева¹, В.Г. Бутенко²

¹ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет
им. Ю.А. Гагарина», ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области
физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук
ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Твердые электролиты (ТЭЛ) – это твердые вещества, которые обладают ионной проводимостью, сравнимой с проводимостью растворов электролитов или расплавленных солей.

Одним из основных отличий ТЭЛ от обычных ионных кристаллов является их высокая ионная проводимость, достигающая $0,001 \dots 0,5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ при температурах 213...333 К. Высокая проводимость ТЭЛ обусловлена специфической кристаллической решеткой, в которой ионы одного типа разупорядочены в пределах кристаллографических каналов, образующих одно-, двух- или трехмерные сетки. Эти ионы имеют высокую подвижность и могут легко перемещаться по таким каналам.

Ионная проводимость ТЭЛ, в отличие от жидких электролитов, униполярна, т.е. связана с движением ионов одного сорта. Несмотря на разнообразие таких материалов, можно установить определенные закономерности. Так все ТЭЛ можно разделить четыре типа [1]:

- твердые электролиты с собственной разупорядоченностью;
- твердые электролиты с примесной разупорядоченностью;
- твердые электролиты со структурной разупорядоченностью;
- аморфные твердые электролиты.

Такое деление твердых электролитов определяется дефектами структуры, отвечающими за транспортные свойства.

Диффузию и электропроводность можно объяснить, в основном, с помощью точечных дефектов. Перенос вещества в твердых телах обусловлен существованием градиента концентраций или градиента температур. В самом общем случае, условием появления направленного диффузионного потока является наличие в среде градиента химического потенциала [2].

Связь диффузии и электропроводности выражается соотношением Нернста-Эйнштейна:

$$D = (kT/qe) \cdot u, \quad (1)$$

где q – заряд частицы; u – подвижность носителей электрического заряда; D – коэффициент диффузии; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Либо в виде соотношения:

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{Nq^2}{kT}, \quad (2)$$

где N – концентрация вещества; σ – проводимость, обусловленная движением частиц - основных носителей электрического тока.

Под твердыми электролитами принято понимать любые твердые (кристаллические или стеклообразные) вещества, в которых ионная проводимость преобладает над электронной. Под суперионными проводниками (супериониками) понимают кристаллические вещества с быстрым ионным переносом, обусловленным определенными структурными свойствами.

Суперионная проводимость присуща особому состоянию кристаллического вещества, которое существует обычно в определенном температурном интервале, ограниченном сверху температурой плавления или термического разложения, а снизу – температурой фазового перехода (ФП), когда кристалл приобретает упорядоченную структуру. Кристаллическая структура супериоников характеризуется наличием жесткой решетки, образованной атомами одного или нескольких видов, в которой есть ряд кристаллографических позиций, составляющих одно-, двух- и трехмерные сетки каналов. Эти каналы служат путепроводами для находящихся в них ионов проводимости.

При фазовых переходах проводимость снижается скачком на несколько порядков. В суперионной фазе энергия активации проводимости мала и составляет 0,1...0,3 eV. Поэтому проводимость в суперионной фазе слабо зависит от температуры. Энергия активации проводимости увеличивается при температуре ниже ФП в суперионное состояние.

ТЭЛ, наряду с ионной, обладают также электронной проводимостью, которая может принимать разные значения ($10^{-11} \dots 10^0 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$), что связано как со свойствами самого ТЭЛ, так и с его чистотой и способом синтеза.

Явление быстрого переноса ионов в твердом теле (суперионная проводимость) стала предметом интенсивных исследований, когда была

обнаружена высокая электропроводность полиалюмината натрия (бета-глинозема - $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) и комплексных соединений на основе иодида серебра. Проводимость этих соединений обусловлена униполярным движением ионов: в AgI проводимость обусловлена движением ионов: Ag^+ , а в β -глиноземе за счет ионов Na^+ . Впервые их физико-химические свойства были изложены в работе [3].

В настоящее время имеется большой перечень ТЭЛ с проводимостью по катионам серебра, меди, натрия и лития. Данные по электропроводности этих соединений сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Основные типы ТЭЛ

	Тип носителя	Температура	Электропроводность См/см	
			Ионная	электронная
Ag_3SI	Ag^+	298	10^{-2}	$10^{-4}-10^{-8}$
$\text{Ag}_7\text{I}_4\text{PO}_4$	Ag^+	298	10^{-2}	10^{-10}
$\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$	Ag^+	298	0,47	10^{-10}
RbAg_4I_5	Ag^+	293	0,20	10^{-9}
$\alpha\text{-CuI}$	Cu^+	733-875	1	10^{-10}
$\alpha\text{-Cu}_2\text{HgI}_4$	Cu^+	338		10^{-10}
$\text{CuI-R}_4*\text{NI}$	Cu^+	298	$10^{-3}-10^{-2}$	10^{-10}
$\text{Cu}_4\text{RbCl}_3\text{I}_2$	Cu^+	373	10^{-2}	10^{-10}
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$	Na^+	373-573	10^{-2}	10^{-9}
$\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	Na^+	373-573	10^{-1}	10^{-10}
$\text{NaZrPSi}_2\text{O}_{12}$	Na^+	373-573	10^{-2}	10^{-10}
Na-PEO^{**}	Na^+	353	$6,5\cdot 10^{-4}$	10^{-10}
$\text{Li}_3\text{SC}_2(\text{PO}_4)_3$	Li^+	573	10^{-2}	10^{-10}
$\text{Li}_4(\text{GeO}_4)_x$	Li^+	373	10^{-5}	10^{-10}
Li_3N	Li^+	373	10^{-2}	10^{-10}
$4.6\text{Li}_4\text{SiO}_4\cdot 1.15\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 4.25\text{Li}_2\text{O}$	Li^+	673-873	10^{-1}	10^{-10}

* $\text{R-CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$, **PEO-полиэтиленоксид

Большинство ТЭЛ, обладают высокой проводимостью и сравнительно хорошей устойчивостью. Поэтому они находят широкое практическое применение.

Среди всех изученных суперионных проводников особое место занимают твердые электролиты с протонной проводимостью. Общим для этих веществ является то, что в их состав входит вода. В структуре протонпроводящих твердых электролитов анионы образуют двух- или

трехмерные пространственные сетки, в пустотах которых размещены молекулы гидратной воды, связанные в цепочки водородными связями. Высокая проводимость этих электролитов объясняется следующими механизмами. Согласно механизму Гротгуса протон движется вдоль линии водородной связи, и ток переносится скачкообразным переносом протона H^+ от иона оксония H_3O^+ , образованного протоном, к соседней молекуле воды. Для приема протона молекула воды должна повернуться на определенный угол, и поворот молекулы воды будет лимитировать стадию транспорта протонов. Согласно другому механизму, перенос протона осуществляется миграцией молекулярных ионов под действием электрического поля: оксония H_3O^+ , аммония NH_4^+ , гидрозония $N_2H_5^+$. При разряде на катоде в толще электролита образуются молекулярные носители (H_2O, NH_3, N_2H_4), которые диффундируют (из-за образования разности концентраций) в толще твердого электролита от катода к аноду, присоединяя на последнем протон, и процесс повторяется заново. Данный механизм протонной проводимости позволил объяснить зависимость проводимости от температуры для некоторых протоников, а также предсказать существование новых. В таблице 2 приводятся сведения о проводимости для ряда известных в настоящее время протонпроводящих твердых электролитов.

Таблица 2 – Проводимость и ее механизм для протонпроводящих твердых электролитов

Вещества	Проводимость (См/см) при 298К	Механизм протонной проводимости
1	2	3
$HUO_2 PO_4 \cdot 4H_2O$	$4 \cdot 10^{-3}$	Прыжковый по H_3O^+ / H_2O
$HUO_2 AsO_4 \cdot 4H_2O$	$6 \cdot 10^{-3}$	Прыжковый по H_3O^+ / H_2O
$H_8UO_2 (IO_6)_2 \cdot 4H_2O$	$7 \cdot 10^{-3}$	Прыжковый по H_3O^+ / H_2O
$Sb_2O_5 \cdot nH_2O$	$3 \cdot 10^{-4}$	Прыжковый по H_3O^+ / H_2O
$(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$	$3 \cdot 10^{-4}$	Прыжковый по H_3O^+ / H_2O
$Sb_2O_5 \cdot 4H_2O$	$1 \cdot 10^{-3}$	Прыжковый по H_3O^+ / H_2O
$[H(H_2O)_n]_{12}Sb_{12}O_{36}$	$1 \cdot 10^{-7}$	Прыжковый по H_3O^+ / H_2O
$[Zn_2Cr(OH)_6]OH \cdot nH_2O$	$6 \cdot 10^{-4}$	H_2O/OH^-
$\beta\text{-KOH (521K)}$	$1 \cdot 10^{-3}$	H_2O/OH^-
$H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 29H_2O$	$1.8 \cdot 10^{-1}$	Транспорт H^+ , подобный в протонных жидкостях
$H_3W_{12}PO_{40} \cdot 29H_2O$	$1.7 \cdot 10^{-3}$	Транспорт H^+ , подобный в протонных жидкостях

1	2	3
$\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Электролиз, подобный в жидкостях
$\text{In}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10^{-3}	Транспорт H^+ , подобный в жидкостях
$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10^{-6}	Транспорт H^+ , подобный в жидкостях
$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$6 \cdot 10^{-8}$	Транспорт H^+ , подобный в жидкостях
$\text{Ga}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	10^{-4}	Транспорт H^+ , подобный в жидкостях
$\text{SnO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2 \cdot 10^{-4}$	Транспорт H^+ , подобный в жидкостях
$\text{ZrO}_2 \cdot 23\text{H}_2\text{O}$	$3 \cdot 10^{-5}$	Транспорт H^+ , подобный в жидкостях
$\text{H}_3\text{O} \cdot \text{ClO}_4$	$3 \cdot 10^{-4}$	Миграция H_3O по типу примесной проводимости
$\text{H}_3\text{O}^+ \beta''$ -глинозем	$5 \cdot 10^{-3}$	Прыжковый по $\text{H}_3\text{O}^+ / \text{H}_2\text{O}$
$\text{NH}_4^+ \beta$ -глинозем	10^{-3}	Миграционный
NH_4^+ - цеолит	$2 \cdot 10^{-3}$	Миграционный
$\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$	$2 \cdot 10^{-8}$	Миграционный
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	10^{-6}	Транспорт H^+ , подобный в жидкостях
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	10^{-3}	
LiH_2PO_4	10^{-3}	$\text{R} - \text{PO}_3 / \text{R} - \text{PO}_3^-$
$\text{SrCe}_{1-x}\text{MO}_3(873\text{K})$ $\text{M}=\text{Y}, \text{Yb}, \text{In}, \text{Zn}, \text{Nd}$	10^{-3}	Проводимость по электронным дыркам
$\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4(473\text{K})$	10^{-4}	Реориентация

Из этой таблицы следует, что наибольший исследовательский интерес для практического использования представляют собой вещества с проводимостью $\sigma \geq 10^{-5}$ См/см при 298 К. Однако большинство твердых электролитов с протонной проводимостью, несмотря на высокую электропроводность, являются либо неустойчивыми соединениями, либо неудобными с точки зрения практического применения (высокая стоимость, токсичность и пр.)

Важным этапом в развитие знаний о протонных суперионных материалах явилось открытие необычайных свойств ряда ароматических сульфокислот [4], среди которых особое место занимает флавиановая кислота [5], проводимость которой достигает $3 \cdot 10^{-2}$ См/см при 298 К [6-8].

Среди известных протонных проводников рекордно высокой проводимостью также обладают фосфорновольфрамовая (ФВК) и фосфорномолибденовая (ФМК) кислоты. Проводимость этих соединений зависит от степени гидратации и может меняться под действием внешних факторов: влажности, температуры, контакта с восстановителями, облучения видимым светом и т.д. Существенную роль в проводимости ФВК и ФМК играет наличие в составе гетерополикислот (ГПК) атомов переменной валентности (Mo, W).

Эти соединения имеют специфическую кристаллическую структуру, основу которой составляет кубическая решетка гетерополианионов $[PM_{12}O_{40}]^{3-}$, содержащую центральный атом фосфора тетраэдрически координированный четырьмя атомами кислорода. Они содержат в твердом состоянии до 29 молекул воды [9], которая входит в состав оксониевых ионов H_3O^+ и $H_5O_2^+$, локализованных в пространстве между гетерополианионами.

Протонная проводимость для кислых солей, при контролируемой влажности в отличие от катионпроводящих электролитов, не подчиняется уравнению Френкеля:

$$\sigma T = A \exp(-E/kT), \quad (3)$$

и зависит от степени замещения водорода металлом, который определяет количество молекул воды в кристаллогидрате, а также сохранения давления паров в атмосфере. Этим и объясняют авторы [10] отклонение от уравнения Френкеля. По численному значению протонная проводимость средних солей превышает проводимость самой кислоты [7,10,11,12]. Существенным недостатком их является сохранение жестко контролируемой влажности, поскольку электропроводность зависит от степени гидратации на которую в свою очередь влияет влажность окружающей среды.

Особое место в перечне суперионных проводников занимают органические кислоты. Они менее богаты кристаллизационной водой, что позволяет им избежать указанного выше недостатка. Кроме того, если в ТЭЛ неорганической природы в основном признан механизм переноса протона аналогично Гротгусовскому, то в данном случае возможен и туннельный переход протонов по сетке водородных связей [13]. Для органических соединений характерна низкая симметрия, определяемая моноклинной элементарной ячейкой с параметрами: $a=3,657 \text{ \AA}$, $b=19,399 \text{ \AA}$, $c=9,184 \text{ \AA}$ и $\beta=94,28^\circ$. Анилатные ионы $C_6O_8N_2^{2-}$, упакованы в стопки параллельно кристаллографической оси с кратчайшим расстоянием между ионами $3,3 \text{ \AA}$. Последние окружены молекулами воды и оксониевыми ионами. Они образуют бесконечные поликатионные зигзагообразные цепи, отвечающие

составу $(\text{H}_7\text{O}_3)_n^{n+}$. В каналах, образованных этими цепями расположены анионные стопки, связанные с цепями водородными связями. Однако, желаемой стабилизации электропроводности и в этих образцах ТЭЛ не достигнуто.

Следует отметить, что на характер температурной зависимости электропроводности электролитов на основе кристаллогидратов сильно влияет присутствие влаги. Электропроводность с увеличением давления водяных паров вначале повышается, затем резко падает (фазовый переход 2 рода) и далее снова повышается, достигая следующего максимума. Затем вновь падает, за счет снижения влаги в образцах [14].

Обезвоживание протоников приводит к падению электропроводности на несколько порядков. Это обстоятельство ограничивает область их применения, так как в сухой атмосфере твердый электролит постепенно дегидратируется [1].

Описанные выше особенности твердых электролитов позволили развернуть исследования по новому перспективному направлению – физико-химии электролитов и устройств на их основе. Количество публикаций в этой области быстро растет. Ученые ставят перед собой задачи разработки методов исследования твердотельных систем. При этом важное место отводится изучению транспортных свойств твердых электролитов, разработке теории кинетики электродных процессов, строения двойного электрического слоя на границе металлический электрод/твердый электролит [15-17], а также поиску возможности создания твердотельных электрохимических устройств различного назначения: химических источников тока, преобразователей электрических сигналов, сенсорных систем, газоанализаторов.

Литература

1. Вечер А.А., Вечер Д.В. Твердые электролиты. Минск. Университетское. 1988. – 109 с.
2. Болтакс Б. И.. Диффузия в полупроводниках. Изд-во физ.-мат. Литературы.- 1972. – 21 с.
3. Укше Е.А., Букун Н.Г., Евтушенко В.В., Ткачева Н.С, Михайлова А.М.. "Ионные расплавы", Киев, «Наукова думка», 1976. – С. 25-37.
4. Леонова Л.С., Укше Е.А. Электрохимическое поведение твердотельной структуры платина-флавиановая кислота//Электрохимия. 1990. Т.26. №11. – С. 67-73.

5. Raisanen K. and Lajunen L.N./N.m.r. spectra of some mono- and disulphosubstituted hydrocarboxylic acid// *Org.Magn.Reson.* -1978.Vol.11. 1. – P. 12-15.
6. Attig R. 5-Sulphosalicylic acid dihydrate $C_7H_6S \cdot 2H_2O$ //*Cryst.Struct. Commun.* – 1976. – V.5.№ 2. – P. 223-227.
7. Attig R., Mootz D. Crystal structures of the acid hydrates and oxonium salts. XV The triclinic trihydrate and triclinic dehydrate 5-Sulphosalicylic acid, their water structures and structural relationship// *Astracrystallogr.*-1977.- V.33. №8. – P. 225-226.
8. Gadia M.K, Rai R.S. Behaviour of salicylic acid Sulphosalicylic acid in concentrated and dilute solutions/*J.Indian Chem. Soc.* - 1970. – V.47. № 12. – P. 1165-1168.
9. Johnston W. V., Wiedersich H., Lindberd G. W. Heat capacity, transformations, and thermal disorder in the solid electrolyte $RbAg_4I_5$ // *J. Chem. Phys.*, 1969.- v. 51.- №9. – P. 3739-3747.
10. Коростелева А.И., Леонова Л.С., Коваленко В.И., Укше Е.А. // *Электрохимия.* 1984, т.20. – С. 16-19.
11. Коростелева А.И., Леонова Л.С., Укше Е.А. // *Электрохимия.* 1987.Т.23. – С. 13-49.
12. Укше Е.А, Коростелева А.И., Леонова Л.С. // *Электрохимия.* 1991, т.27. – С. 15-22.
13. Takachashi T, Tanase S, Yamamoto O, *Int.I.Hydrogen Energy*, 1979,v4, – p. 327.
14. Трегубченко А.В. Экспериментальное исследование протонной проводимости и фазовых переходов в некоторых кристаллах типа $CsHSO_4$ и $Cs_3H(SeO_4)_2$: Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. – М.,1988.
15. Armstrong R. D., Dickinson T., Race W. P., Whitfield. The double layer capacity at the metal-solid interphase // *J. Electroanal. Chem.* – 1970. – v.27. - №1. – P. 158-163.
16. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. *Электрохимия твердых электролитов.* М. «Химия», 1978. – 312 с.
17. Kornyshev A. A., Vorotyntsev M. A. Electric current across the metal-solid electrolyte interface. Low amplitude alternating current // *Phys. Status solidi.*-1977.-v.39a.- №2. – P. 573-582.

ЛИТИЕВЫЙ ИСТОЧНИК ТОКА С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ

К.С. Зубцова¹, А.М. Михайлова², Т.В. Дуброва³

¹Акционерное общество «Электроисточник»
ул. Рабочая, д.205, 410071, Саратов, Россия

²ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет
имени Ю.А. Гагарина», ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия

³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области
физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук
ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Получен новый литиевый источник тока на основе электрохимической системы $\text{Li}/\text{Ag}_2\text{O}$ с твердым полимерным электролитом, исследованы его разрядные характеристики.

Ключевые слова: литиевые ХИТ, твердый полимерный электролит, пористый электрод, мембранно-электродный блок, твердофазный источник тока.

Литиевые источники тока (ЛИТ) на сегодняшний день занимают лидирующую позицию в мире по объему продаж и объему разработок, уверенно вытесняя на рынке традиционные химические источники тока (ХИТ) [1-3]. ЛИТ используются во многих медицинских приборах (слуховые аппараты, кардиостимуляторы и др.), в микроэлектронике, радиотехнике и ряде других областей. Стоит отметить, что данные источники тока обладают огромным потенциалом в части их дальнейшего улучшения эксплуатационных характеристик и технологии производства.

Актуальной проблемой первичных ЛИТ является присутствие в их составе жидкого органического электролита, ухудшающего характеристики данных источников тока, а именно:

- избыточный саморазряд элементов;
- неэффективное использование активной массы положительного электрода вследствие экранирования его поверхности сепарационным материалом;
- ухудшение качества работы литиевого электрода по мере разряда и хранения из-за образования непроводящей пленки на его поверхности;
- отсутствие возможности создания ХИТ тонкопленочной конструкции.

Настоящая работа посвящена разработке твердофазного первичного ЛИТ на основе электрохимической системы литий-оксид серебра ($\text{Li}/\text{Ag}_2\text{O}$),

содержащего твердый полимерный электролит (ТПЭ), распределенный в пористой структуре положительного электрода.

В качестве основы ТПЭ было использовано полиакрилонитрильное волокно (ПАН-волокно), выпускаемое предприятием ООО «Акрипол» (г. Саратов). Полимер представлял собой волокна светло-желтого цвета, без запаха, растворимые в диметилформамиде (ДМФ), ледяной уксусной и молочной кислоте, нерастворимые в метаноле, этаноле, ацетоне. Содержание звеньев акрилонитрила составляло 93% (масс.), молекулярная масса – $6,6 \cdot 10^4$, содержание мономерных остатков непредельных карбоновых кислот (карбоксилатных звеньев) составляло не более 5% (масс.).

Для формирования пленок ТПЭ была использована золь-гель технология: в полимерную матрицу (раствор волокон полиакрилонитрила в ДМФ) вводили раствор LiClO_4 в ДМФ. Образовавшийся золь – стабильная суспензия наночастиц, которые равномерно распределены в объеме полимерной матрицы. Со временем частицы начинают слипаться и образуется пространственный каркас геля, в пустотах которого остается растворитель (ДМФ). При удалении растворителя происходит процесс образования координационных связей между свободными $\text{N} \equiv \text{C}$ -группами сополимера и ионами лития: таким образом, формируется модифицированная полимерная мембрана, которая характеризуется высокой площадью поверхности (рисунок 1).

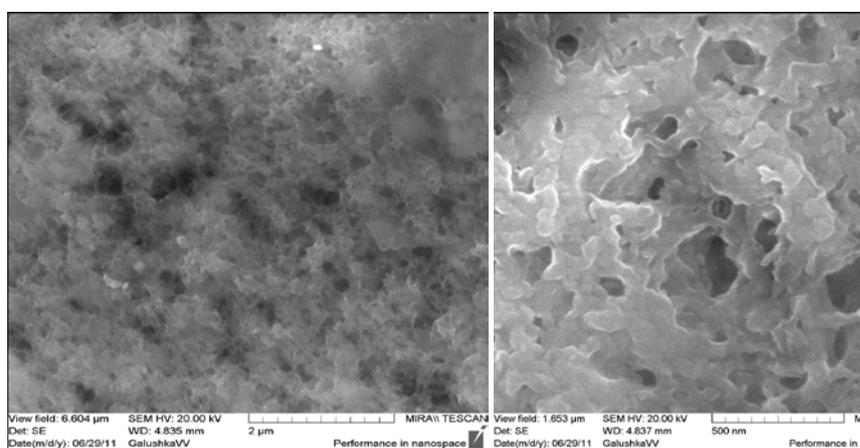


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности пленки ТПЭ при различном увеличении

В качестве катодного материала использовался оксид серебра марки ПСЭХА-2У. Выбор данного материала обусловлен следующими преимуществами: во-первых, его высокие удельные энергетические характеристики (теоретические удельная емкость и энергия в системе с литиевым анодом составляют соответственно 800 А·ч/кг и 1370 В·ч/кг, напряжение разомкнутой цепи (НРЦ) – 3,52 В, максимальный ток разряда –

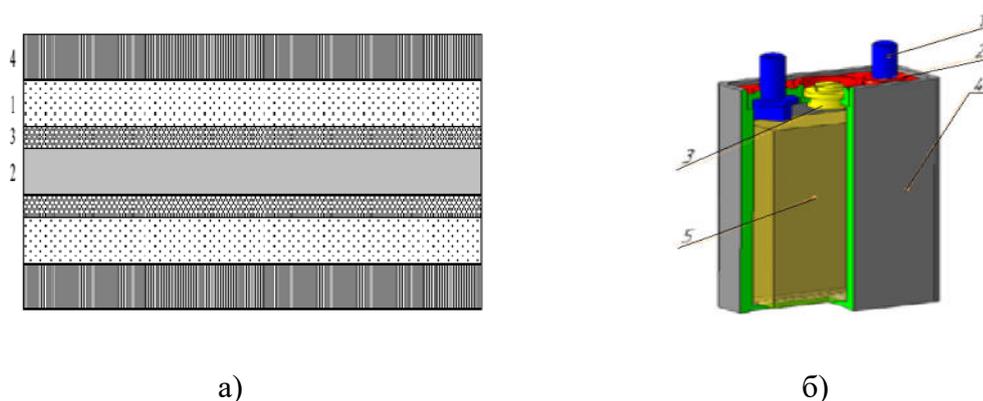
до 1000 мА/см²). Во-вторых, как показали проведенные исследования параметров пористости данного материала с использованием методов ВЕТ и ВЈН (таблица 1), высокоразвитая поверхность Ag₂O с наноразмерным диаметром пор позволяет внедрить полученный нами золь электролита в структуру положительного электрода, тем самым увеличивая коэффициент использования активной массы катода до 98 %. Наконец, выбранный нами катодный материал отличается устойчивостью к составу ТПЭ, что обеспечивает высокую сохраняемость разрабатываемого источника тока.

Таблица 1– Параметры пористой системы серебра марки ПСЭХА-2У

Параметр	Метод расчёта	
	ВЕТ	ВЈН
Удельная поверхность пор, S, м ² /г	0,699	0,150
Общий объём пор, Vx10 ⁻⁴ , см ³ /г	-	2,331
Средний радиус пор, r, нм	-	20,320

Изготовление полимерного электролита проведено по методике, описанной в работе [4]. Методом пропитки формировали на поверхности положительных электродов сплошную пленку ТПЭ толщиной 20-25 мкм. Сушку электродов проводили при пониженном давлении (10-20 мм.рт.ст.) и температуре 70 °С в течение 6 часов.

Собирали блок электродов согласно схеме, представленной на рисунке 2а. Полученный блок электродов представляет собой мембранно-электродный блок (МЭБ), состоящий из катода и анода, разделенных мембранной пленкой ТПЭ, посредством которой происходит перенос катионов лития.



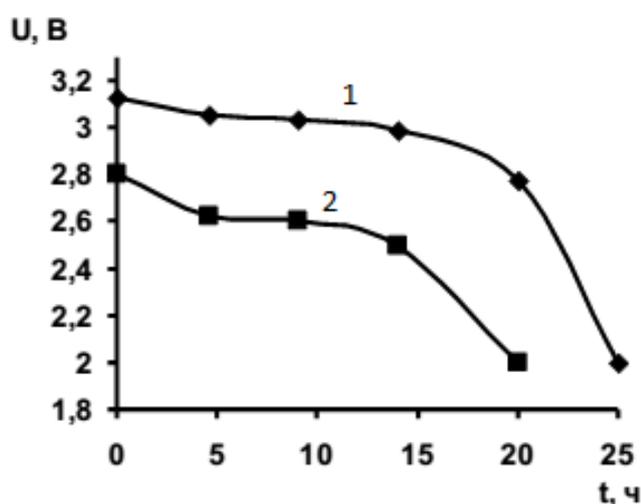
- а) - схема сборки МЭБ: 1 – анод, 2 – катод, 3 – пленка ТПЭ, 4 – изолирующая прокладка;
 б) - конструкция макета литиевого источника тока: 1– борн, 2 – крышка, 3 – заглушка,
 4 – корпус, 5 – МЭБ

Рисунок 2 – Блок электродов

Блок электродов помещали в корпус источника тока, производили пайку корпуса с крышкой и герметизацию борнов (рисунок 2б). Сравнительные испытания опытного образца твердофазного ЛИТ в типоразмере CR2325 с промышленным образцом того же типоразмера на основе жидкого электролита представлены в таблице 2 и на рисунке 3.

Таблица 2 – Энергетические характеристики элементов типоразмера CR2325

Энергетические показатели	Элемент с жидким электролитом	Элемент с ТПЭ
Емкость, А·ч	0,182	0,234
Энергия, Вт·ч	0,543	0,690
Удельная энергия, Вт·ч/г	0,187	0,237



1 – твердофазный ЛИТ, 2 – ЛИТ с жидким электролитом

Рисунок 3 – Разрядные характеристики элементов

Результаты испытаний, представленные в таблице 2, указывают на преимущество разработанного твердофазного ЛИТ по сравнению с элементом, содержащим жидкий электролит. Данный факт, прежде всего, связан с отсутствием в составе твердофазного источника тока сепарационного материала, увеличивающего сопротивление системы, а также с инертностью ТПЭ по отношению к электродным материалам.

Разработанный способ формирования пленки ТПЭ на поверхности катода, основанный на взаимодействии пористой структуры катодного материала и электролита, полученного золь-гель методом, обеспечивает повышение удельных электрических характеристик источника тока за счет снижения его внутреннего сопротивления и увеличения коэффициента использования активной массы катода до 89%.

Кроме того, конструктивное исполнение блока электрода твердофазного ЛИТ по типу МЭБ существенно упрощает процесс сборки

источника тока и дает возможность изготавливать ЛИТ тонкопленочной конструкции.

Литература

1. А.Л. Львов. Литиевые источники тока //Соросовский образовательный журнал. -2001. - т.7. -№ 3. – С. 45-51.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Проблемы в области литиевых источников тока // Электрохимия. -1995. - т.31. – С.342-350.
3. Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск, Платина, -2002. – 268 с.
4. Михайлова А.М., Зубцова К.С. Разработка технологических основ создания литиевого источника тока с твердым полимерным электролитом// Альтернативная энергетика и экология. -№ 02/2 (120). -2013. – С. 112-116.

ФОТО- И ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВОЛЬФРАМАТОВ

Е.В. Колоколова¹, А.М. Михайлова¹, Т.В. Дуброва²

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

Фотоэлектрохромные свойства органических и неорганических композитов привлекают большое внимание вследствие возможности их применения для создания приборов модуляции светового потока. Многочисленные исследования показали, что оксиды переходных металлов являются лучшими неорганическими фотоэлектрохромными (ФЭХ) материалами в силу своей большой степени окрашиваемости. Поэтому, на сегодняшний день WO_3 и его компоненты являются неотъемлемым фрагментом всех ФЭХ индикаторов и приборов [1,2].

В настоящей работе с целью исследования эффекта фотохромизма был проведен ряд экспериментов, включающий в себя получение полимерных пленочных композитов, обладающих фото- и электрохромным эффектом. Полимерные композиты получали путем взаимодействия водного раствора поливинилового спирта (ПВС) с рассчитанным количеством гетерополикислоты. Данная смесь формовалась и высушивалась на воздухе при комнатной температуре в течение нескольких дней. Образцы представляли собой пластиковые пленки с толщиной в наноразмерном диапазоне [3-8].

Полученные композиты при экспонировании солнечным излучением полностью подтвердили обратимость фотохромного эффекта.

Для определения электрофизических свойств полученных образцов и проверки работоспособности их на фото- и электрохромный эффекты использовались следующие приборы: ИК-спектрометр «ФТ-801», УФ-спектрометр «Evolution 300 UV-vis», флуоресцентном спектрометр «Perkin Elmer LS 55» и импедансметр «Novocontrol Alpha-A».

Для получения данных о химическом составе и структуре полученных образцов было проведено УФ-спектроскопическое исследование.

Исследование композитов в видимой области поглощения проводили на УФ-спектрометре «Evolution 300 UV-vis». На рисунках 1а и 1б представлены спектры поглощения на длинах волн от 200 (нм) до 1000 (нм) для трех различных состояний окрашенности образца.

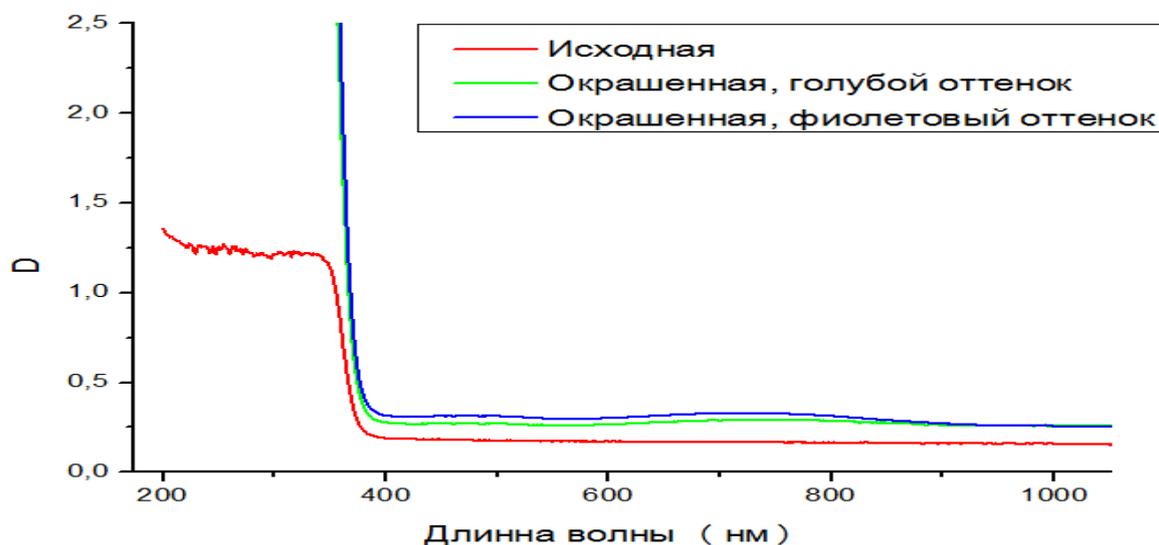


Рисунок 1а – УФ спектры поглощения композитов

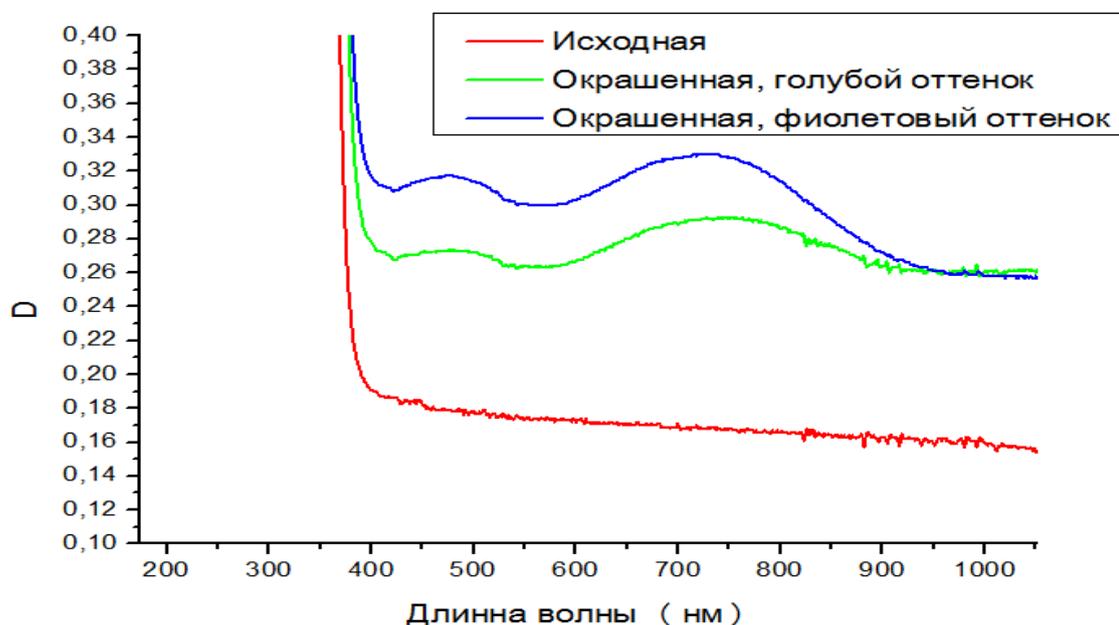


Рисунок 1б – УФ спектры поглощения композитов

Исследование спектра поглощения прозрачного (исходного) пленки показало, что она не имеют полос поглощения в видимой области спектра

400-800 нм и ее оптическая плотность составляет 0,18-0,21 (рисунок 1б). Поглощения в области 200 – 400 нм соответствует спектру поглощения ПВС, одного из компонента состава композита.

В спектрах поглощения окрашенного (фотооблученного солнечным излучением) композита в видимой области имеются две широкие полосы поглощения с максимумами 450-500 нм и 690-730 нм. Значение оптической плотности для композита, окрашенного в голубой цвет, составило 0,27 в диапазоне 450-500 нм и 0,29 в диапазоне 690-730 нм. У композита, окрашенного в фиолетово-синий цвет, оптическая плотность увеличилась до 0,33 в области 450-500 нм и до 0,35 в области 690-730 нм.

Для выяснения строения полимерных композитов было проведено ИК спектроскопическое исследование. Снятие ИК спектров проводилось на ИК-спектрометре «ФТ-801». На рисунке 2 представлены спектры поглощения в ИК области для бесцветного и окрашенного состояния образца.

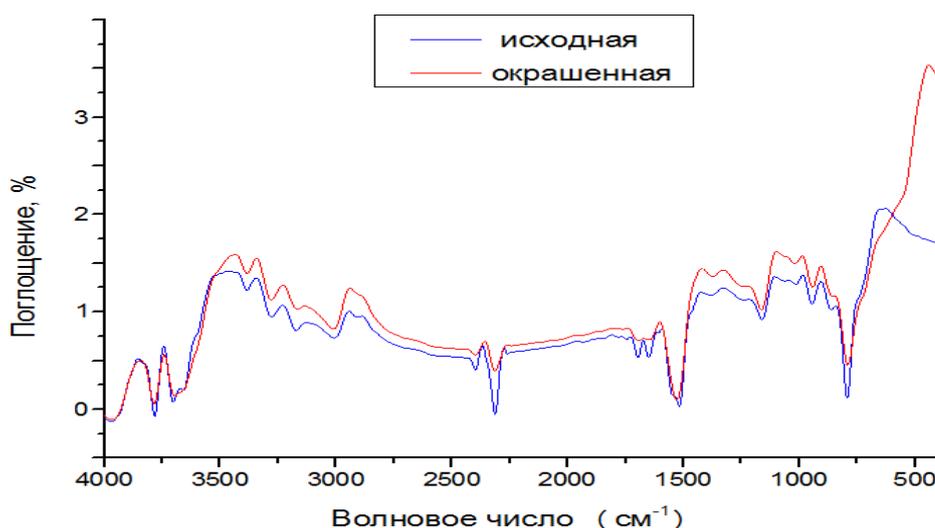


Рисунок 2 – ИК спектры поглощения композитов

ИК спектры композитов показали (рисунок 2) увеличение интенсивности полос валентных колебаний О-Н в области 2700-3600 см^{-1} , полосы валентных колебаний С-О при 1080 см^{-1} (увеличение полосы поглощения при 1000 и 1140 см^{-1}) и полосы деформационных колебаний Н-О-Н в области 1200-1450 см^{-1} . Наличие соответствующих для гетерополикислоты полос поглощения с пиками [9]: 1080, 990, 982, 890, 810, 597 и 527 см^{-1} , а также увеличение интенсивности полос в области 800-1100 см^{-1} с пиками 1040, 980, 900,830 см^{-1} .

Дальнейшее исследование композитов проводили на флуоресцентном спектрометре «Perkin Elmer LS 55». На рисунках 3а и 3б представлены

спектры возбуждения и спектры флуоресценции композитов в области 200 – 400 (нм), в бесцветном и окрашенном состояниях образца.

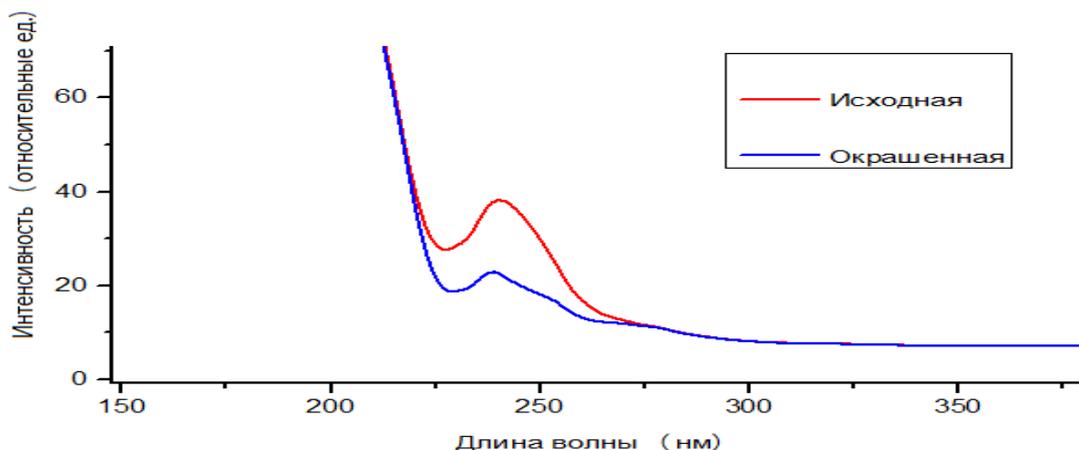


Рисунок 3а – Спектры возбуждения композитов

Регистрация спектров возбуждения велась на длине волны 430 нм. Наличие пика в спектре возбуждения на длине волны 240 нм свидетельствует о максимуме поглощения в этой области (рисунок 3а). При возбуждении на длине волны 393 нм образец флуоресцирует с пиком (рисунок 3б). Наблюдаемый сигнал флуоресценции уменьшается у окрашенного образца. Это уменьшение светимости обосновывается увеличением поглощения и эффектом перепоглощения света возбуждения.

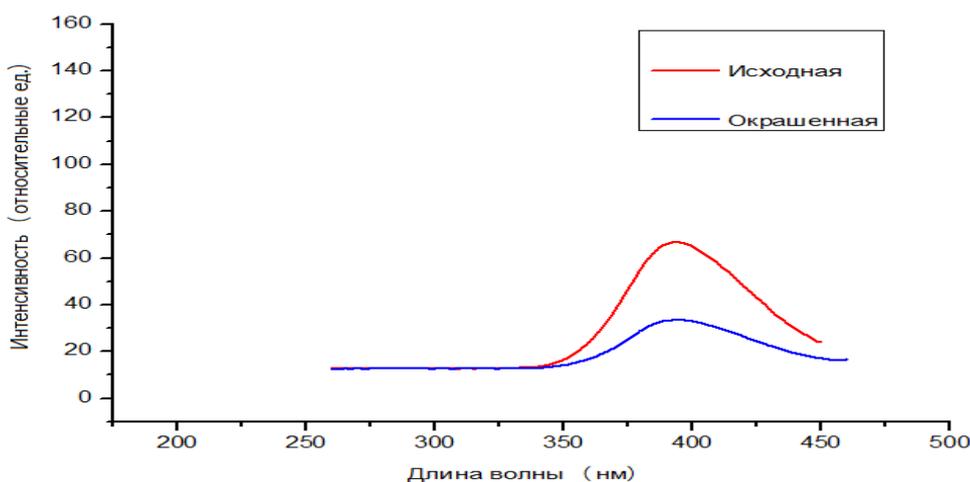


Рисунок 3б – Спектр флуоресценции композитов

Измерение электропроводности полимерных композитов проводили в диапазоне 1Гц ÷ 2МГц методом импедансной спектроскопии при 298 К и относительной влажности Н=52% с помощью импедансметра «Novocontrol

Alpha-A». На рисунке 4 представлен график частотной зависимости проводимости композитов.

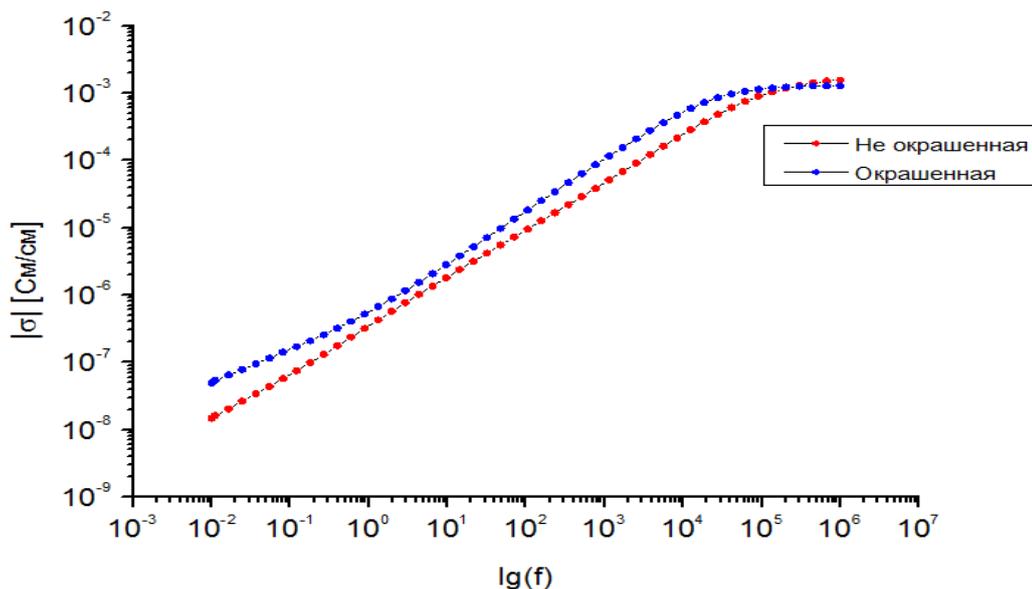


Рисунок 4 – Зависимость проводимости от $\lg f$ композитов

Из данного графика видно, что значение проводимости в области высоких частот практически одинаково для обоих композитов, а в области низких частот это значение различимо. Электронная часть проводимости определяется экстраполяцией кривой на инфранизкую частоту. Окраска происходит за счет двойной инжекции протонов и электронов в электрохромный материал. Электронный дефект отвечает за изменение окраски.

Методами флуоресцентной, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии были выявлены спектроскопические признаки модификации композитов при экспонировании солнечным излучением. Получены композиты с полностью обратимым фото- и электрохромным эффектом. Посчитана концентрация центров окраски композита. Из экспериментальных данных установлено, что основной вклад в образование центров окраски вносит вода, так как при отсутствии паров воды фото- и электрохромные эффекты не проявляются, протон воды стимулирует возникновение дефектов в структуре. Дальнейшее изучение данных композитов является перспективным, т.к. фото- и электрохромные материалы находят свое широкое применение в оптике и оптоэлектронике, устройствах регистрации, обработки и хранения оптической информации, в качестве светофильтров, стекол очков, прозрачность которых уменьшается по мере увеличения интенсивности проходящего через них света [10-12].

Литература

1. Краснов Ю.С., Колбасов Г.Я., Волков С.В. Поликластерная структура и электрохромизм плёнок оксида вольфрама // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2008. Т. 6. № 3. – С. 845-853.
2. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение, – М., 1977.
3. Михайлова А.М., Зубцова К.С. Полимерные протонпроводящие нанокомпозиты для тонкопленочных сенсорных устройств// Sensorika - 2014 : сб. тр. II междунар науч.-практ. конф., г. Санкт-Петербург, 11-13 нояб. 2013 г. - СПб., 2014. – С. 135-136.
4. Михайлова А.М., Зубцова К.С., Биленко. Д.И. Ионные наноразмерные проводники на основе сульфосалицилатов//Вестник Дагестанского государственного университета.2012. №1. – С. 237-239.
6. Михайлова А.М., Прудников Н.В., Зубцова К.С. Суперионные проводники на основе поликрилатов для преобразователей энергии и информации// Альтернативная энергетика и экология. 2015. №20. – С. 102-109.
5. Зубцова К.С., Михайлова А.М., Прудников Н.В. Пленочные электролиты с катионной проводимостью на основе акрилатов.// Технологии и материалы для экстремальных условий (создание и разработка технологий изготовления электроактивных материалов для преобразователей и накопителей энергии): материалы 10-ой Всерос. конф., (г. Звенигород, 14-18 декабря 2015 г.). - Звенигород, 2015. – С. 77-80.
7. Михайлова А.М., Прудников Н.В., Сигейкин Г.И. Двойнослойные конденсаторы на основе суперионных протонпроводящих полимерных нанокомпозитов //Альтернативная энергетика и экология 02/2 (120) 2013. – С. 83-88.
8. Колоколова Е.В., Михайлова А.М., Михайлов Д.О. Фотохромные и электрохромные свойства оксидов переходных металлов // Технологии и материалы для экстремальных условий (фотоника и нанофотоника): тез. докл. 8-й всерос. науч. конф., г. Звенигород, 2-6 дек. 2013 г. – С. 166-170.
9. Fatemeh F. Vamoharram. Molecules 2009, 14, 3216.
10. Михайлова А.М., Сигейкин Г.И., Симаков В.В. Суперионное состояние интерфейса в системах прямого контакта одновалентный металл-полупроводник р-типа. //Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: тр.11 международного совещания, г. Черноголовка, 5-8 июля 2012. – 117 с.
11. Колоколова Е.В., Ефанова В.В., Михайлова А.М. Оптический преобразователь информации// Технологии и материалы для экстремальных условий (фотоника и нанофотоника): тез. докл. 8-й всерос. науч. конф., Звенигород, 2-6 дек. 2013 г. - Звенигород, 2013. – С. 100-107.
12. Михайлова А.М., Ефанова В.В., Сигейкин Г.И. Твердофазные "короткозамкнутые" наноионные системы литий-органический полупроводник р-типа// Альтернативная энергетика и экология 02/2 (120) 2013. – С. 123-129.

К ВОПРОСУ ОБ АВТОНОМНЫХ ГИБРИДНЫХ ИСТОЧНИКАХ ПИТАНИЯ НА ОСНОВЕ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ РАБОТЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

И.С. Суворов¹, В.В. Просянюк^{1,3}, С.В. Гильберт¹, В.М. Егоренков²

¹*АО «Федеральный научно-производственный центр «Научно-исследовательский институт прикладной химии» (НИИПХ)*

ул. Академика Силина, д.3, 141313, Сергиев Посад Московской обл., Россия

²*ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» МИРЭА,*

проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

³*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 отечественной и зарубежной патентной и научно-технической литературы показывает, что современные резервные химические источники тока не в полной мере соответствуют перспективным требованиям по энергетическим и эксплуатационным характеристикам, поэтому проводится поиск оптимальных методов резервирования электрической энергии. Сохраняется устойчивый интерес к улучшению и стабилизации их характеристик и технологии изготовления, т.к. они определяют технический уровень приборов, устройств и систем, а также возможность совершенствования, стоимость и конкурентоспособность объектов применения. Эта проблема в РФ и за рубежом была и остается одной из самых актуальных. Ведётся поиск новых, более совершенных конструкций ячеек, рецептур электродов, электролитных составов, нагревательных смесей, теплоизоляционных материалов, рациональных методов задействования источников тока и т.д., прежде всего, в Японии, России и США. В этих странах получено основное количество выявленных охраняемых документов.

Следует отметить, что в РФ с 90-х годов этому вопросу уделяется недостаточно внимания, отечественные конструкционные и активные материалы не в полной мере соответствуют современным и перспективным требованиям. По этим причинам технический уровень отечественных изделий резервной электроэнергетики по ряду показателей уступает лучшим зарубежным аналогам [1-4].

Каждый из известных автономных источников электрической энергии имеет свою область применения, но ни один из них не соответствует в полном объёме современным и перспективным требованиям. Это относится к

первичным и вторичным источникам тока, топливным элементам, резервным источникам тока (тепловым, ампульным, пиротехническим) и другим. По этой причине конкретные задачи электроснабжения потребителей решают созданием комбинированных (гибридных) источников питания (ГИП) с соответствующими функциональными возможностями.

В современных энергетических устройствах часто применяют первичные источники тока совместно с накопителями электрической энергии (НЭЭ). Это позволяет оптимизировать питание потребителей, обеспечивая возможность снятия пиковых нагрузок в нужный момент за счет конденсатора. В состав таких устройств часто входит электронная система управления потоками энергии, обеспечивающая увеличение эффективности генерирования и передачи энергии потребителям [5-6].

Комбинированная система питания транспортного средства содержит аккумуляторную батарею и ёмкостный НЭЭ, который подключают для увеличения силы тока питания тягового электродвигателя. Это позволяет оптимизировать динамические свойства транспортного средства и его эффективность. Такие гибридные системы обеспечивают высокую надёжность запуска различных двигателей внутреннего сгорания при отрицательных температурах [7].

Увеличение надёжности и эффективности ГИП достигнуто за счёт применения литий-ионного аккумулятора и суперконденсатора (СК), соединённых в единую электрическую цепь. Схема управления данного устройства обеспечивает автоматический перевод питания нагрузки от аккумулятора на СК и наоборот, позволяет использовать его также в качестве бортового источника питания космических аппаратов (при использовании в качестве зарядного устройства солнечной батареи) [8].

Резервные источники тока (РИТ) одноразового действия обеспечивают автономное задействование и питание бортовой аппаратуры, приборов и устройств (мостики накаливания, пироэнергодатчики, микроэлектродвигатели, реле и т. д.). 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 различного рода исполнительных устройств.

Из резервных источников тока наибольший практический и теоретический интерес для работы в экстремальных условиях представляют мини-

пиротехнические источники тока (ПИТ) на основе малогазовых энергетических конденсированных систем (ЭКС). Их высокотемпературные гальванические элементы (ВГЭ) являются тонкими (~ 1 мм) многослойными зарядами из разнородных ЭКС. При сгорании происходит прямое преобразование химической энергии композиций в электрическую энергию (заряды выполняют функции электродов и электролита). ПИТ приводят в действие любыми электрическими и механическими средствами инициирования, продуктами сгорания топлив и порохов, «нагретой стенкой» и т.д. Важной особенностью ПИТ является способность функционировать в экстремальных условиях (разрежение, повышенное давление, интенсивные транспортные и эксплуатационные перегрузки, направленные проникающие и электромагнитные излучения, работа непосредственно в камерах сгорания двигателей, метательных и вышибных зарядов в корпусном или бескорпусном исполнении и т.д.). Последнее обеспечивает минимальное время их активации и передачу электрической энергии бортовой аппаратуре по проводам, а габаритно-массовые характеристики не являются критичными.

Способность ПИТ преобразовывать огневые импульсы в электрические и наоборот позволяет использовать их как по прямому назначению для работы в режиме ожидания, так и встраивать в автономные управляющие и информационно-энергетические системы. Последние могут содержать электрические, электронные и электромеханические устройства, пиротехнические изделия (замедлители, пироэнергодатчики, газогенераторы, средства инициирования, резаки, механизмы раскрытия кассет и т.д.), что придаёт им качественно новые свойства и возможности [9-11].

В зависимости от назначения ПИТ могут быть выполнены в герметичном или разгерметизирующемся при задействовании корпусе. В первом случае процессы протекают в условиях повышенного давления за счёт газов, выделяющихся при сгорании. Во втором случае сгорание и генерирование тока может происходить при нормальных условиях, или при разрежении (в составе негерметичных высотных изделий).

ПИТ могут приводить в действие тепловые (разогревные) химические источники тока большой ёмкости. Такие резервные ГИП могут генерировать электрический ток силой в несколько ампер в течение 10...15 мин при малом времени активации, универсальности задействования и т.п. ГИП на основе ПИТ и НЭЭ могут обеспечивать работу устройств, для которых необходимы импульсы электрического тока порядка 100 кА, обеспечивающие электрический взрыв проводников и создание средств пиротехнической автоматики и инициирования, безопасных к токам наводки и разрядам статического элект-

тричества. Использование в качестве НЭЭ СК позволяет увеличить время работы ГИП до 30 мин при сохранении всех преимуществ ПИТ и СК [12].

Для СК характерны большая ёмкость при малых габаритах, отсутствие необходимости в специальных схемах зарядки или управления процессом разрядки, экологичность, возможность пайки выводов, что гарантирует высокую стабильность контактов. Рабочее напряжение большинства СК равно 2,3-2,5 В, однако они хорошо выдерживают кратковременные перегрузки по напряжению. Существенное превышение номинального напряжения в течение длительного времени вызывает уменьшение ёмкости СК, увеличение тока утечки и т.д., может привести к разрушению корпуса.

Основой СК является элементарная ячейка, на электродах которой образуются два последовательно соединенных через электролит двойных электрических слоя, 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 до 1000...3000 м²/г позволяет создавать накопители электрической энергии на их основе ёмкостью 1...10 000 Ф, которые способны отдавать большую мощность и не боятся коротких замыканий. Теоретическое и практическое значение имеет исследование возможности применения для этой цели графена.

Для создания резервных ГИП с высокой ёмкостью и минимальным временем зарядки необходимо обеспечить согласованность характеристик ПИТ и СК. Важнейшим условием выполнения этих требований является равенство внутренних сопротивлений источника тока и СК (критерий согласования по мощности).

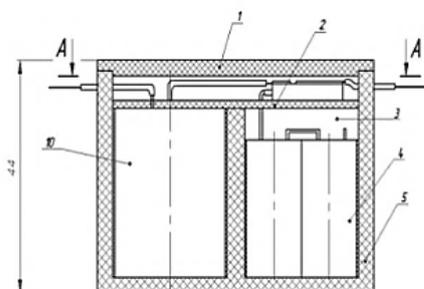
Процессы зарядки конденсаторов ПИТ исследованы недостаточно из-за особенностей характеристик как СК, так и источников тока. Разрядная кривая ПИТ имеет достаточно сложную форму. Время активации (выхода на режим) составляет обычно 0,2-0,5 с. Времена активации и работы ПИТ зависят, прежде всего, от сопротивления нагрузки.

Зарядка СК источниками тока с такими характеристиками значительно сложнее, чем от аккумуляторов и других устройств со стабилизированными характеристиками. Исследование этого процесса можно рассматривать как основную теоретическую и практическую задачу, требующую решения при системотехническом проектировании резервных ГИП. Также необходимо учитывать влияние разброса характеристик СК в батареях НЭЭ [13-15].

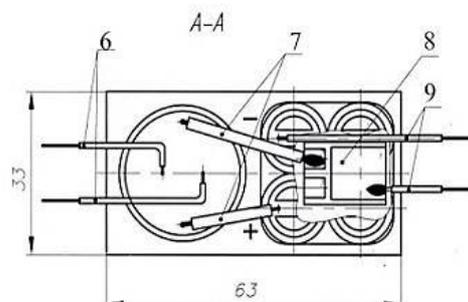
Внешний вид и схема ГИП приведены на рисунке 1, характеристики ГИП – в таблице 1, а разрядная кривая ПИТ, зарядная и разрядные кривые батарей СК с напряжением 14 В – на рисунке 2.



а)



б)



в)

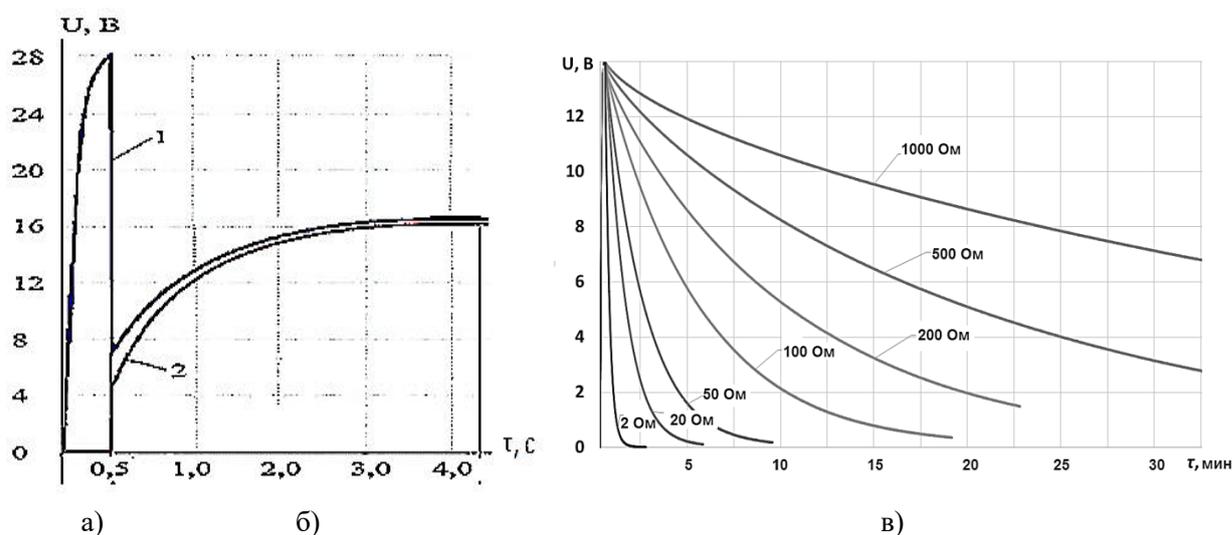
а) батарея ВГЭ без крышки; б, в) схема ГИП:

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

Рисунок 1 – Внешний вид и схема ГИП

Таблица 1 – Характеристики гибридных источников питания

Число СК в ГИП, шт.	Габаритные размеры (диаметр D и высота H без выводов)					Параметры ГИП		
	ПИТ		СК			Объём (без корпуса), см ³	U/C	Общая энергия, Дж
	D, мм	H, мм	H, мм	L, мм	B, мм			
2	25	25	33	29	16	27,6	6,4 В/ 7,5 Ф	153,6
3	25	25	33	29	29	40,0	9,6 В/ 5 Ф	230,4
4	25	35	33	29	29	44,9	12,8 В/ 3,75 Ф	307,2
5	25	35	33	42	29	57,4	16,1 В/ 3 Ф	388,8
6	25	35	33	42	29	57,4	19,4 В/ 2,5 Ф	470,4
7	25	40	33	52	29	69,4	22,6 В/ 2,14 Ф	546,5
8	25	40	33	52	29	69,4	25,8 В/ 1,87 Ф	622,4



1 – разрядная кривая ПИТ, 2 – зарядная кривая батареи СК; работа ПИТ на нагрузку 1 кОм и начало зарядки батареи СК а), время зарядки батареи СК б), разрядные кривые батарей СК с ёмкостью 3,75 Ф в)

Рисунок 2 – Разрядная кривая ПИТ, зарядная и разрядные кривые батарей СК

Технические решения, на основе которых производится проектирование, разработка и изготовление ГИП на основе ПИТ и СК, содержат значительный модернизационный потенциал для целенаправленного совершенствования их характеристик применительно к задачам широкого круга потребителей. Приоритетными направлениями системных исследований является создание ГИП с универсальным способом задействования для комплектации высокоинтеллектуальной бортовой аппаратуры современных потребителей электрической энергии.

Литература

1. Скундин А.М. Химические источники тока. 210 лет. / А.М. Скундин, Г.Я. Воронков - М.: Поколение. 2010. – 352 с.
2. Анисимов А.Н. Проблемы развития производства ХИТ в России / А.Н. Анисимов, В.В. Семенов // Материалы конференции «Проблемы и перспективы разработки и производства источников тока в России». – М.: 2006. – С. 5-7.
3. 75 лет АО «Энергия»: разработка и производство химических источников тока. - Елец: АО «Энергия», 2016. – 104 с.
4. Денискин А.Г. Резервные тепловые источники тока. Этапы развития и перспективы /А.Г. Денискин // Автономная энергетика. – 2014. - №5. – С. 46-51.
5. Лебедев С.А. Военно-технический эффект от применения модульных источников тока в военной технике / С.А. Лебедев, В.С. Антипенко // Мате-

риалы международной научно-практической конференции «Современная школа России. Вопросы модернизации». - М.: Открытый мир. 2013. – С. 37-41.

6. Малеев Р.А. Система электростартерного пуска двигателя с комбинированным источником питания / Р.А. Малеев, А.Н. Гулин, Н.М. Мычка // Известия «МГТУ «МАМИ». 2013. - Т.1. - №2 (16). – С. 142-144.

7. Патент РФ на изобретение № 2085413 МПК В 60L 11/18 (опубл. 27.07.1997).

8. Патент РФ № 2488198, МПК H01M 10/00 (опубл. 20.07.2013 г.).

9. Вагонов С.Н. Резервные источники тока на основе энергетических конденсированных систем / С.Н. Вагонов, В.В. Просянюк, И.С. Суворов и др. // Итоги науки. Избранные труды Всероссийской конференции по проблемам новых технологий. - 2015. - № 21. – М.: РАН. – С. 94-117.

10. Просянюк В.В. К вопросу о создании малогабаритных резервных гибридных источников тока для работы в экстремальных условиях / В.В. Просянюк, И.С. Суворов, С.В. Гильберт, и др.// Материалы 11-й Всероссийской научной конференции «Технологии и материалы для экстремальных условий». – М.: МЦАИ РАН. - 2016. – С. 99-103.

11. Просянюк В. В. Электрохимические системы резервных источников тока на основе энергетических конденсированных систем / В.В. Просянюк, И.С. Суворов, С.В. Гильберт, и др. // РХЖ (Журнал РХО им. Д.И. Менделеева). - 2016. - №3. – С.10-19.

12. Варёных Н.М. Малогабаритные резервные гибридные источники питания на основе пиротехнических источников тока и суперконденсаторов / Н.М. Варёных, В.В. Просянюк, И.С. Суворов, С.В. Гильберт // Материалы 6-й Всероссийской научно-технической конференции «Современные проблемы пиротехники». – Сергиев Посад: ИД «Весь Сергиев Посад». 2016. – С. 51-56.

13. Подкин Ю.Г. Проектирование преобразователей энергии импульсных пиротехнических источников тока / Ю.Г. Подкин, Т.Г. Чикуров // XI Международная научно-техническая конференция «Приборостроение в XXI веке. Интеграция науки, образования и производства». – Ижевск: ИжГТУ им. М. Т. Калашникова. 2016. – С. 123-133.

14. Порошин Э.В. Состояние и перспективы применения суперконденсаторов / Порошин Э.В., Р.Г. Дойников, Г.А. Фомин, В.А. Глушков. // Там же. – С. 140-146.

15. Щегольков А.В. Математическая модель суперконденсатора с графеновыми электродами / А.В. Щегольков, А.В. Мележик, Н.Р. Меметов и др. // Технологии и материалы для экстремальных условий. Материалы 10 Всероссийской научной конференции. – М.: МЦАИ РАН. 2015. С. 94-99.

РАЗРАБОТКА ИСТОЧНИКОВ ТОКА ПОСТОЯННОЙ ГОТОВНОСТИ НА ОСНОВЕ ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ

В.А. Степанов^{1,2}, В.А. Чернов^{1,2}, Ю.Г. Паршиков²

¹*Обнинский институт атомной энергетики – филиал ФГБОУ ВО
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»
(ИАТЭ НИЯУ МИФИ)*

Студгородок, д.1, 249040, Обнинск Калужской обл., Россия

²*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 перечне критических технологий Российской Федерации (редакция 2011 года) содержатся технологии наноустройств и микросистемной техники, получения и обработки функциональных наноматериалов, создания энергосберегающих систем. Важной составляющей малогабаритной и микросистемной техники является источник тока постоянной готовности, отвечающий предъявляемым требованиям в части КПД, массогабаритных размеров, мощности, энергетической емкости и т.п. [1,2]. Этим требованиям наиболее полно отвечает источник, основанный на прямом преобразовании ядерной энергии в электрическую. В настоящее время существуют предпосылки для создания источников тока на основе прямого преобразования ядерной энергии в электрическую нового типа с использованием энергии вторичных электронов. Существующие источники тока на основе прямого преобразования ядерной энергии обладают невысокой удельной энергией, большим объемом, у них отсутствует возможность регулирования мощности. В этой связи актуальным является создание научно-технического задела, обеспечивающего разработку прорывных технологий изготовления миниатюрных источников тока постоянной готовности нового поколения, основанных на прямом преобразовании ядерной энергии в электрическую.

Преобразователь энергии на основе МДМ-структуры.

Функционально новый источник тока состоит из трех частей: источник первичных заряженных частиц, преобразователь энергии и накопитель энергии. В качестве источника первичных заряженных частиц рассматривается безопасный источник альфа- или бета-частиц в виде

самостоятельного элемента, либо внедренный в преобразователь энергии путем интеркалирования или путем активации в нейтронном поле. Эффективными изотопами являются, например, Pu-238 и Am-241 с большим периодом полураспада и низким выходом сопутствующего гамма-излучения, развиты технологии их получения. В качестве преобразователя энергии, выполняющего эффективное преобразование энергии в каждой элементарной ячейке наноструктуры, рассматриваются: многослойная планарная структура металл-диэлектрик-металл (МДМ-структура) с характерной толщиной слоя $10\div 100$ нм; ионистор с наноструктурированными асимметричными электродами и твердым электролитом; суперконденсатор с наноструктурированными асимметричными электродами. В качестве накопителя энергии рассматривается ионистор.

Исследования показали, что термодинамическая и радиационная нестабильность МДМ-структур типа W-Al₂O₃-Al, NiCr-Al₂O₃-Al ограничивает ресурс их работы сроком 2-3 года, хотя большой период полураспада используемых изотопов как источников первичных заряженным частиц в источнике тока (например, америция-241 – 460 лет) создает предпосылки для большого срока службы источника тока. Были получены важные результаты, в том числе по конверсионной эффективности (отношение числа носителей тока к поглощенной энергии). Для дальнейших разработок предложено использовать источники тока на основе суперконденсаторов (ионисторов) [3].

Преобразователи энергии на основе ионисторов (суперконденсаторов).

К радиационно-стойким наноструктурам относятся углеродные наноструктуры с большой удельной площадью, которые используются в ионисторах и суперконденсаторах. Значительный ток в источниках может быть получен с использованием МДМ-структур с развитой поверхностью. При удельной поверхностной плотности электрического заряда от 10^8 Кл/Гр·м² и мощности поглощенной дозы делящегося изотопа от 1 Гр/с ток до 100 мкА можно получить при площади обкладок 10^3 - 10^4 м². В связи с этим исследованы ионисторы на основе нанопористого углерода с серебряными электродами и неорганическим диэлектриком Ag₄RbJ₅ с емкостью от 1 до 22 Ф и предельным напряжением от 0,63 В до 1,25 В. В ионисторах двойной электрический слой с удельной площадью до 10^3 м²/г и выше образуется на поверхности наночастиц углеродного материала в результате адсорбции ионов из раствора, диссоциации поверхностного соединения или ориентировании полярных молекул на границе фаз.

В рамках экспериментальных исследований характеристик макетов гибридных источников тока на основе ионисторов выполнено облучение

ионисторов высокоэнергетическими гамма-квантами и нейтронами. При облучении гамма-квантами отмечена стабильность зарядового состояния ионисторов. Облучение в импульсном гамма-нейтронном поле с мощностью дозы гамма- и нейтронного излучения интенсивностью $2 \cdot 10^4$ Гр/с и потоке $1 \cdot 10^{16}$ н,γ/см²с существенно повлияло на состояние ионисторов.

Показано, что изменение удельной энергии четырех исследованных ионисторов находится в диапазоне до 10^2 Дж/кг, что превышает поглощенную дозу 2 Дж/кг. Поскольку поглощенная энергия от реакторного импульса оказывается значительно меньше, изменения в ионисторах связаны с наведенной активностью. Облученные ионисторы приобрели бета-активность до 10^7 Бк вследствие активации нейтронами неорганического диэлектрика Ag_4RbJ_5 . На рисунке 1 приведен типичный спектр гамма-излучения облученного ионистора (спектрометр на основе особо-чистого германия), в котором присутствует набор линий, по которым идентифицируются тип источников излучения и их активность.

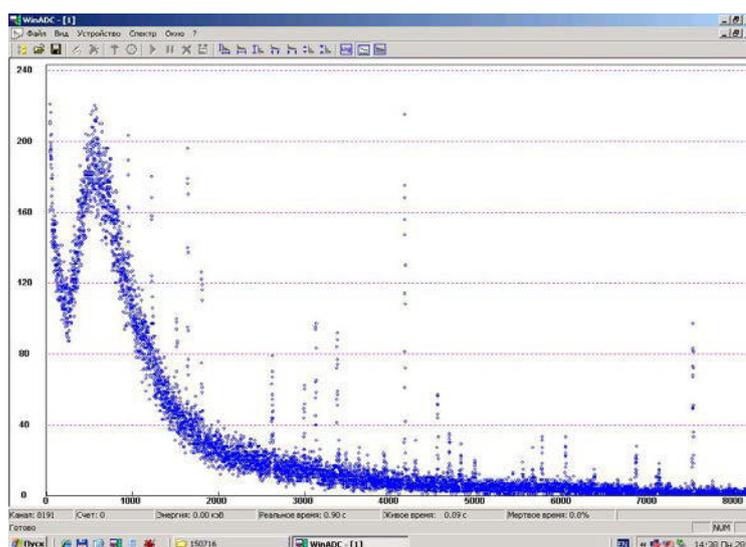


Рисунок 1 – Типичный спектр гамма-излучения облученного ионистора

В результате были получены источники тока с прямым преобразованием энергии распада радиоактивных изотопов в электрическую энергию. Расчеты показали, что мощность дозы внутреннего облучения составила 10^{-3} Гр/с, и на момент измерений поглощенная доза потока первичных β частиц составила ~ 1 кГр.

После повторного реакторного облучения спустя 50 суток выполнены измерения электрического напряжения ионисторов в течение 70 суток (рисунок 2).

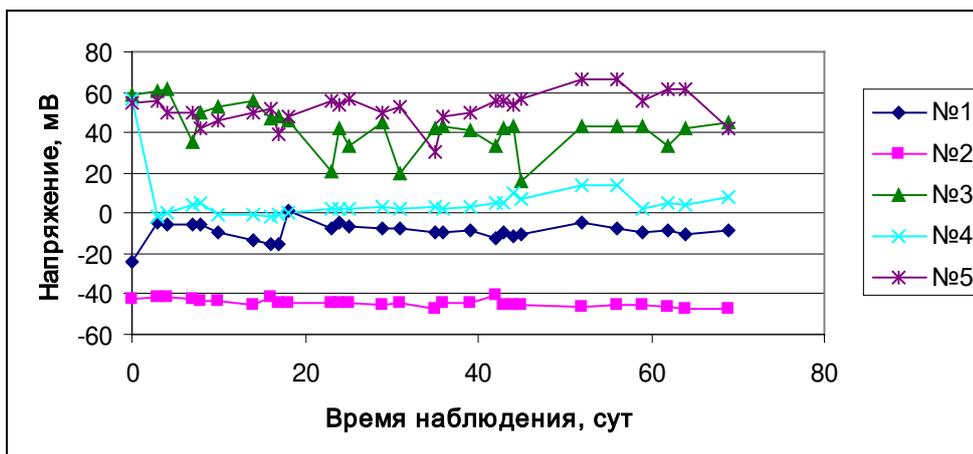


Рисунок 2 – Электрическое напряжение ионисторов после повторного реакторного облучения.

Ионисторы, не подверженные реакторному облучению, характеризуются стабильными характеристиками во времени. Остаточная активность инициирует в ионисторе процессы периодической зарядки-разрядки. Показано, что после реакторного облучения был получен источник тока со временем действия, которое определяется периодом полураспада образованных при облучении нейтронами изотопов.

Конструкция прямого преобразователя энергии элементарных частиц в электрическую на основе суперконденсатора включает в себя углеродный электрод с развитой поверхностью и радиационно-прочный диэлектрик. Электрод содержит источник первичных заряженных частиц. Эффект достигается за счет большой удельной поверхности углеродного электрода. В настоящее время начаты исследования суперконденсаторов, изготовленных ОАО «Элеконд», как преобразователей ядерной энергии в электрическую.

Таким образом, новые подходы, использованные при создании источников тока постоянной готовности на основе прямого преобразования ядерной энергии в электрическую, включают в себя: использование современных термодинамически и радиационно-стойких наноструктурированных материалов в качестве преобразователей ядерной энергии (энергии первичных заряженных альфа- и бета-частиц) в электрическую, используя эффективное преобразование энергии в каждом наноразмерном элементе структуры преобразователя; наноструктурный способ создания источника первичных заряженных частиц в преобразователе, предполагающем либо интеркалирование наноструктуры веществом – источником первичных заряженных частиц, либо активацию наноструктуры путем облучения в нейтронном поле, при котором в наноструктуре возникают изотопы – источники первичных заряженных частиц;

максимально возможное использование для получения источников тока имеющихся технологий производства ионисторов с наноструктурированными углеродными электродами.

Важность полученных результатов заключается в разработке миниатюрных высокоэнергетических источников тока постоянной готовности с высокой термодинамической и радиационной стойкостью благодаря использованию в качестве преобразователя энергии наноструктурированного углеродного электрода ионисторов. Новые источники тока имеют большой спектр практического применения: микросистемная техника и микроэлектромеханические системы; системы мониторинга, связи, навигации; объекты в удаленных и труднодоступных местах, работающие в экстремальных условиях и т.п.

Литература

1. Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Под редакцией П.П. Мальцева. М. Техносфера. 2005. – 590 с.
2. Вернер В.Д., Мальцев П.П., Резнев А.А., Сауров А.Н., Чаплыгин Ю.А. Современные тенденции развития микросистемной техники. Нано- и микросистемная техника. №8, 2008г. – С. 2-6.
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. 2015. № 3, вып.1. – С. 20-25.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАТОРЫ АО «ЭНЕРГИЯ» ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ

И.Н. Варакин¹, А.М. Михайлова², Е.А. Кильганова¹,
В.В. Самитин¹, А.Б. Степанов¹

¹АО «Энергия», пос. Электрик, д.1, 399775, Елец, Россия

²ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет
им. Ю.А. Гагарина», ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия

АО «Энергия» является одним из крупнейших в России производителей ХИТ, главным образом первичных. С 2008 года на предприятии выпускаются накопители энергии на базе электрохимических конденсаторов (ЭК) по технологии, предоставленной компанией ЗАО «ЭЛТОН».

Электрохимический конденсатор АО «Энергия» (ЭКЭ) – один из первых в мире «гибридных» или «асимметричных» конденсаторов [1]. Поляризуемый электрод ЭКЭ выполнен из активированного углеродного материала. Другой электрод, являющийся неполяризуемым (фарадеевским), в качестве активного материала содержит гидроксид никеля, электролитом служит водный раствор щелочи, применяемый в аккумуляторах. Неполяризуемый электрод выбранной конструкции не вносит заметных ограничений на характеристики устройства в целом, поскольку является наиболее мощным из всех электродов, применяемых в аккумуляторах, и обладает максимальным циклическим ресурсом. Во многом это связано с тем, что скорость твердофазной диффузии протонов, являющейся определяющей стадией процесса заряда-разряда положительного электрода, достаточно велика и слабо зависит от температуры.

Несмотря на применение водного электролита и ограничением рабочего напряжения 1,5 В, удельные характеристики ЭКЭ близки к характеристикам конденсаторов, в которых применяется органический электролит [2-4]. При этом ЭКЭ обладают рядом эксплуатационных преимуществ:

– в отличие от конденсаторов с органическим электролитом величина внутреннего сопротивления ЭКЭ в течение эксплуатации остается практически постоянной;

– опасность разбаланса конденсаторных элементов ЭКЭ по напряжению существенно ниже, поэтому системы ЭКЭ не требуют внешних

устройств выравнивания конденсаторов по напряжению (во время работы происходит самовыравнивание элементов по напряжению, обусловленное возрастанием токов утечки в конденсаторных элементах с ростом напряжения);

– водный электролит обеспечивает более высокую безопасность и устойчивость при превышении рабочего напряжения и перезаряде.

В таблице 1 представлены основные параметры модулей ЭКЭ, предназначенных для стартерного запуска ДВС в сравнении с аналогичным модулем компании Maxwell [5], которая является на западе лидером в производстве ЭК и модулем российской компании ООО МНПО «ЭКОНД» («ТЕХНОКОР») [6]. В таблице 2 сравниваются модули, предназначенные для работы в составе электропривода силовой установки электротранспорта и гибридного транспорта.

Таблица 1 – Характеристики стартерных конденсаторных модулей

Параметр	ИКЭ-9/14м (ЭКОНД)	ESM123000-31 (Maxwell)	20ЭК402 (ЭКЭ)	20ЭК501 (ЭКЭ)
Электрохимическая система	С/КОН/С	С/Et ₄ NBF ₄ +CH ₃ CN /С	NiOOH/КОН/С	
Номинальное рабочее напряжение, В	12	12	24	
Рост вн. сопротивления при эксплуатации, %	Нет данных	100	10	
Удельная запасаемая энергия, Втч/л (Втч/кг)	0,26 (0,17)	1,5 (2,1)	2,3 (1,5)	1,8 (1,3)
Удельная макс. мощность, кВт/л (кВт/кг)	1,1 (0,7)	1,3 (1,9)	1,4 (0,9)	1,6 (1,1)
Диапазон рабочих температур, °С	-50/+60	-40/+65	-50/+65	
Срок службы	-	Более 10 лет	Более 15 лет	
Система выравнивания напряжения ЭК	Оснащён	Оснащён	Не требуется	
				

Таблица 2 – Характеристики конденсаторных модулей, предназначенных для работы в составе электропривода транспорта

Параметр	ВМ0D0063-Р125 (Maxwell)	МКЭ-Г-167-87С (ЭКЭ)
Рабочее напряжение, В	125	90
Запасаемая энергия, кДж	492	676
Рост вн. сопротивления при эксплуатации, %	100	10
Удельная энергия, Втч/кг (Втч/л)	2,3 (1,4)	2,3 (2,4)
Система выравнивания напряжения ЭК	Оснащён	Не требуется
Материал корпуса	Алюминий	Пластмасса
Охлаждение	Воздушное автономное, вентилятор 24 В	
		

График на рисунке 1 иллюстрирует изменение величины внутреннего сопротивления конденсаторов Maxwell и ЭКЭ в условиях повышенной температуры (соответствует ускоренным испытаниям на срок службы).

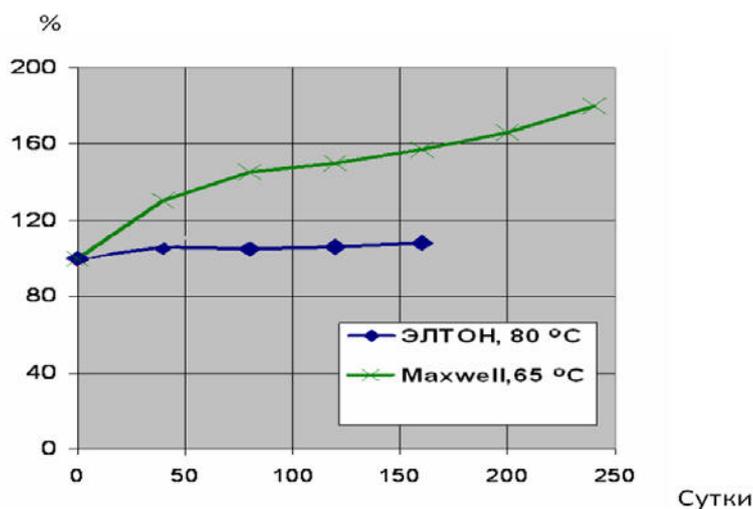


Рисунок 1 – Изменение величины внутреннего сопротивления конденсаторов Maxwell и ЭКЭ в условиях повышенной температуры

Видно, что по удельной энергии ЭКЭ примерно на порядок превосходят российский аналог и не уступают характеристикам лучших конденсаторов с органическим электролитом, безопасность ЭКЭ, ресурс и срок службы выше.

В настоящее время АО «Энергия» выполняет комплекс технологических и конструкторских работ, результатом которых станет

существенное снижение себестоимости ЭКЭ и повышение их качества.

ЭКЭ более 20 лет используются в различных областях техники в России и за рубежом. Первоначально ЭКЭ поставлялись в основном в США, где прошли обширный объем испытаний в ряде национальных лабораторий [7-11]. Модули ЭКЭ применялись на транспорте, а также для энергетических систем промышленных предприятий [9-13]. В 2009 году французской компании SAFT была предоставлена лицензия на производство и продажу ЭКЭ в странах NAFTA (в феврале 2010 года начато серийное производство конденсаторов в филиале SAFT в США (г. Вальдоста, Джорджия)). В России основные проекты с использованием ЭКЭ были осуществлены совместно с компаниями ТРОЛЗА (г. Энгельс) и ЗАО «Трансмашхолдинг»: накопители энергии в составе электропривода городского автобуса (модель Trolza-5250, «Экобус»), маневрового тепловоза ТЭМ35 с гибридными силовыми установками, троллейбуса «Тролза-52643» с электропортальным мостом и автономным ходом [14,15].

В 2016 году по результатам опытной эксплуатации на посту ЭЦ станции Елец Юго-Восточной железной дороги ОАО «РЖД» модули для стартерного пуска 20ЭК402 были рекомендованы к использованию в качестве необслуживаемого источника тока для стартерного запуска резервных ДГА на объектах ОАО «РЖД».

Наиболее крупный проект применения ЭКЭ был осуществлён на Московском метрополитене. Два стационарных накопителя (СНЭ), установленные на тяговых подстанциях, в 2013-2014 гг. прошли испытания на Филёвской линии. Один СНЭ способен рекуперировать энергию торможения электропоезда и разогнать состав при средней мощности 1,7 МВт до скорости 60 км/ч, а также обеспечить автономное движение нескольких поездов до ближайшей станции в случае отключения сетевой электроэнергии. Проект уникален по размерам применяемой конденсаторной системы, её суммарной ёмкости и энергии и не имеет аналогов в мире. Характеристики одного накопителя представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные характеристики СНЭ

Диапазон рабочих напряжений, В	990-495
Емкость, Ф	187
Запасаемая энергия в окне напряжений 990-495 В, МДж	68,7
Номинальный ток заряда, А	До 1500
Номинальный ток разряда, А	До 3000
Масса, т	18
Срок службы, лет	Более 20
Количество поездов, движение которых со скоростью 20 км/ч может обеспечить НЭ при полном отключении внешнего энергоснабжения	3-4

Военное применение.

На сравнительных испытаниях конденсаторов различных отечественных производителей в системах пуска автотракторной и бронетанковой техники, проводимых в интересах МО РФ, ЭКЭ были признаны лучшими, значительно опередив остальные по суммарному коэффициенту качества, и рекомендованы для серийного выпуска для техники МО РФ [16-18]. С 2009 года стартерные модули ЭКЭ применяются на технике, выпускаемой ЗАО «Московский прожекторный завод», для запуска ДГУ.

АО «ВПК» в рамках выполнения НИР (шифр «Крымск») разработала и испытала колесную машину с гибридной энергоустановкой на базе БТР-90 «Росток». Электропривод был оснащён НЭ из модулей ЭКЭ [19,20]. Экспериментальный образец гибридного БТР продемонстрировал новые боевые качества техники. При мощности двигателя почти в 1,5 раза меньшей, чем у прототипа запас хода при движении со скоростью 40 км/ч (скорость движения смешанных колонн) составил 940 км, что почти в полтора больше, чем у прототипа при равном объеме топливных баков. БТР может двигаться бесшумно, используя энергию НЭ, при неработающем ДВС на расстояние до 1 км, что очень важно для скрытных передвижений во время специальных операций. Применение электрической трансмиссии позволяет «Крымску» разворачиваться на сухом бетоне вокруг своей оси. Радиус разворота восьмиметрового бронетранспортера составил 3,8 м. Такой маневр не может повторить ни одна бронемашина в мире. Конденсаторный НЭ позволяет аккумулировать и мгновенно высвободить большие объемы энергии с мощностью до 500 кВт, что позволяет в перспективе устанавливать на БТР оружие, которое работает на новых физических принципах, например, лазерное или электромагнитное.

Кроме того, конденсаторные модули ЭКЭ применялись на бронетанковой технике в системах АСУНО по заказу ООО НТП «ДЭКА».

Использование ЭКЭ позволяет решить ряд задач, которые не могут быть решены с помощью традиционных источников тока. Более высокая надёжность и безопасность ЭКЭ являются решающим преимуществом при их использовании в экстремальных условиях, например, для обеспечения запуска ДВС при низких температурах; в качестве накопителя энергии (НЭ) в составе транспорта с гибридной силовой установкой и электротранспорта, где требуются высокий циклический ресурс, надёжность и безопасность; в качестве НЭ в составе электромагнитной катапульты (ЭМК) для разгона летательных аппаратов.

НЭ на основе ЭКЭ имеет следующие отличительные свойства:

- высокий ресурс и срок службы, недостижимые для известных электрохимических систем;
- быстрый заряд, не требующий сложных алгоритмов (единственное ограничение – величина конечного напряжения);
- пожаро- и взрывобезопасность как при эксплуатации, так и в штатных ситуациях: механических повреждениях, случайных перезарядках, КЗ;
- не требуют внешней системы выравнивания элементов по напряжению;
- хорошо работают в условиях экстремальных температур;
- минимальное обслуживание;
- отсутствие материалов, опасных для здоровья и окружающей среды.

Наиболее перспективные проекты применения ЭКЭ, которые имеют большую экономическую и социальную значимость, но требуют государственной поддержки по их реализации:

– бортовые накопители энергии (БНЭ) в составе электропривода метрополитена, троллейбуса, трамвая и городского автобуса, а также бронетанковой техники с гибридной силовой установкой;

– НЭ в составе электромагнитной катапульты (ЭМК) для разгона самолётов палубной авиации и гражданской авиации; для предварительного разгона космических аппаратов.

Представляется, что в перечисленных применениях альтернативы ЭКЭ просто нет. По удельным параметрам ЭКЭ сравнимы с лучшими маховиками, значительно превосходят по удельной энергии сверхпроводящие индукционные. Литий-ионные аккумуляторы по сравнению с ЭКЭ опасны в эксплуатации (особенно касается крупных систем) и уступают по сроку службы.

Наиболее близки к реализации по технической проработке бортовые НЭ для электротранспорта и гибридного автобуса, а также НЭ в составе разгонного устройства с применением ЭМК для палубной авиации.

Последний проект представляется приоритетным, поскольку, с одной стороны, имеет важное оборонное значение, с другой – его реализация позволит получить опыт для выполнения других, более сложных и крупных проектов (для гражданской авиации и космоса), среднегодовой экономической эффект которых может составить миллиарды рублей. С точки зрения социальной значимости проекта: производство изделий крупного размера с большим количеством конденсаторов обеспечит занятость значительного количества рабочих и ИТР.

В 2011 году в ОАО «Метровагонмаш» был начат проект оснащения вагонов метро бортовыми накопителями энергии (БНЭ) на основе ЭКЭ. Новый поезд при одинаковом пассажирообороте должен был экономить до 25% энергии, затрачиваемой на тягу, иметь на 26% меньшую потребляемую мощность по сравнению с традиционным поездом и автономный пробег до 2,2 км. Срок окупаемости проекта был оценен в 1,3 года, однако, к сожалению, по ряду причин он был остановлен на стадии разработки КД на опытный образец поезда.

Характеристики БНЭ представлены в таблице 4. Там же даны основные характеристики перспективных НЭ на базе ЭКЭ, которые могут быть использованы для разгонных устройств летательных аппаратов с ЭМК.

Таблица 4 – Основные характеристики БНЭ на метрополитене и перспективных НЭ

Параметр	БНЭ на поезде метрополитена	В составе ЭМК	
		Самолёт массой 40 т	Ракетноситель Протон-М
Рабочее напряжение, В	900-450	1500-750	1500-750
Максимальная мощность, МВт	6,8	281	8040
Номинальная мощность, МВт	0,8	132	3656
Запасаемая энергия, МДж	35,8	1266	36223
Объём, м ³	6,0	240	7200
Масса, т	7	240	7200
Время разряда при номинальной мощности, с	30	3	3,9
Время заряда, с	15	30-60	-
Срок службы, лет	Более 30		

Например, НЭ массой 240 т может обеспечить разгон самолёта массой 40 т до скорости отрыва 320 км/ч, а с массой 7200 т способен разогнать ракетноситель типа «Протон-М» со стартовой массой 705 т до скорости 148 м/с. Эта величина соответствует выигрышу в начальной скорости ракетносителя при старте на экваторе по сравнению со стартом с космодромов «Байконур» или «Восточный», что позволит примерно вдвое увеличить массу полезного груза, выводимого на геопереходную орбиту.

Описанные НЭ дополнительно целесообразно применять для поддержки необходимой мощности силовой энергоустановки (сглаживания пиковых нагрузок) и электроприводов различного оборудования авианосца (аэродрома) и ракетного стартового комплекса. Кроме того, в случае общего аварий-

ного отключения электроэнергии за счёт большой энергии в НЭ можно обеспечить питание жизненно важных объектов стартовых комплексов.

Предполагаем, что изделия АО «Энергия» могут быть востребованы и в других проектах, например, БНЭ в составе привода электропоездов, маневровых локомотивов и дизель-поездов ЖД, карьерных самосвалов, порталных кранов; в источниках питания мощных лазеров; в системах качественной энергии и бесперебойного питания в электроэнергетике и военных объектах и др.

Изделия нового поколения.

В АО «Энергия» ведутся поисковые работы по разработке электрохимических конденсаторов (ЭК) на основе новых электрохимических систем. Одним из направлений является создание твердотельных изделий (не содержащих жидких компонентов) [21-23].

В настоящее время наиболее известен твердотельный ЭК (ЭКТ) с твердым электролитом (ТЭЛ) на основе $RbAg_4I_5$ с проводимостью по ионам Ag^+ и освоено его промышленное производство [23]. Конструкция конденсатора предполагает наличие поляризуемого электрода на основе углерода и неполяризуемого – из металлического серебра.

Наряду с очевидными преимуществами такого ЭКТ, обусловленными его твердым состоянием (широкий диапазон температур, безопасность, устойчивость к механическим и специальным воздействиям), он имеет ряд существенных недостатков, которые сузили области его применения (только военное и специальное). Это – низкое рабочее напряжение одного элемента 0,45-0,67 В, приводящее к низким удельным параметрам по энергии и мощности по сравнению с другими ЭК, и сравнительно невысокий циклический ресурс, который обусловлен образованием дендритов серебра, приводящим к короткому замыканию конденсатора. Имеет место сильная зависимость удельной энергии и циклического ресурса от рабочего напряжения. Используемые дорогие материалы (серебро, рубидий и йод) перекрывают дорогу к широкому коммерческому применению. Выпускаются малогабаритные изделия с ёмкостью менее 100 Ф.

Новая разработка, предполагает использовать в качестве ТЭЛ материалы с проводимостью по ионам щелочных металлов. Применение такого ТЭЛ в сочетании с электродами из инертных материалов позволяет получить более высокое рабочее напряжение, чем в известных ЭК. Привлекательность ТЭЛ данного типа для создания ЭКТ стимулировала довольно широкие исследовательские работы в этом направлении в России и за рубежом еще в прошлом веке. Главной проблемой является получение большой поверхности электрода в контакте с ТЭЛ для обеспечения большой емкости двойного

электрического слоя. В этом случае нельзя использовать традиционно применяемые материалы на основе активированного углерода. Создание большой электродной поверхности требует оригинальных физико-химических методов и технологий.

На сегодня намечены пути решения проблемы. Испытаны лабораторные макеты ЭКТ небольшого размера (диаметр – 8 мм, толщина – 2-4 мм). На рисунках 2 и 3 представлены типичные зарядно-разрядные кривые макета элемента при комнатной температуре и 100 °С.

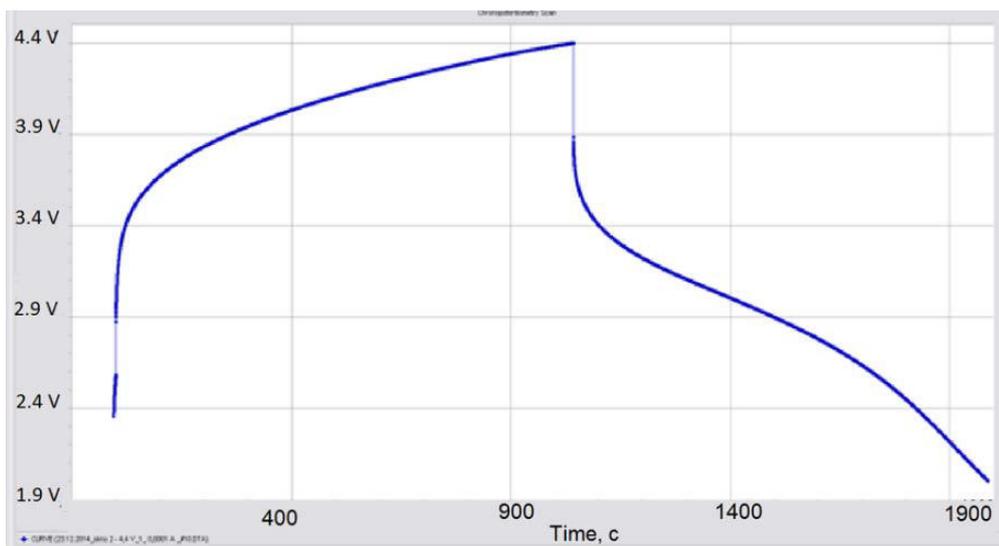


Рисунок 2 – Зарядно-разрядная кривая макета ЭКТ
($I = 0,2 \text{ mA/cm}^2$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$; цикл №1020)

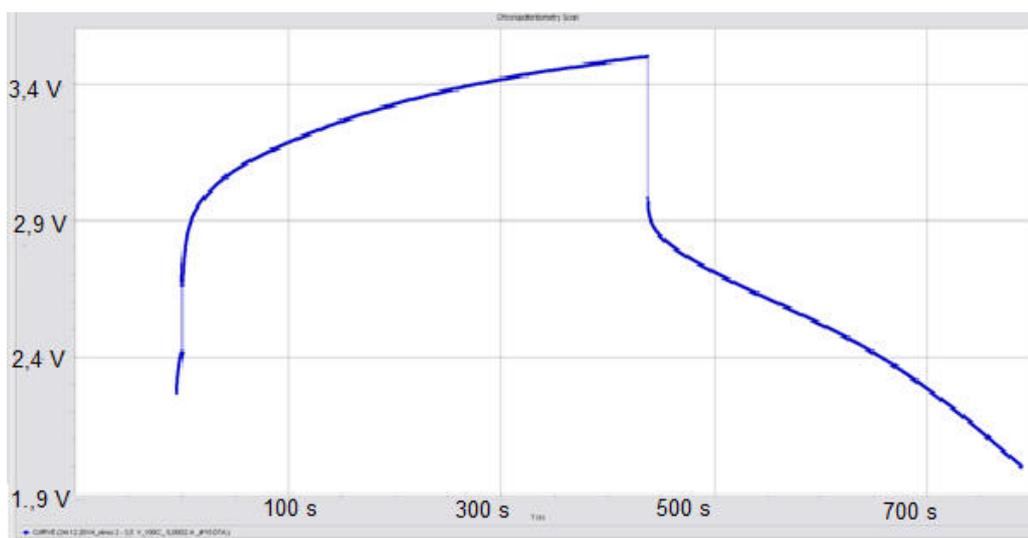


Рисунок 3 – Зарядно-разрядная кривая макета ЭКТ ($I = 0,4 \text{ mA/cm}^2$; $T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$)

Таблица 5 иллюстрирует характеристики макета нового ЭКТ в сравнении с аналогом (изделия российской компании ОАО «НИИ Гириконд» серия К58-25 [21]) при комнатной температуре.

Таблица 5 – Характеристики нового ЭКТ в сравнении с аналогом

	ЭКТ с RbAg ₄ I ₅	Макет нового ЭКТ
Рабочее напряжение элемента, В	0,6-0,45	4,0
Объём, мл	0,6-10	0,23
Масса, г	4-60	0,42
Емкость, Ф	1,3-8,2	0,1
Удельная запасаемая энергия, Втч/л (Втч/кг)	0,1-0,6 (0,02-0,1)	1,6 (0,9)
Подтверждённый ресурс (наработка), цикл.	10-100 000*	1500

*в зависимости от зарядного напряжения

Как видно из таблицы 5, удельные характеристики разрабатываемого ЭКТ превосходят характеристики аналога. В таблице 6 представлены ожидаемые (расчётные) характеристики изделий на базе нового ЭКТ при комнатной температуре в сравнении с аналогом (ОАО «НИИ Гириконд» [21]) и ЭК, выпускаемыми АО «Энергия» на основе системы Ni/C» [4].

Таблица 6 – Перспективные характеристики изделия в сравнении с аналогами

Параметр	ЭКТ с RbAg ₄ I ₅	ЭК системы Ni/C	Новый ЭКТ
Рабочее напряжение, В	0,6	1,5	4,0
Удельная запасаемая энергия, Втч/л (Втч/кг)	0,6 (0,1)	6 (3)	2-10 (1-5)
Удельная макс. мощность, кВт/л (кВт/кг)	-	6 (3)	2-10 (1-5)
Рабочая температура, °С	-60/+125	-50/+65	-100/+300
Механический удар одиночного действия, g	Десятки тысяч	Десятки тысяч	Десятки тысяч
Ресурс, циклы	10-100 000	≥1 000 000	≥1 000 000
Срок службы, лет	25	Более 20	Более 20

Предполагаемые к использованию материалы для производства разрабатываемого ЭКТ имеют низкую цену, поэтому стоимость изделия при серийном производстве должна быть не более 100 руб./кДж. Цена коммерческих ЭК с жидким электролитом значительно выше (500-1500 руб./кДж). Резервом снижения себестоимости является увеличение удельной энергии ЭКТ.

Отличительные свойства разрабатываемого конденсатора:

1. Новая электрохимическая система
2. Твёрдые электроды и электролит, отсутствие жидких компонентов
3. Более высокое рабочее напряжение элемента по сравнению с аналогом

4. Удельная энергия на уровне современных ЭК или выше
5. Более широкий интервал рабочих температур
6. Потенциально низкая цена запасаемой энергии
7. Отсутствие горючих и токсичных материалов
8. Экологическая безопасность
9. Потенциально более широкий спектр применений
10. Особенности конструкции ЭКТ позволят получить характеристики, недоступные другим ЭК.

Область применения нового ЭК – накопители энергии (НЭ) для специальной аппаратуры с повышенными требованиями к воздействию внешних факторов (на военных объектах, в космической и авиационной технике, в составе оборудования для бурения скважин и т.п.). В случае достижения характеристик как у ЭК с жидким электролитом области применения существенно расширятся. ЭК нового поколения могут вытеснить аналоги благодаря своим преимуществам твёрдого состояния.

Предполагаемая конечная цель НИР по данному инновационному продукту – разработка макета ЭКТ и определение его основных характеристик: удельные энергия и мощность, ресурс, срок службы, рабочий интервал температур и т.д. По результатам НИР должно быть принято решение о формате продолжения работ в данном направлении.

Литература

1. Патент РФ № 2058054. Варакин И.Н. Степанов А.Б. Конденсатор с двойным электрическим слоем. Приоритет 03.06.1992.
2. I.N. Varakin, A.D. Klementov, S.V. Litvinenko, A.B. Stepanov. Internal Losses and Features of Asymmetric Capacitor Operation. “The 11th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices”, December 3-5, 2001, Deerfield Beach, Florida, USA.
3. I.N. Varakin, A.D. Klementov, A.I. Smelkov, N.F. Starodubtsev, A.B. Stepanov, V.A. Karpov. Operation of nickel hydroxide/carbon capacitor at the temperature of approx. 65 °C. In Proc. of “The 12th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices”, December 9-11, (2002), Deerfield Beach, Florida. USA.
4. <http://www.oao-energiya.ru>.
5. <http://www.maxwell.com>.
6. <http://www.econd.com>.

7. T. Hund, N. Clark, W. Baca, C. Tatum, G. Nagasubramanian, D. Ingersol. Testing Ultracapacitors. //Power Source Engineering Dept. – 2002.
8. R. Wright, D. Jamison. Performance Studies of Commercial Ultracapacitors by the U.S. DOE FreedomCAR Program// The Advanced Capacitor World Summit. – 2004, Washington.
9. A.J. Palumbo, J. Major, A. Bloomfeld. Diesel/Electric Hybrid Vehicle Developments Using Ultracapacitors// The Advanced Capacitor World Summit. – 2003, Washington.
10. T. Key, T. Basso. Fast Response, Load-Matching Hybrid Fuel Cell// Quarterly Review Meeting. – 2002, Madison, WI.
11. H. Kamath, T. Geist. A 2000 V Ultracapacitor for Transmission Stability// The Advanced Capacitor World Summit. – 2004, Washington.
12. J.Burke. Ultra-Capacitors in Practical Applications: Starting Diesel Engines//The Advanced Capacitor World Summit, 2003, Washington.
13. The Most Valuable Products of 2004. Newport's Road Star, v.6, №12, 2004.
14. A.I. Varakin, I.N. Varakin ELTON's capacitor modules as components in the electric drive of a hybrid city bus // 2nd European Advanced Automotive Battery Conference. – June 6-10, 2011 – Mainz, Germany
15. ТЭМ35: на БМЗ проходят испытания первого в отечественной практике гибридного тепловоза. // Журнал для партнеров. – ЗАО «Трансмашхолдинг» – № 02.04/2013. – 14 с.
16. Отчет о научно-исследовательской работе «Исследование возможности применения новых источников энергии и генератора низкотемпературной плазмы в системах пуска двигателей (ТПД и ГТД) объектов БТВТ» (шифр «Охотовед»). – 2000 г.
17. «Экспериментальные исследования источников энергии систем пуска БТВТ в лабораторных условиях в климатической камере при температурах +50 °С, минус 20 °С, минус 30 °С и минус 45 °С». // НИЦ спецтехники и конверсии «КОНТИНЕНТ». – 2001. (По заказу МО РФ).
18. «Решение по результатам проведения Государственных испытаний опытных образцов энергоблоков с накопителями энергии и пускового устройства для системы энергоснабжения ВАТ». // 21 НИИАТ МО РФ, НАТИ, «НИЦ спецтехники и конверсии «КОНТИНЕНТ». – 2001 (по теме «Аскар»).
19. БТР на электричестве // http://www.chaso.ru/magazine/2013-10/btr_na_elektrichestve/
20. Конструкторы «ВПК» создали шасси «Крымск» с гибридной энергоустановкой для перспективного бронетранспортера // <http://rosinform.ru/>

2013/07/17/konstruktory-vpk-sozdali-shassi-krymsk-s-gibridnoy-energoustanovkoj-dlya-perspektivnogo-bronetransportera 01.

21. Сигейкин Г.И., Михайлова А.М., Ковынёва Н.Н., Михайлов Е.Д. Интеркалированные оксиды никеля в твердофазных преобразователях энергии // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2015. – № 20. – С. 110-116.

22. Михайлова А.М., Прудников Н.В., Сигейкин Г.И., Колоколова Е.В., Михайлов Е.Д., Чернов В.А. Двойнослойные конденсаторы на основе суперionных протонпроводящих полимерных нанокомпозиов // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2013. – № 4-2 (124). – С. 74-79.

23. Кузнецов В. Твердотельные ионисторы: новые серии, параметры и характеристики. // Компоненты и технологии. – 2015. – № 9. – С. 52-54.

ИНТЕРФАЗЫ В ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ P-ТИПА ОРГАНИЧЕСКОЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

В.В. Ефанова¹, Н.Н. Ковынева¹, А.М. Михайлова¹, Н.В. Архипова¹,
Т.В. Дуброва², Е.А. Леонова²

¹ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина», ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия

²ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Основными критериями выбора активных материалов для тонкопленочного твердотельного химического источника тока являются соотношение ионной и электронной составляющих проводимости, изменение этого соотношения в процессе интеркалирования щелочного металла, способность к обратимому переносу заряда при двойной инъекции. Перспективным типом катодов для тонкопленочных твердотельных ХИТ являются композиционные материалы на основе полупроводников р-типа органической и неорганической природы. Данные материалы способны образовывать на границе с литием фазы переменного состава, обладающие униполярной катионной проводимостью, то есть выполняющие функции твердого электролита.

Для большинства исследуемых неметаллических электродов обнаружен факт появления ионной составляющей проводимости в продуктах разряда (интерфазы), в связи с этим они были апробированы как катодные материалы в ХИТ.

Исследовались системы прямого контакта литий - органические полупроводники Li/катод, С, в которых, в качестве катодных материалов, предложены комплексы тиофульвалена (ТФ), тиопирилия (ТП) и фенотиазина (ФТА), включающие анионы I_n^- ($n=3; 5$); ClO_4^- ; $SnCl_6^{2-}$. При поиске электродных пар, позволяющих реализовать метод прямого контакта анода и катода, оказалось, что природа полупроводника, его кристаллическая структура и электронная подсистема определяют подвижность катионов металлов в переходном слое. Практически все перечисленные органические полупроводники р-типа могут быть использованы как катодные материалы для источника тока.

Сборку элемента как с твердым электролитом, так и «короткозамкнутых», осуществляли в боксе в сухой аргонной атмосфере.

На рисунках 1-3 представлены типичные разрядные кривые и вольтамперные характеристики элементов для твердотельных химических источников тока, в основу которых положены электрохимические системы, представленные в таблице 1.

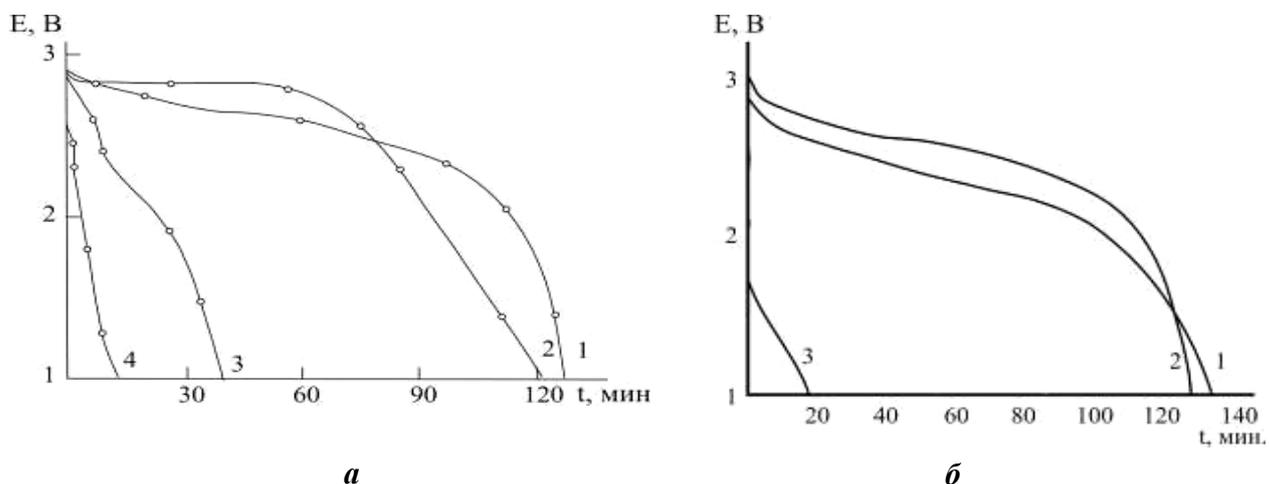


Рисунок 1 – Разрядные кривые систем при температурах T , К и токах i , mA/cm^2 :

- а.** $\text{Li}(\text{ТП}2)_2\text{SnCl}_6^{2-}$:
 1. $T=299$, $i=405 \cdot 10^{-3}$ 2. $T=299$, $i=195 \cdot 10^{-3}$
 3. $T=313$, $i=205 \cdot 10^{-3}$ 4. $T=243$, $i=220 \cdot 10^{-3}$
- б.** 1. $\text{Li}(\text{ТП}1)_2\text{SnCl}_6^{2-}$ $i=205 \cdot 10^{-3}$, $T=298$;
 2. $\text{Li}(\text{ТП}2)_2\text{SnCl}_6^{2-}$ $i=405 \cdot 10^{-3}$, $T=298$;
 3. $\text{Li}(\text{ТП}1)_2\text{SnCl}_6^{2-} + 2\% \text{LiCl}$, $i=205 \cdot 10^{-3}$, $T=298$

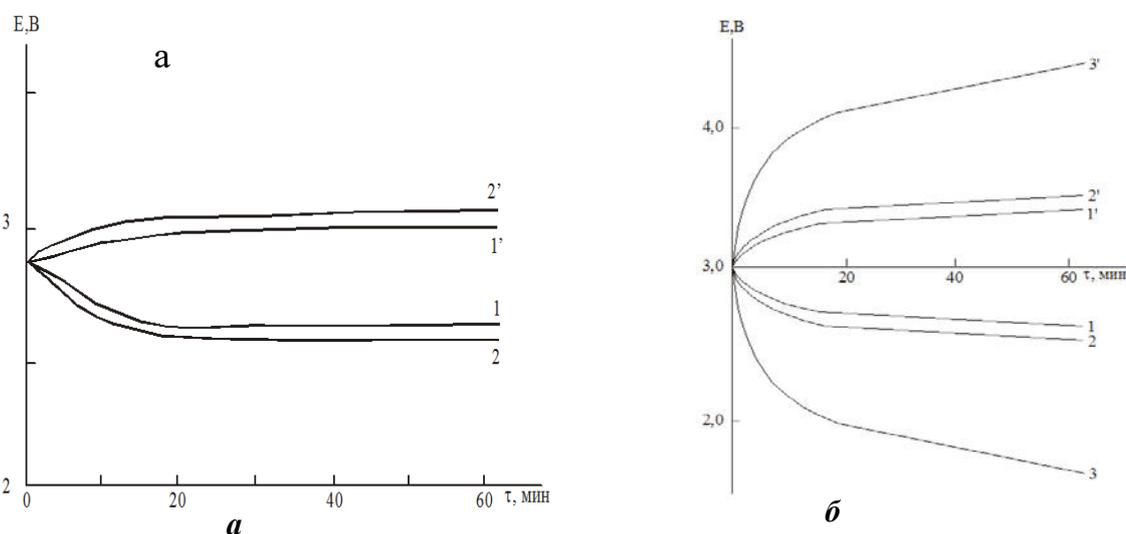


Рисунок 2 – Типичные заряд-разрядные кривые систем при 298 К и токах, mA/cm^2 :

- а.** $\text{Li}|\text{ПЗI}_3$: 1, 1' – 0,05; 2, 2' – 0,10; **б.** $\text{Li}/\text{ТПЗClO}_4$: 1, 1' – 0,05; 2, 2' – 0,10; 3, 3' – 0,5

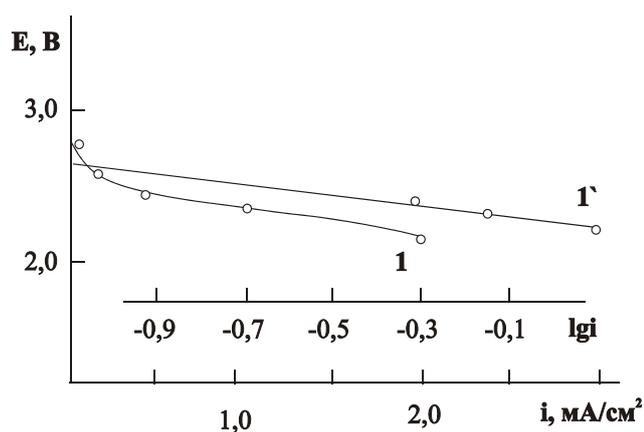


Рисунок 3 – Вольтамперная характеристика системы:
1 - Li|(ТП1)₂SnCl₆; 1' - то же – в координатах Тафеля

Таблица 1 - Электрические характеристики систем для ХИТ

Системы	ЭДС, В	$i_{к.з.},$ мА/см ²	$i_{зар.}$ мА/см ²	$i_{раз.},$ мА/см ²
1	2	3	4	5
1. Na(Hg) / β -Al ₂ O ₃ / ДМДБТТФ ₃	2,8-3,0	3,01-5,03	-	0,1
2. Na(Hg) / β -Al ₂ O ₃ / ФТАI _n (n=2; 5)	2,8-3,08	9-25	0,005	0,04
3. Na(Hg) / β -Al ₂ O ₃ / ТПЗI ₃	2,8-2,9	5-7	-	0,4
4. Li / ДМДБТТФ ₃	2,86	-	-	0,01
5. Li / ТПЗI ₃	2,80	1,02	0,05	0,1
6. Li / ТПЗClO ₄	2,80-2,90	1,02-6,35	0,1	0,25
7. Na / ТП12SnCl ₆	2,92-3,15	3,10-5,90	0,01	0,25
8. Li / ТП2SnCl ₆	3,16	6,3	0,005	1
9. Li-Al / ФТАI _n (n=3; 5) (сплав Al-70%, Li-30%)	2,40-2,75	1,01-3,50	-	0,1-0,25
10. Li-Al / ТП12SnCl ₆	2,75	3,0	0,008	0,25

Примечание. ДМДБТТФ – диметилдобензотетрафлуорвален

В диапазоне комнатных температур исследуемые системы обладают следующими выходными параметрами: ЭДС = 2,4-3,16 В; токи разряда $i_{раз.} = 4 - 250$ мкА; разрядное напряжение $U_{разр.} = 2-3$ В; емкость $Q=20-60$ мА·ч; теоретическая удельная энергия $W_{уд.}=100-2000$ Вт·ч/кг.

Также исследовались системы прямого контакта литий / сульфиды сурьмы (III, V).

Проведены испытания лабораторных образцов твердофазных источников тока с твердым литийпроводящим электролитом $Li_{0,4}Sb_5S_8$ на основе системы $Li/Li^+TЭЛ/Sb_2S_5$. Полученные заряд-разрядные кривые представлены на рис. 4. Испытаниям были подвергнуты 15 элементов.

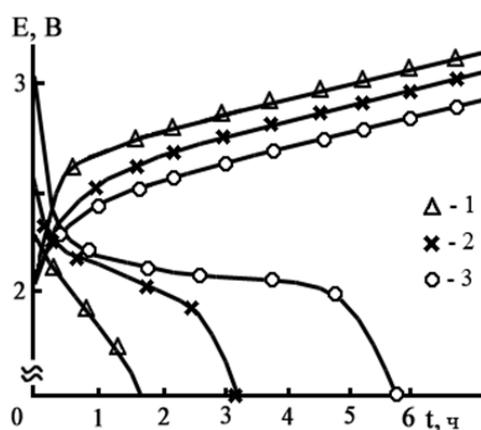


Рисунок 4 – Заряд-разрядные кривые химического источника тока $\text{Li} / \text{Li}^+ \text{ТЭЛ} / \text{Sb}_2\text{S}_5$ при различных плотностях тока (mA / cm^2):
1 – 100; 2 – 50; 3 – 10

По зарядно-разрядным кривым системы $\text{Li}/\text{Sb}_2\text{S}_5$, $\text{Li}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ и $\text{Li}/\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{S}$, можно определить фактическую емкость ХИТ и возможность работы ХИТ в стационарном режиме. По вольтамперным характеристикам были определены внутреннее сопротивление источника тока и токи короткого замыкания.

Характеристики ХИТ, рассчитанные по усредненным данным, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Электрические характеристики систем для ХИТ

Система	Параметры		
	ЭДС, В	$I_{\text{кз}}$, mA/cm^2	R , кОм
$\text{Li}/\text{Sb}_2\text{S}_5$	2,75-2,95	6-29	0,4-0,2
$\text{Li}/\text{Sb}_2\text{S}_3$	2,75-2,95	1,5-3,5	0,8-1,9
$\text{Li}/\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{S}$	2,75-3,3	3,2-6,5	0,4-0,9

Предложены конструкция и методика сборки макета пленочного твердофазного литиевого ХИТ, включающего композиционный сульфидный катод на основе пентасульфида сурьмы Sb_2S_5 , углеродного наноматериала марки «Таунит» и полиакрилонитрила (ПАН).

Конструкция макета элемента и фотография лабораторного образца показаны на рисунках 5 и 6 соответственно.

Герметизация лабораторных образцов осуществлялась универсальной высокопрочной армированной лентой ПВХ, что наряду с использованием в составе катода ПАН в качестве полимерной матрицы позволило реализовать

гибкий вариант конструкции ХИТ, который сохраняет работоспособность после неоднократного изгибания на угол 90° .

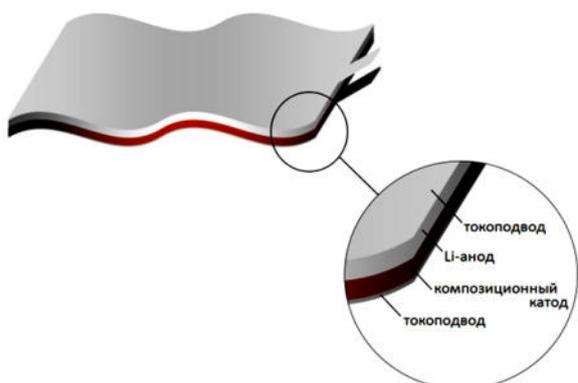


Рисунок 5 – Конструкция макетов пленочных короткозамкнутых ХИТ



Рисунок 6 – Фотография лабораторного макета твердофазного короткозамкнутого ХИТ с пленочным катодом

Изображенные на рисунке 7 типичные разрядные кривые макетов позволяют определить фактическую емкость ХИТ и показывают возможность работы устройства в стационарном режиме. Кривые имеют пологую форму и характеризуются разрядным напряжением $1,7 \div 2,4$ В. Удельная ёмкость образцов составляет $130 \div 140$ мА·ч/г (Sb_2S_5), значение удельной энергии лежит в диапазоне 85-95 Вт·ч/л.

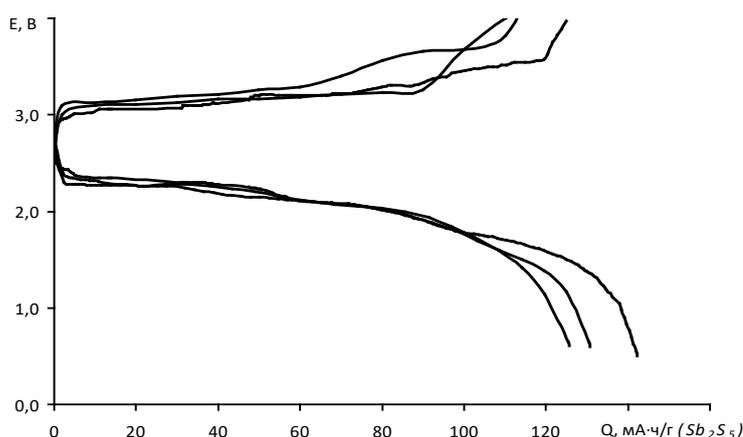


Рис. 7. Разрядные (цифры) и зарядные (цифры со штрихом) кривые макета твердофазного короткозамкнутого ХИТ при плотностях тока, mA/cm^2 :
1, 1' – 0,25; 2, 2' – 0,35; 3, 3' – 0,40 при температуре 298 К.

Организация твердофазного литиевого источника тока путем непосредственного контакта анода и катода (методом «короткого замыкания») позволяет исключить на стадии сборки ХИТ один из основных конструктивных элементов устройства – электролит, что способствует повышению удельных энергетических характеристик и уменьшению себестоимости изделия, а также существенно упрощает технологию производства ХИТ, при этом возможно получить гибкое устройство любых форм и размеров.

Из анализа соотношения работ выхода электрона из щелочного металла и полупроводника *p*-типа вытекает, что при их контакте электроны имеют более низкую работу выхода из щелочного металла и компенсируют дырки полупроводника, а атомы остаются свободными. При замыкании электрохимической ячейки на внешнее сопротивление ионы щелочного металла под действием электрического поля направляются с поверхности в объем катода, который сам инжектирует дырки и вакансии, обеспечивая миграцию и диффузию катиону щелочного металла для компенсации заряда, сохраняя при этом электронейтральность продукта реакции.

Исходя из литературных данных, интерфаза, образующаяся на границе непосредственного контакта катода и анода, представляет собой твердый раствор, т. е. эта стадия протекает на поверхности катода и является источником зародышей при протекании твердофазной топохимической реакции.

Достаточно часто возникают переходные слои – интерфазы, отличающиеся по своим электрофизическим свойствам от объема исходной неметаллической фазы. Образование таких интерфаз может контролировать кинетику анодных и катодных процессов, причем слои наиболее вероятно имеют зернистую структуру, ядра которой растут при контроле диффузией или электрохимической реакцией. При этом необходимо учитывать, как топохимический эффект, так и влияние объемного ионного заряда, генерируемого в ходе протекания электрохимического процесса, т.е. эффекта тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ).

В электрохимических системах, включающих гетеропереход щелочной металл / полупроводник *p*-типа, в результате катодного восстановления солей тиофульвалена (ТФ), тиопирилия (ТП) и фенотиазина (ФТА), включающие различные анионы (I_n^- ($n=3; 5$); ClO_4^- ; $SnCl_6^{2-}$), образуется промежуточная интерфаза, которая является определяющей в механизме переноса заряда и определяет скорость электрохимических процессов в целом. В квазистационарных условиях анодная поляризация исследуемых систем определяется собственной ионной проводимостью промежуточной

наработанной фазы и инжекционной способностью органического полупроводника

Поскольку исходные полупроводники р-типа обладают электронной составляющей проводимости и являются ионными диэлектриками, то в продуктах их катодного восстановления определялась электронная составляющая проводимости (σ_e) по вольтамперной характеристике (по методу Хебба-Вагнера), а ионная составляющая проводимости (σ_i) определялась по разности ($\sigma_o - \sigma_e$). Результаты по составляющим проводимости представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Параметры общей ($\sigma_{общ.}$) и электронной (σ_e) проводимостей продуктов электрохимических реакций короткозамкнутых систем (298 К)

Система	$\sigma_{общ.}$, См/см	σ_e , См/см
$M_xR_yI_z$ M-Li, Na; R-производные ФТА; $0,25 < x < 0,75$; $3 < y < 5$; $0,5 < z < 0,75$	$(0,7 \div 1,7) \cdot 10^{-3}$ (Li ⁺) $(1,2 \div 5,0) \cdot 10^{-4}$ (Na ⁺)	- $5 \cdot 10^{-5}$
$M_xR_yI_z$ R – производные ТФ; M - Li, Na, $1 < x < 1,5$	$(10^{-3} \div 10^{-4})$ (Na ⁺) $10^{-3} \div 2,9 \cdot 10^{-2}$ (Li ⁺)	$(5,2 \div 6,1) \cdot 10^{-4}$
M_xRI_{x+1} R – производные ТП M - Li, Na; $1 < x < 4$	$(0,7 \div 3,0) \cdot 10^{-2}$ (Li ⁺) $(10^{-3} \div 0,9 \cdot 10^{-5})$ (Na ⁺)	$10^{-4} \div 10^{-5}$

Данные исследования подтверждаются исследованиями, проводимыми с использованием методов: импеданса, циклической и инверсионной вольтамперометрии, рентгеноструктурного и элементного анализов, ИК- и УФ спектроскопии.

Главное преимущество исследуемых твердофазных электрохимических систем заключается в том, что преобразователи энергии на их основе могут быть изготовлены в едином технологическом цикле путем напыления, как автономные источники питания с микросхемами, запоминающими устройствами и т.д. По своим габаритам они удовлетворяют требованиям миниатюризации микроэлектронных приборов. Практически все исследуемые твердофазные системы циклируются в аккумуляторном режиме.

Литература

1. 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.

2. Михайлова А.М. Катодный материал на основе наноструктурного оксида серебра для литиевого источника тока с твердым полимерным электролитом / А.М. Михайлова, Зубцова Г.И. Сигейкин // Российский химический журнал РХО им. Д.И. Менделеева. 2016, - т. LX, №3.

3. Пат. на полезную модель 2007. № 64429 Российская Федерация. Химический источник тока /Архипова Н.В., Михайлова А.М., Любасовская М.Л., Кособудский И.Д. Опубл. 27.06.07.

4. Михайлова А.М., Ковынева Н.Н., Дуброва Т.В. Композиционные катоды в твердофазных электрохимических системах $\text{Li/Sb}_2\text{S}_x$ // Альтернативная энергетика и экология. 2013. № 02/2 (120). С. 117-122.

5. Сигейкин Г.И., Михайлова А.М., Ковынёва Н.Н., Еремин В.П. Низкотемпературные преобразователи и накопители энергии на основе натрийпроводящего суперионного проводника / Г.И. Сигейкин, А.М. Михайлова, Н.Н. Ковынёва, В.П. Еремин // Российский химический журнал, 2016. Т. LX. № 3. – С. 31-39.

6. Ковынева Н.Н. Тонкопленочный короткозамкнутый гибкий источник тока на основе системы сульфид сурьмы-нанографит / Н.Н. Ковынева, А.М. Михайлова, Н.В. Архипова, В.В. Ефанова // Фундаментальные проблемы ионики твердого тела: Труды 13 Междунар. Сопещения. Черногловка, 27 июня 2016. –425 с.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ КОМПОНЕНТНОЙ БАЗЫ

А.В. Саморядов^{1,3}, А.И. Екимов², Е.В. Калугина², Е.А. Леонова³

¹ООО «Терморан»,

пр. 50-летия Октября, д.21А,14218, Климовск Московской области, Россия

²ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»,

ул. Генерала Дорохова, д.14, стр.1, 119530, Москва, Россия

³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики химии и биологии при Президиуме Российской академии наук,
ул. Профсоюзная, д.65, стр.6, 117342, Москва, Россия

Повышение требований к технологичности, эксплуатационным и габаритно-массовым характеристикам разрабатываемых изделий электроники, электротехники и др. отраслей промышленности обусловили потребность в высокотехнологичных пластмассах с существенно улучшенными свойствами по сравнению с применяемыми более 50 лет прессматериалами, которые не отвечают современному технологическому уровню, а также не обеспечивают требуемый уровень эксплуатационной устойчивости, предъявляемый к перспективным изделиям.

Анализ данных патентной, научно-технической и рекламной литературы показывает, что в отечественных изделиях электроники и электротехники применение высокотехнологичных пластмасс на основе термопластов развито слабо, в то время как в странах ЕС и США взамен прессматериалов широко применяются полимерные материалы на основе высокотермостойких термопластов, таких как полифениленсульфиды, полиэфирэфиркетоны и полиэфиримиды [1-2]. Доступность сырья, простота синтеза и относительно низкая стоимость, предопределили бурное развитие материалов на основе полифениленсульфида (ПФС): к настоящему времени производство композиционных материалов на основе ПФС осуществляется более, чем 30 компаниями, а их марочный ассортимент исчисляется сотнями наименований [2-5].

Для изделий электронного и электротехнического назначения, имеющих свою специфику применения, разработаны и выпускаются специальные марки ПФС, в частности, высоконаполненные (стекловолокно + минеральный наполнитель) композиции ПФС с малой величиной усадки, повышенной жесткостью и пониженным короблением, например, Фортрон

марок 6165T6, 6160B4, 6165A4 (фирмы Celanese, Тикона, Германия), PPS FZ-6600, PPS FZ-3600 (DIC, Япония) и др., а также композиции с повышенной трекинговой стойкостью, например, Фортрон марки 4865L4 (Тикона) [3-4].

В связи с ужесточением требований по чистоте применяемых в микроэлектронике материалов и компонентов, исследования по ПФС композициям в последние годы связаны с разработкой марок с низким содержанием ионных примесей, в частности хлора, о чем свидетельствует многочисленная патентная информация, например [6-9]. Достижение результата обеспечивается за счет повышения чистоты исходного ПФС и поиска добавок, способных химически связывать хлор в композициях ПФС. Примером успешного решения по данному направлению работ является стеклонаполненный полифениленсульфид марки Fortron 1140LC6 компании Тикона, содержание хлора в котором составляет менее 900 ppm (аббревиатура Parts per million - частей на миллион) [10], что даже ниже существующих промышленных стандартов

В последние годы в России ведущими институтами, такими как ФГУП «ВИАМ», АО «ЦНИИСМ», АО «Институт пластмасс им. Г.С.Петрова» и предприятиями, производящими изделия электроники и электротехники, проявлен большой практический интерес к применению композиционных материалов на основе ПФС, а ФГУП «ЦНИИ КМ «ПРОМЕТЕЙ» разработал и применяет антифрикционный термостойкий материал УПФС на основе полифениленсульфида марки Fortron и углеродной ткани [11-12].

В ранее представленных работах были приведены результаты исследований по разработке термостабилизированного модифицированного ПФС с улучшенными технологическими свойствами, эластичностью и повышенной ударопрочностью [13-14] и высокопрочной стеклонаполненной композиции ПФС, предназначенной для замены прессматериалов типа АГ-4В и ДСВ [15]. В данном докладе представлены результаты исследований стеклонаполненных материалов на основе ПФС для изделий электронной компонентной базы.

Для проведения исследований использовали порошкообразный полифениленсульфид линейного и сетчатого строения 6 марок, характеристика которых приведена в таблице 1. Показатель текучести расплава (ПТР) определен по ГОСТ 11645 при 320 °С и нагрузке 5 кГ; содержание хлора установлено «классическим» методом элементного анализа; температура плавления - методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Характеристики и марки использованных стекловолокон, термостабилизаторов и др. добавок приведены в работе [15].

Таблица 1 – Характеристика исходных полифениленсульфидов

№ п/п	Марка ПФС	Показатель свойства ПФС		
		ПТР, г/10 мин.	Содержание хлора, ppm	Температура плавления, °С
1	1230С	160	1600	285
2	1330С	250	1750	284
3	Torelina M2588	300	2280	284
4	Fortron 0205B4	420	2860	281
5	Fortron 0214B1	270	1800	283
6	ПФС (опытный)	670	4160	279

С использованием рубленного стекловолокна и термостабилизирующей смеси, включающей стерически затрудненный фенол или аминофенол и стерически затрудненный фосфит [15], были получены стеклонаполненные композиции ПФС имеющие высокие прочностные и электроизоляционные свойства (таблица 2). Исследование технологических и физико-механических характеристик ПФС композиций, изготовленных из вышеприведенных исходных компонентов показало, что лучший комплекс прочностных свойств реализуется на ПФС марок 1330С и Torelina M2588. Также следует отметить, что при изготовлении композиционного материала хорошая дозируемость (сыпучесть) порошка ПФС отмечена на выбранных марках. Худшие результаты получены на опытном ПФС.

Таблица 2 – Свойства композиций на разных исходных ПФС

Наименование показателя	Марка исходного ПФС					
	1230С	1330С	Torelina M2588	Fortron 0205B4	Fortron 0214B1	ПФС (опыт- ный)
Модуль упругости при растяжении, МПа	14100	14520	14510	13900	13700	11540
Прочность при разрыве, МПа	173	185	180	175	170	135
Модуль упругости при изгибе, МПа	12140	12380	12600	11300	10860	9590
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	234	242	241	244	232	195
Ударная вязкость по Шарпи б/н, кДж/м ²	43	45	45	47	41	35
Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	> 265	> 265	> 265	> 265	> 265	242
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом.см	3,10 ¹⁵	1,10 ¹⁵	3,10 ¹⁵	3,10 ¹⁵	4,10 ¹⁵	3,10 ¹⁵
Электрическая прочность, кВ/мм	29	26	28	30	30	25

Исходя из требований достижения высоких прочностных характеристик при низком содержании ионов хлора в композиционном материале на основе полифениленульфида было исследовано отдельное и совместное влияние эпоксидной смолы ЭД-20 (модификатор прочности) и антикоррозионной добавки (гидротальцит - ГТ), хорошо проявивший себя в качестве поглотителя хлора в поливинилхлоридных композициях [16]. Как видно из приведенных в таблице 3 данных, введение указанных добавок в небольших количествах (до 1,0 мас.%) практически не сказывается на общем уровне технологических, физико-механических и эксплуатационных свойств стеклонаполненного ПФС.

Таблица 3 – Свойства стеклонаполненных композиций ПФС

Наименование показателя	Наименование и содержание (%) добавки			
	ЭД-20 (0,75)	ГТ (1,0)	ЭС (0,75). ГТ (1,0)	ЭС (1,0). ГТ (1,0)
Модуль упругости при растяжении, МПа	14640	14500	14270	14600
Прочность при разрыве, МПа	191	189	188	190
Модуль упругости при изгибе, МПа	12180	12660	12200	12430
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	248	249	241	246
Ударная вязкость по Шарпи б/н, кДж/м ²	57	54	55	55
Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	> 265	> 265	> 265	> 265
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом.см	3×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶	2×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶
Электрическая прочность, кВ/мм	28	25	26	27

Гидротальцит представляет собой комплексное металлоорганическое гидроксисодержащее соединение, способное вступать в анион-обменные реакции, приводящие к связыванию хлора по схеме, приведенной в работе [16]. Количественное определение показателей этого процесса оказалось не простым. Дело в том, что для определения содержания хлора в полимерах используют, в основном, хроматографические методы анализа продуктов пиролиза, которые дают представление о суммарном количестве хлора, но не дают понимания в каком виде был тот самый хлор в полимере - в свободном или связанном.

ИК-спектроскопия также оказалась малоинформативной: полоса поглощения, отвечающая за валентные колебания С-Сl-связи в ароматических соединениях, находится в интервале 1100-1020 см⁻¹, а для

дизамещенных в пара-положении галогенбензолов приведен даже более узкий интервал 1095-1090 см⁻¹ [17]. В спектре ПФС интенсивная полоса поглощения при 1090 см⁻¹ относится к плоскостным колебаниям С-Н –связей в пара-замещенном бензоле [18] и полоса С-Cl на нее накладываться. Поэтому наличие хлорсодержащих концевых групп методом ИК-спектроскопии в ПФС определить не представляется возможным.

Достаточно информативным оказался прямой метод определения количества хлора путем потенциометрического титрования азотнокислым серебром экстракта, полученного кипячением (при 110 °С) в течение 96 часов образцов ПФС композиций раствором, содержащим N,N-диметилформамид и γ -бутиролактон (соотношение 30-60 к 40-70, соответственно). В экстракте образцов стеклонаполненного ПФС, содержащих 1,0 мас.% гидротальцита хлор не был обнаружен. Исходя из полученных результатов можно заключить, что введение 0,5 мас.% гидротальцита эффективно снижает (связывает) содержание хлора в композиции ПФС.

Исследование влияния технологических смазок показало, что их введение в небольших количествах (до 1 мас.%) не ухудшает комплекс свойств стеклонаполненных ПФС композиций, а улучшает процесс совмещения компонентов и обеспечивает хорошее качество поверхности отливок и более легкий съём деталей с прессформы.

В результате проведенных исследований был оптимизирован компонентный состав и наработаны лабораторные образцы стеклонаполненных полифениленсульфидов с гидротальцитом, которые, как видно из приведенных в таблице 4 данных, имеют высокий исходный уровень прочностных и электроизоляционных свойств.

Таблица 4 – Свойства стеклонаполненных композиций ПФС

№ п/п	Наименование показателя	Номер лабораторного образца			
		1	2	3	4
1	Массовая доля наполнителя, %	39,3	39,1	40,0	41,0
2	Модуль упругости при растяжении, МПа	14500	14270	16561	15640
3	Прочность при разрыве, МПа	181,0	188,0	196,0	196,0
4	Модуль упругости при изгибе, МПа	12230	12200	12900	12540
5	Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	255	248	277	289
6	Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (23 °С), кДж/м ²	57,0	53,2	51	62,0
7	Температура изгиба под нагрузкой 1,8 МПа, °С	267	269	270	269
8	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом.см	2,10 ¹⁵	2,10 ¹⁵	10 ¹⁵	6,10 ¹⁵
9	Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	3.10 ¹⁶	7.10 ¹⁵	10 ¹⁶	8.10 ¹⁶
10	Электрическая прочность, кВ/мм	25	25	34	34

№ п/п	Наименование показателя	Номер лабораторного образца			
		1	2	3	4
11	Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 Гц	0,0025	0,0024	0,0022	0,0026
12	Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 Гц	3,8	3,7	4,0	4,0
13	Стойкость к воздействию нагретой проволоки, °С	960	960	960	960
14	Термостабильность расплава, 320 °С, 5 кгс, мин.	>20	>20	>20	>20
15	Влагопоглощение, %	0,03	0,03	0,02	0,02

Исследования свойств полученных материалов в широком интервале температур показало (таблица 5), что в области низких температур возрастает жесткость и прочность материала, а с повышением температуры испытаний-повышается эластичность.

Таблица 5 – Свойства стеклонаполненного ПФС при разных температурах

Температура испытаний, °С	Модуль упругости при растяжении, МПа	Напряжение при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
минус 60*	18633	208	2,23
минус 30*	17109	212	3,19
0*	15851	192	3,08
23	15101	185	3,18
50	14680	167	2,82
100	10480	119	2,94
150	5816	70,1	3,62
200	5174	58,2	3,20

*- разрушение образцов в зоне зажима

Полученные стеклонаполненные композиции ПФС в широком температурном диапазоне имеют достаточно низкий и стабильный показатель коэффициента линейного термического расширения (КЛТР), что должно обеспечить получение прочных и герметичных армированных металлической арматурой конструкций из данного материала. Перегиб на кривой (рисунок 1) наблюдается в температурной области стеклования ПФС.

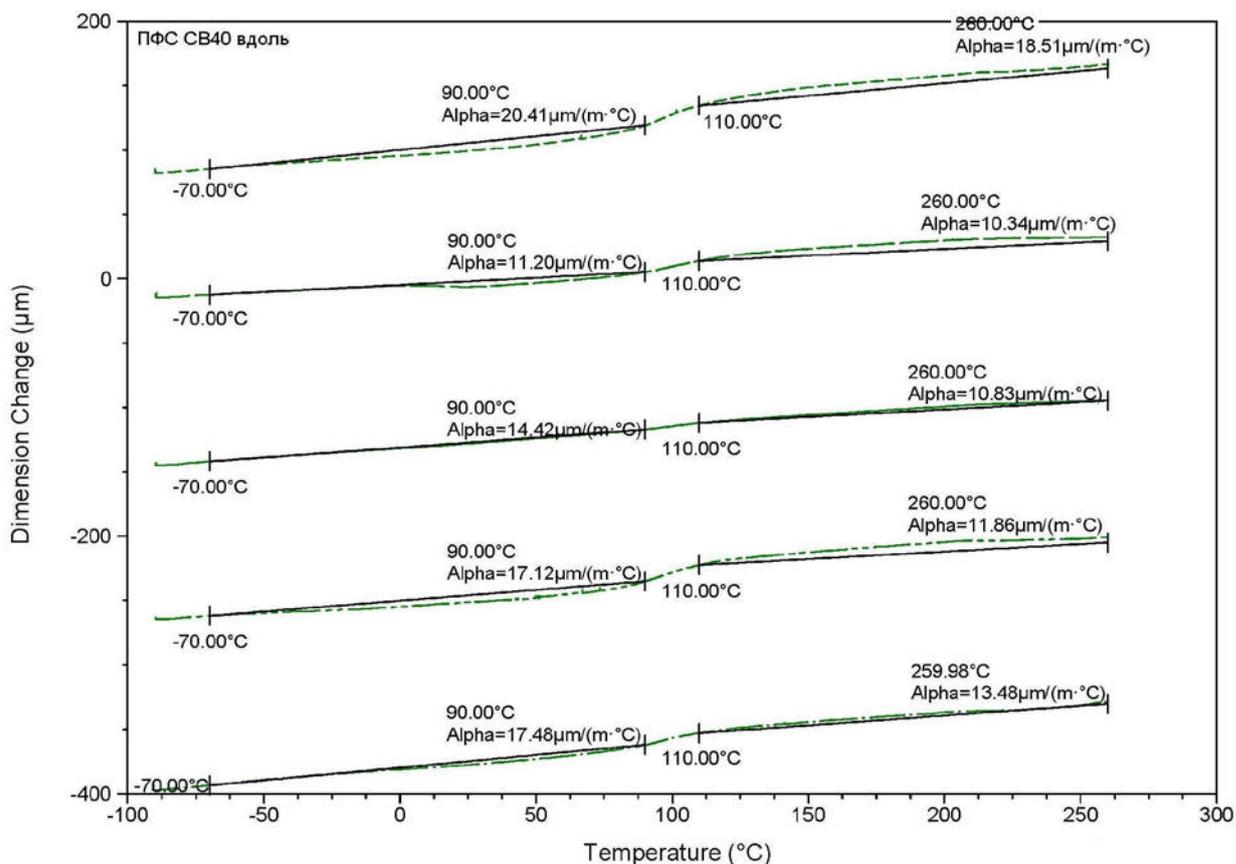


Рисунок 1 – Зависимость КЛТР стеклонаполненного ПФС от температуры

Разработанный материал имеет высокую устойчивость к термическому старению. Как видно из данных таблицы 6, с повышением температуры имеет место повышение модуля упругости (жесткости) материала, а снижение прочности при разрыве и изгибе не превышает 25%. Примечательно, что как падение прочностных характеристик, так и повышение жесткости материала стремится к некоторому равновесному (предельному) значению, не зависящему как от температуры, так и продолжительности испытаний, что свидетельствует о преимущественном протекании в материале процессов физического старения, вызванных изменением кристаллической составляющей ПФС [13]. В пользу этого косвенно свидетельствует сохранение показателей электроизоляционных свойств практически на исходном уровне (таблица 6).

Представленные результаты исследований могут быть полезны широкому кругу специалистов, а полученный полимерный композиционный материал на основе полифениленсульфида с низким содержанием хлора, без сомнений, представляет практический интерес для изготовления широкой номенклатуры деталей изделий электронного и электротехнического назначения, предназначенных для экстремальных условий эксплуатации.

Таблица 6 – Показатели свойств стеклонаполненного полифениленсульфида в процессе изотермического старения

Наименование показателя	Температура испытаний, °С	Значение показателя в процессе старения, час					
		0	48	120	288	720	
Прочность при разрыве, МПа	220	185	194	184	174	142	
	240		181	155	150	138	
	260		167	153	147	125	
Модуль упругости при разрыве, МПа	220	16407	16990	16780	17180	17100	
	240		17200	17190	17300	17225	
	260		17280	17470	17500	17550	
Изгибающее напряжение при максимальной нагрузке, МПа	220	271	267	266	245	213	
	240		258	233	225	200	
	260		238	231	219	196	
Модуль упругости при изгибе, МПа	220	12930	13520	13510	13555	13760	
	240		13780	13580	13910	13860	
	260		13870	13850	13934	14170	
Ударная вязкость по Шарпи образца без надреза (в ребро), кДж/м ²	220	50	42	40	32	25	
	240		34	31	31	24	
	260		33	30	29	24	
Тангенс угла диэлектрических потерь, при частоте 1МГц	220	0,0025	0,0025	0,0022	0,0027	0,0030	
	260		0,0025	0,0023	0,0027	0,0030	
Диэлектрическая проницаемость	220	4,1	4,0	4,0	4,0	4,1	
	260		4,0	4,0	4,1	4,1	
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·м	220	3×10 ¹⁴	6×10 ¹⁴	2×10 ¹⁴	6×10 ¹³	4×10 ¹³	
	260		3×10 ¹⁴	3×10 ¹⁴	9×10 ¹³	2×10 ¹⁴	
Удельное поверхностное электрическое сопротивление, Ом	220	8×10 ¹⁶	8×10 ¹⁶	8×10 ¹⁶	1×10 ¹⁶	8×10 ¹⁴	
	260		1×10 ¹⁶	8×10 ¹⁵	6×10 ¹⁵	1×10 ¹⁶	

Литература

1. Иванов И. П., Моисеев С. А., Петров О. А., Паршиков Ю. Г., Саморядов А. В., Сигейкин Г. И., Приказчиков А. В. Из опыта применения конструкционных термопластов в изделиях электротехники // Электроника и электрооборудование транспорта. - 2015. - № 5-6. – С. 38-42.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб. : Профессия. - 2006. – 624 с.
3. Барвинский И.А., Барвинская И.Е. Справочник по литьевым термопластичным материалам / Сайт: www.barvinsky.ru
4. База полимеров Пластинфо / Сайт: www.plastinfo.ru
5. 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
6. Патент US 8921513, кл. C08J3/20, C08L81/04, C08G75/14 (НКП 528/481). Low halogen content disulfide washed polyarylene sulfide // Ticona LLC (US). - Заявка US13/621862, заявл. 18.09.2012, опубл. 30.12.2014.
7. Патент US 9365718, кл. C08L81/04, B32B15/08 (НКП 524/609, 525/537). Low chlorine fiber filled melt processed polyarylene sulfide composition // Ticona LLC (US). - Заявка US13/621864, заявл. 18.09.2012, опубл. 14.06.2016.
8. Патент EP 3097137, кл. C08G75/00, C08G75/14, C08L81/04. Sulfur-based polymers // Constres & Tech GMBH (DE). - Заявка EP20140151740, заявл. 20.01.2014, опубл. 30.11.2016.
9. Патент EP 3112423, кл. C08L69/00, C08L81/02. Resin composition // Teijin Ltd. (JP). - Заявка JP20140032957, заявл. 24.02.2014, опубл. 04.01.2017.
10. Ticona выводит на рынок новую марку полифениленсульфида / Сайт: plastinfo.ru Информация > Новости > 6676_28.01.2009.
11. 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.
12. 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.
13. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Саморядов А.В., Приказчиков А.В., Калугина Е.В. Модификация полифениленсульфида с помощью добавок // Конструкции из композиционных материалов. – 2016. - № 3. – С. 51-57.

14. Калугина Е.В., Битт В.В., Горшкова Ю. С., Ермилова А.И. Влияние функционализированного эластомера на свойства полифениленсульфида // «XLII Международная молодёжная научная конференция Гагаринские чтения-2016. Москва. 12-15 апреля 2016 г.». М. - 2016. - Т. 3. – С. 443-444.
15. Саморядов А.В., Екимов А.И., Калугина Е.В., Битт В.В. Приказчиков 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.
16. Halogen Scavenger. Техническая информация фирмы Kyowa Chemical Industry Co., Ltd. - 2002. – 6 p.
17. Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. - М.: Физматлит, 2001. – 656 с.
18. Guizhong Zhang, Qingyue Wong, Xiaoyan Yu. FTIR-PAS investigation on polyphenylene sulfide Spectrochimica Acta. - 1991. - V. 47A. - N 6. – P. 737-741.

МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАРБОНАТА

Т.И. Андреева, В.В. Америк, Т.Н. Вахтинская,
С.А. Радзинский, И. В. Золкина

*АО «Институт пластмасс»,
Перовский проезд, д.35, 111024, Москва, Россия*

Разработка полимерных материалов на основе ПК, как одного из наиболее перспективных термопластов конструкционного назначения, мировые объемы производства и потребления которого постоянно растут (7% в год) и к 2020 году объем потребления достигнет 6 млн. т, является приоритетным и актуальным направлением.

Создание в России (ПАО «Казаньоргсинтез» г. Казань, Татарстан) отечественного производства поликарбоната базовых марок мощностью 65 тыс. тонн в год и введение санкций предопределило развитие сегмента отечественного рынка конструкционных материалов на его основе.

Анализ данных структуры рынка потребления ПК показал, что наиболее перспективными направлениями его дальнейшего развития в России следует считать: производство ударопрочных, абразиво- и атмосферостойких, химстойких, стойких к растрескиванию листов различных форм и конструкций; получение изделий для транспортного машиностроения, в том числе из листов, а также изделий для светодиодной техники. Цель работы - разработка рецептурно-технологических решений по созданию гетерогенных гетерофазных многофункциональных полимерных композиционных материалов на основе ПК с высокой ударостойкостью, атмосферостойкостью, с особым поведением при горении, абразиво-стойкостью и светотехническими характеристиками путем направленного регулирования многоуровневой структурной организации дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ДНПКМ) с комплексом технологических и эксплуатационных свойств, обеспечивающих получение инновационной продукции.

В результате выполнения комплекса теоретических, фундаментальных и прикладных исследований развиты основные принципы создания ударопрочных пластиков на основе смесей ПК с полиолефинами, АБС и ПАТФ. Проведены системные исследования по организации структуры границы раздела фаз и ее влиянию на ударные характеристики дисперсных систем и предложены механизмы упрочнения дисперсных систем при

воздействии ударных нагрузок. Установлено, что растворение дисперсной фазы ПАТФ в матрице ПК приводит к снижению ударной прочности, а ограниченно совместимые сополимеры АБС разного состава формируют диффузионно - размытую границу раздела фаз с выделением микро-эмульсионного слоя, что обеспечивает высокую ударную вязкость (до 50 кДж/м²). Термодинамически несовместимые полимеры-модификаторы (полиолефины и их сополимеры) улучшают перерабатываемость и повышают ударную вязкость ПК-композиций ~ в 2 раза, которая сохраняется и при низких температурах (до -40°С), в результате формирования слабой границы раздела фаз и ее разрушения (отслаивание фазы ПЭ от ПК с образованием пор) при воздействии ударных нагрузок (кавитационный механизм разрушения). Показано, что слабое взаимодействие на границе раздела фаз в смеси ПК + Полиэтилены приводит к расслоению компонентов в условиях больших скоростей и напряжений сдвига, реализуемых при литье тонкостенных и крупногабаритных изделий, а также существенному ограничению применения таких композиций.

Исследованы химические реакции в смесях ПК + АБС и ПК + ПАТФ и на границе раздела фаз, протекающие в условиях получения материалов и их переработки в изделия, а также их влияние на комплекс физико-механических характеристик и ударную прочность, в том числе, в присутствии стабилизаторов различных классов. Показано, что процессы термодеструкции в смесях ПК + АБС удается полностью подавить при введении 0,5-0,75 масс. % дифосфитов на основе пентаэритрита и пространственно-затрудненных фенолов и обеспечить термостабильность в процессе их получения и переработки, а также эксплуатации при повышенных температурах. При этом удается увеличить значение ударной вязкости на 30% по сравнению с нестабилизированными системами. Установлено, что в полиэфирных смесях ПК + ПАТФ при высоких температурах переработки протекают химические реакции межцепного обмена, которые приводят к синтезу на границе раздела фаз сополимеров, их диффузии в матрицу ПК и снижению ударной прочности, деформации и теплостойкости смесей. Предложены высокоэффективные химические соединения класса алкиларилдифосфитов для систем ПК + ПАТФ, которые блокируют образование сополимеров и обеспечивают стабильность гетерогенной гетерофазной структуры, что приводит к повышению ударной прочности, химической стойкости, стойкости к растрескиванию.

Изучено влияние термо- и светостабилизаторов различной химической природы и их композиций на изменение оптических (коэффициент светопропускания, индекс желтизны) и прочностных характеристик

оптически прозрачного поликарбоната под комплексным воздействием температуры, влаги и УФ-облучения. Разработаны рецептуры и технология производства атмосферостойкой оптически прозрачной марки поликарбоната для производства листов и технология изготовления атмосферостойких оптически прозрачных поликарбонатных листов толщиной от 3 до 15 мм без оптического искажения.

Изучено влияние антипиренов, антидриппинговой добавки, молекулярной массы ПК на комплекс оптических, физико-механических, теплофизических свойств, кислородный индекс (КИ) и категорию горючести. Разработан рецептурный состав, обеспечивающий повышение КИ с 28% (ПК) до 40% при максимальном сохранении высоких оптических и физико-механических свойств.

Изучены закономерности формирования, структурообразования и адгезии кремнийорганических защитных покрытий различной химической природы к поверхности ПК. Показано, что использование промежуточного подслоя праймера (ПММА) позволяет достичь требуемых значений адгезии (0 баллов) и получить оптически прозрачные изделия с защитным абразивостойким покрытием ПК+ПММА+ТСП с высокой абразивостойкостью и твердостью по карандашу 4Н (на 8 ступеней выше, чем у ПК). Впервые на основании проведенных комплексных исследований предложен термоотверждающийся кремнийорганический полимер с новым молекулярным дизайном для абразивостойких защитных оптически прозрачных покрытий ПК, который обладает высокой адгезией (0 баллов), абразивостойкостью (4Н) и наносится из раствора непосредственно на поверхность ПК, без использования праймера.

Исследованы закономерности процесса формирования термоотверждающихся силоксановых защитных покрытий из растворов на поверхности ПК, ПММА и системе ПК+ПММА. Установлено влияние термо-динамической совместимости растворителей и их соотношения в смеси на формирование подслоя праймера из ПММА на поверхности ПК со стабильными оптическими свойствами. Оптимизированы параметры десорбции растворителей и отверждения силоксановых композиций, предложен ступенчатый режим сушки, отверждения и номограмма для определения толщины подслоя праймера на ПК от концентрации и вязкости раствора ПММА. Разработана технология получения литевых и экструзионных абразивостойких оптически прозрачных изделий из ПК с защитным абразивостойким силоксановым покрытием нового поколения или с подслоем праймера из ПММА с покрытием. Методами нано-индентирования и зондовой микроскопии получены данные о физико-механических характеристиках поверхности ПК, ПММА и ПК с

кремнейорганическими защитными покрытиями. Установлен механизм повышения абразивостойкости, заключающийся в залечивании дефектов поверхности в результате упругого восстановления защитного покрытия ($K_{уп}=99\%$), а также более низкой шероховатости поверхности силиоксанового покрытия ($R_a=0,4$ нм).

Проведен комплекс системных исследований по структурообразованию и формированию гетерогенных и гетерофазных структур дисперсно-наполненных ПКМ на основе оптически прозрачного ПК для создания новых функциональных полимерных светопреобразующих и светорассеивающих материалов и светотехнических изделий нового поколения. Определены составы композиций на основе ПК, обобщенные параметры структуры и установлена их связь с комплексом технологических и свето-преобразующих, светорассеивающих и светотехнических характеристик. Показано, что оптимальными светопреобразующими характеристиками обладают разбавленные люминесцентные ПК - композиции ($\Theta > 0,90$ об.д.). Установлен эффект полного поглощения пика эмиссионного спектра СИД в спектре люминесцентной ПК - композиции при концентрации люминофора-наполнителя $\sim 7,0$ масс. %. Введение рассеивающих добавок (окисленный ПЭ воск) позволили существенно повысить эффективность люминофора марки ФЛЖ-7-570 в ПК и при содержании 2,2 масс. % люминофора, 0,3 масс. % ПЭ воска и специальных добавок полностью подавить излучение СИД, что позволило улучшить оптические характеристики материала и существенно повысить комфортность преобразованного света, воспринимаемого человеком.

Исследовано совместное действие светопреобразующего наполнителя-люминофора и светорассеивающих добавок в ПК-композициях. Установлено, что введение светорассеивающей органической добавки (окисленный ПЭ воск) приводит к повышению эффективности действия активного наполнителя-люминофора и снижению его концентрации в $\sim 2,5$ раза. Показано, что светорассеивающий эффект композиции ПК + люминофор достигается только в области термодинамического расслоения системы ПК – ПЭ воск, согласно фазовой диаграммы, с выделением фазы ПЭ воска при концентрации более 0,3 масс. %. Установлено, что в условиях переработки под воздействием высоких напряжений и скоростей сдвига наблюдается формирование в поверхностных слоях изделий неоднородных слоевых структур из ПЭ воска, что приводит к повышению рассеивающей способности ПК-композиции.

На основании выполненных исследований предложена концепция «удаленного люминофора» для создания нового поколения конструкций осветительных приборов с применением светодиодной техники и новых

люминесцентных ПК – композиций со свето-преобразующими дисперсными активными наполнителями - люминофорами и светорассеивающими полимерными добавками. Разработанные люминесцентные светорассеивающие ПК – композиции обеспечивают биологически адекватный спектр света для комфортного освещения среды обитания человека, температуру цветности в области 3400-4000 К, переход от узконаправленной индикатрисы силы света СИД к пространственному распределению светового потока, повышению КПД светового потока.

Разработана серия высоко ударопрочных, химически стойких конструкционных материалов на основе смесей ПК +АБС и ПК + ПАТФ под торговой маркой «Пластизар» (Патент РФ № 2010819, Патент РФ № 2057772, Патент РФ №2057152): - для переработки литьем под давлением и экструзией в изделия различного назначения (Пластизар А-4Л, ТУ 6-06-379-99; Пластизар А-4ЛС, ТУ 2224-151-09201208-95; Пластизар-Э4-Л, ТУ 6-06-234-91; Пластизар-Б3-Л, ТУ 6-06-244-92; Пластизар А-4Э, ТУ 2224-150-02099342-93); разработана технология получения концентратов стабилизаторов и функциональных добавок на основе поликарбоната (ТУ 2226-536-00209349-2015) для производства оптического атмосферостойкого ПК (ТУ 2226-537-00209349-2015) и поликарбоната экструзионного специальных марок (ТУ 2226-167-00209013-2016).

Организовано промышленное производство ударопрочных атмосферостойких оптически прозрачных листов марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 (ТУ 2256-539-0029349-2015) и атмосферостойкого листового прозрачного материала (ТУ 2226-168-00209013-2016) на ООО «СафПласт», г. Казань.

Внедрены в промышленность новые кремнийорганические термостойкие композиции и технологии нанесения защитных покрытий на поверхности экструзионных и литьевых изделий из ПК (Патент РФ №2493014, Заявка № 2015150075 от 23.11.2015г.). В ОАО «НИИ стали» по разработанной технологии выпущены опытные образцы бронестекол с защитным покрытием. Разработан абразивостойкий атмосферостойкий полимерный листовой материал (ТУ 2256-165-00209013-2016).

Разработан ассортимент новых литьевых и экструзионных люминесцентных композиций на основе ПК со светообразующими дисперсными наполнителями-люминофорами и светорассеивающими добавками (Патент РФ № 2405208, Патент РФ 2549406, ТУ 2291-545-00209349-2016), а также технологии получения изделий различной конфигурации и формы для осветительных приборов светодиодной техники нового поколения (Патент РФ №93933, Патент РФ №93929, ТУ 2245-547-00209349-2016). Производство освоено на опытном заводе АО «Институт пластмасс».

КЛАССИФИКАЦИЯ АРМИРОВАННЫХ ПЛАСТИКОВ 1D - СТРУКТУРЫ

И.Д. Симонов-Емельянов

ФГБОУ ВО Московский технологический университет
(институт тонких химических технологий)
проспект Вернадского, д.86, 119571, Москва, Россия

Армированные пластики в одном направлении (1D-структура) являются самыми высокопрочными и модульными материалами [1,2]. Исходные компоненты (волокно, полимерная матрица), граница раздела фаз, структура и ее параметры определяют комплекс технологических и эксплуатационных свойств полимерных композитов [1].

Несмотря на огромное количество работ в области армированных пластиков в настоящее время отсутствует их деление на группы по значению обобщенных параметров структуры и классификация по структурному принципу, что сдерживает развитие этого направления материаловедения.

Ранее для композитов были предложены различные принципы классификации: по природе и форме наполнителя, по макроструктуре, по степени ориентации наполнителя, методам получения, по количеству компонентов, по объемному содержанию наполнителя, по функциональности [1].

Наибольшее распространение получило деление АрПКМ на группы по содержанию волокна (φ_f): и комплексу их свойств: *низкоармированные* (до $\varphi_f \leq 0,40$ об. д.), *армированные* (до $0,40 \leq \varphi_f \leq 0,75$ об. д.), *высокоармированные* ($0,75 \leq \varphi_f \leq \varphi_{m,f}$ об. д.) и *предельно армированные* (до $\varphi_f \approx 0,96 - 0,98$ об. д., на практике до $\sim 0,9$ об. д.) (рисунок 1).

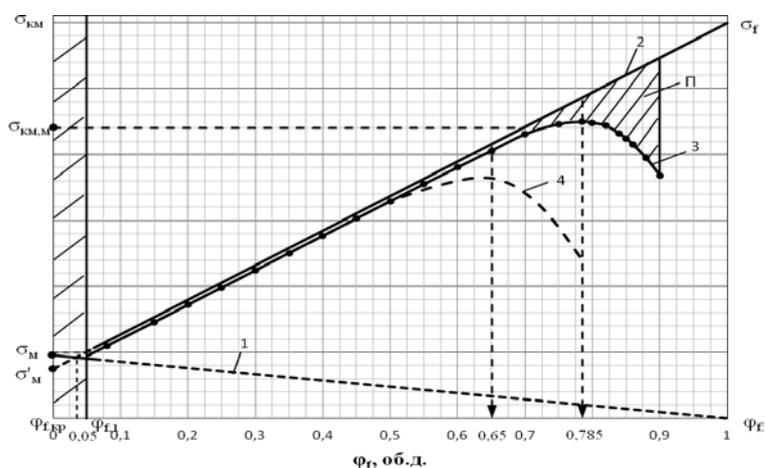


Рисунок 1 – Зависимость прочности при растяжении АрПКМ от объемного содержания волокон и при разном параметре $\varphi_{m,f}$ (кривые 3,4)

Предлагаемая нами классификация армированных пластиков (1D-структура) по структурному принципу, основана на построении структуры, упаковки непрерывных волокон, изменении геометрических и обобщенных параметров $[a_{cp,f}(a_{cp,1,f}); a_{cp,f}(a_{cp,1,f})/d]$ системы во всем интервале содержаний армирующего волокна.

Для описания АрПКМ используем модель 1D - структуры и в качестве обобщенного параметра - среднестатистическое расстояние ($a_{cp,f}$) между элементарными волокнами и его отношение к диаметру волокна - $a_{cp,f}/d$ по аналогии с дисперсно-наполненными системами [3].

Обобщенный параметр $a_{cp,f}$ одновременно учитывает диаметр (d), упаковку ($\varphi_{m,f}$) и содержание волокна (φ_f) в АрПКМ и для кубической упаковки ($\varphi_{m,f} = 0,785$ об.д.) его можно рассчитать по формуле:

$$a_{cp,f} = d [(\varphi_{m,f} / \varphi_f)^{1/2} - 1] = d [(0,785 / \varphi_f)^{1/2} - 1] = d/2 [(\pi / \varphi_f)^{1/2} - 1] \quad (1)$$

Гексагональная упаковка жестких волокон ($\varphi_{m,f} = 0,905$ об. д.) в реальных системах практически не достигается. В некоторых инженерных расчетах используют среднее значение параметра $\varphi_{m,f} = (0,785 + 0,905)/2 = 0,845$ об.д. Для реальных волокнистых систем значение $\varphi_{m,f}$ определяется экспериментально для каждого конкретного волокнистого наполнителя с учетом уплотнения под давлением или натяжения при намотке .

Второй обобщенный параметр системы - расстояние между волокнами в сечении по диагонали ($a_{cp1,f}$), можно рассчитать по формуле:

$$\begin{aligned} a_{cp1,f} &= d [(\varphi_{m,f} / \varphi_f)^{1/2} - 1] + d(\sqrt{2}-1) = d [(\varphi_{m,f} / \varphi_f)^{1/2} - 1] + d (1,4-1) = \\ &= d [(\varphi_{m,f} / \varphi_f)^{1/2} - 0,6] \end{aligned} \quad (2)$$

Минимальное значение параметра $a_{cp1,f}$ при $\varphi_{m,f}$ в армированной системе возрастает с увеличением диаметра волокна и его можно рассчитать как:

$$a_{cp1,f} = kd = 0,4 d \quad (3)$$

На рисунке 2 представлены зависимости $a_{cp,f}$ и $a_{cp1,f}$ для разных диаметров и кубической упаковки ($\varphi_{m,f} = 0,785$ об.д.) волокон от их содержания в АрПКМ.

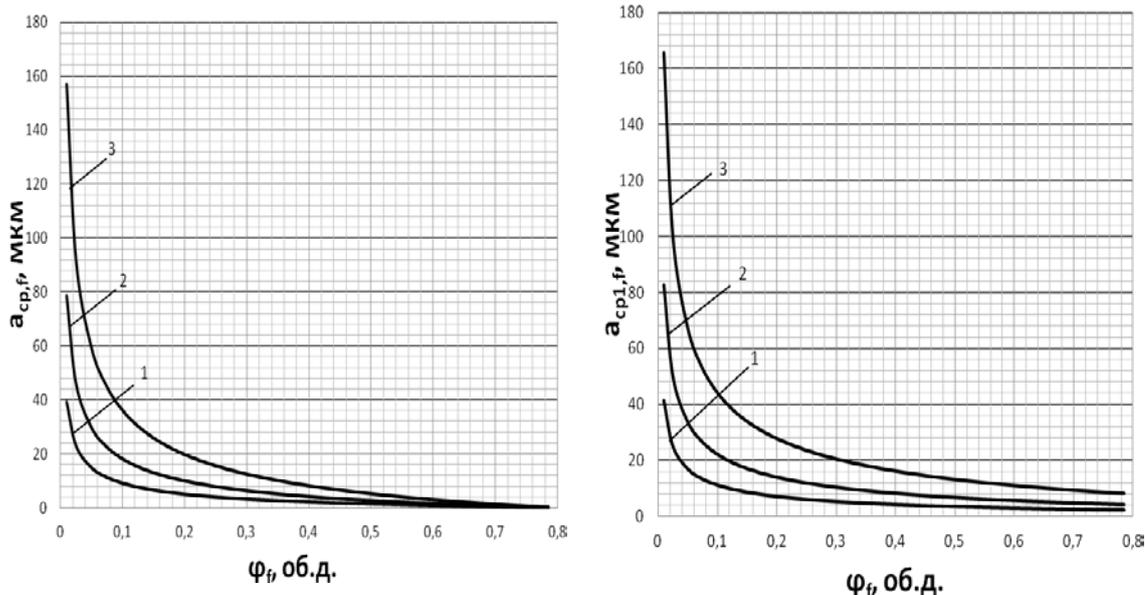


Рисунок 2 – Зависимость $a_{cp,f}$ и $a_{cp,1,f}$ в АрПКМот содержания волокна ($\varphi_{m,f}=0,785$ об.д.) с разными диаметрами (d_f): 5мкм (1), 10мкм (2) и 20мкм (3)

Для исключения влияния диаметра волокон вводится обобщенный параметр структуры - $a_{cp,f}/d$ [3], который был предложен ранее для описания дисперсно-наполненных систем.

На рисунке 3 приведены обобщенные зависимости $a_{cp,f}/d$ для АрПКМ с разными диаметрами волокон от их содержания.

Нелинейность функции $a_{cp,f}/d = f(\varphi_f)$ позволяет рассматривать изменяющуюся систему на разных этапах формирования ее структуры, что можно с учетом значения координационного числа и упаковки от содержания волокна использовать для структурной классификации армированных пластиков.

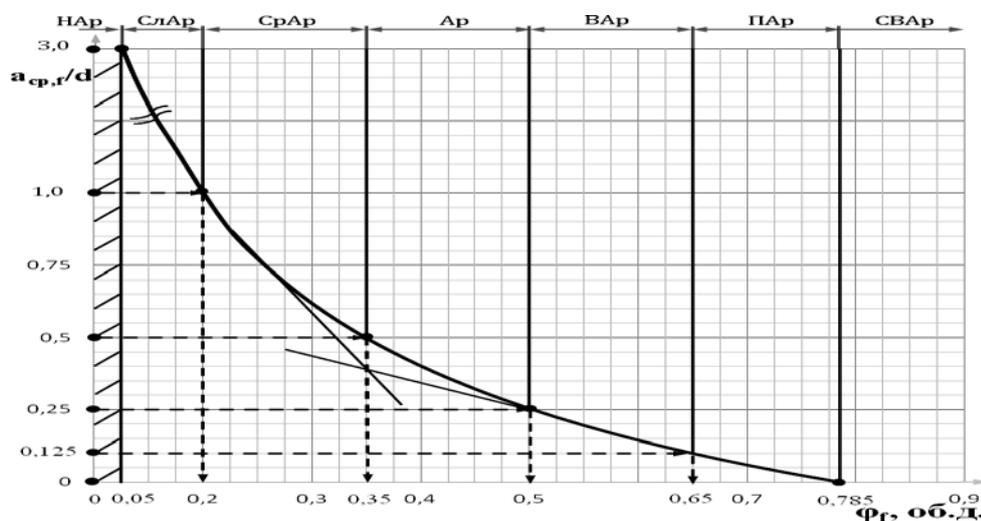


Рисунок 3 – Зависимость обобщенного параметра $a_{cp,f}/d$ для АрПКМ от содержания волокна ($\varphi_{m,f}$: 0,785 об.д.)

Предлагается все АрПКМ (1D-структура) разделить на группы по значению обобщенного параметра $a_{cp,f}/d$, которое определяется по характерным точкам, структурной организации системы (в плоскости перпендикулярной ориентации волокна) и зависимости $a_{cp,f}/d = f(\varphi_f)$: **1,0; 0,5; 0,25; 0,125 и 0,0** (рисунок 3).

Ниже впервые приводится полная **классификация АрПКМ** (1D-структура) по структурному принципу и обобщенному параметру (a_{cp}/d) при кубической упаковке однонаправленных волокон ($\varphi_{m,f}=0,785$ об.д.) и деление армированных материалов по группам:

- *не армированные (НАр)* - $a_{cp}/d \geq 3,0$ ($\varphi_f \leq 5$ об. %);
- *слабо армированные (СЛАр)* - $3,0 \geq a_{cp}/d \geq 1,0$ ($5 \leq \varphi_f \leq 20$ об. %);
- *средне армированные (САр)* - $1,0 \geq a_{cp}/d \geq 0,5$ ($20 \leq \varphi_f \leq 35$ об. %);
- *армированные (Ар)* - $0,5 \geq a_{cp}/d \geq 0,25$ ($35 \leq \varphi_f \leq 50$ об. %);
- *высоко армированные (ВАр)* - $0,25 \geq a_{cp}/d \geq 0,125$ ($50 \leq \varphi_f \leq 65$ об. %);
- *предельно армированные (ПАр)* - $0,125 \geq a_{cp}/d \geq 0,0$ ($65 \leq \varphi_f \leq \varphi_{m,f}$, об. %);
- *сверхвысоко армированные (СВАр)* - $a_{cp}/d < 0,0$ ($\varphi_f > \varphi_{m,f}$, об. %).

Разные группы АрПКМ будут иметь соответствующие значения прочности и модуля упругости от максимального значения: *не армированные* - $\sigma_{км} \approx \sigma_m$, $E_{км} \approx E_m$, *слабо армированные* - $\sigma_{км} \approx 0,25\sigma_{max}$, $E_{км} \approx 0,25E_{max}$, *средне армированные* - $\sigma_{км} \approx 0,45\sigma_{max}$, $E_{км} \approx 0,45E_{max}$, *армированные* - $\sigma_{км} \approx 0,65\sigma_{max}$, $E_{км} \approx 0,65E_{max}$, *высоко армированные* - $\sigma_{км} \approx 0,80\sigma_{max}$, $E_{км} \approx 0,80E_{max}$, *предельно армированные* - $\sigma_{км} \approx \sigma_{max}$, $E_{км} \approx E_{max}$, *сверхвысоко армированные* - $\sigma_{км} \approx \sigma_{км,п}$, $E_{км} \approx E_{км,п}$.

Содержание армирующего наполнителя при заданном параметре a_{cp}/d будет изменяться в зависимости от реального значения $\varphi_{m,f}$ для волокна.

Таким образом, в основу проектирования составов АрПКМ с заданными технологическими, прочностными и деформационными свойствами заложено значение обобщенного параметра a_{cp}/d и согласно классификации соответствующая группа армированного пластика. Для каждого волокна необходимо предварительно экспериментально определить значение диаметра и параметр $\varphi_{m,f}$, а затем задать значение обобщенного параметра a_{cp}/d , провести расчеты и определить требуемое содержание волокна в армированном пластике, а также комплекс физико-механических характеристик.

Структура и ее обобщенные параметры определяют свойства АрПКМ и в характерных (перколяционных) точках (параметр - a_{cp}/d) должны происходить изменение свойств, как это было показано ранее для дисперсно-наполненных систем [3].

Ниже приведены экспериментальные данные по основным свойствам армированных пластиков (1D - структура) в зависимости от содержания волокна, которые взяты из опубликованных ранее работ [2,4] и пересчитаны нами в терминах обобщенного параметра a_{cp}/d , по которому и предлагается их деление на разные группы и классификация по структурному принципу.

Предлагаемый переход от *слабо армированных* к *средне армированным* пластикам по зависимости $a_{cp,f}/d = f(\varphi_f)$ при $a_{cp,f}/d = 1,0$ хорошо коррелирует с данными по демпфирующим свойствам армированных стеклопластиков (рисунок 4) [4]. На зависимости наблюдается четкий перегиб на кривой при содержании армирующих волокон ~ 20 об. %, что соответствует обобщенному параметру структуры $a_{cp,f}/d = 1,0$.

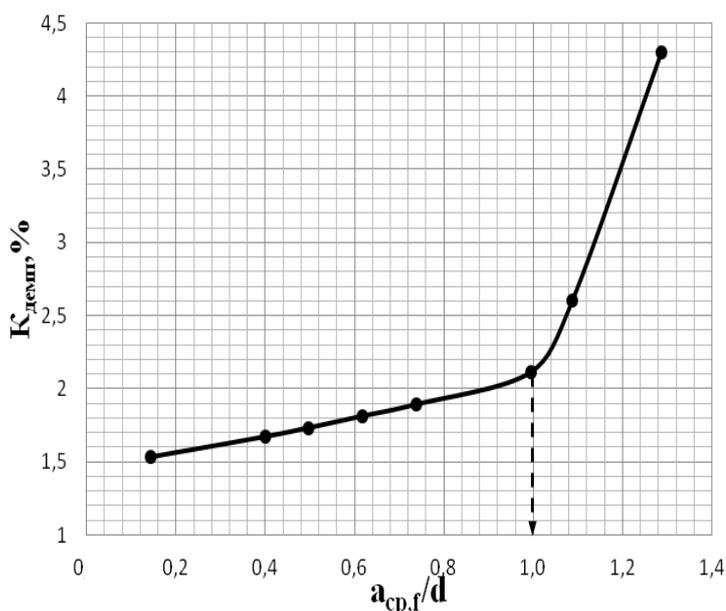


Рисунок 4 – Зависимость демпфирующей способности полиэфирного стеклопластика (волокно из стекла марки Е) при изгибе от обобщенного параметра $a_{cp,f}/d$

Переход от *средне армированных* пластиков к *армированным* происходит при обобщенном параметре $a_{cp,f}/d = 0,5$ и при $\varphi_f \approx 35$ об. %.

На рис. 5 приведена зависимость разных модулей упругости АрПКМ (модуль упругости при нагружении поперек волокон - E_{xy} и модуль при сдвиге - G_{xx}) от содержания волокна, которые отражают влияние упаковки и содержания волокна в структуре системы [2].

Переход от *средне армированных* к *армированным* ($a_{cp,f}/d = 0,5$) и от *армированных* к *высоко армированным* ($a_{cp,f}/d = 0,25$) АрПКМ подтверждается экспериментальными данными (рисунок 5), приведенными ранее в работе [2].

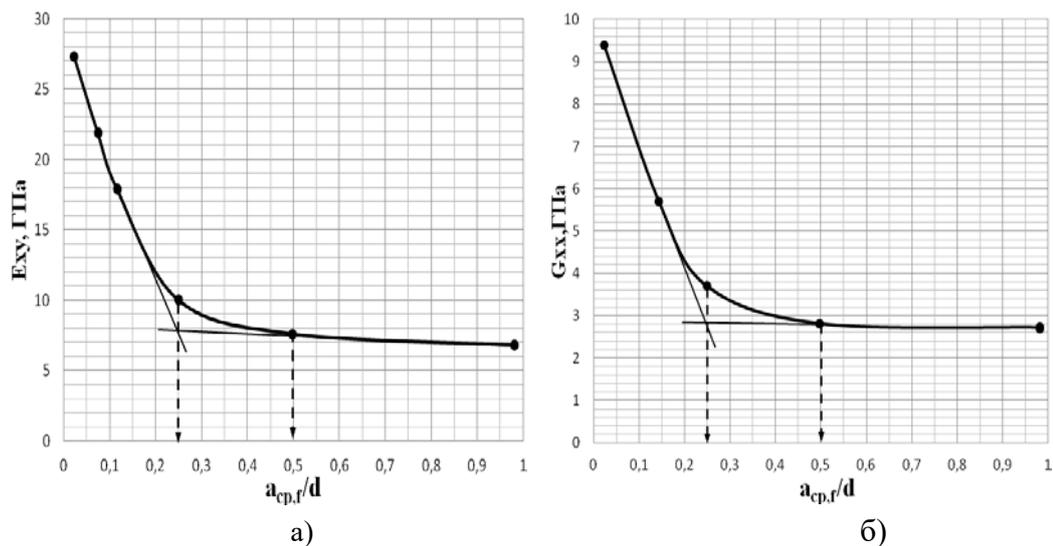


Рисунок 5 – Зависимость модуля упругости (E_{xy}) при нагружении поперек волокон (а) и модуля сдвига (G_{xx}) (б) для однонаправленного стеклопластика от обобщенного параметра $a_{cp,f}/d$ (б)

При высоком содержании волокна в АрПКМ (более 50об. %) совместная работа полимерной матрицы и волокна в основном определяется соотношением их деформационных характеристик (рисунок 6) [4].

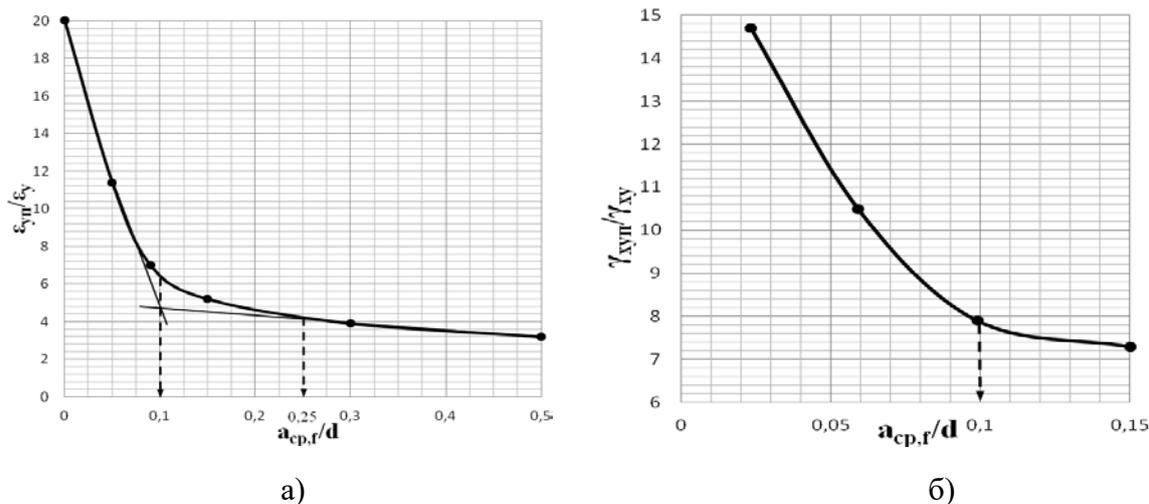


Рисунок 6 – Зависимость концентрации деформации в полимерной матрице, вызванной растяжением вдоль оси у (ϵ_{yp}/ϵ_y) (а) и отношения деформации при разрыве полимерного связующего к деформации композиции ($\gamma_{хуп}/\gamma_{ху}$) (б) от обобщенного параметра a_{cp}/d (б) [10]

Как видно из приведенных данных, достаточно четкие перегибы наблюдаются при обобщенном параметре $a_{cp}/d = 0,25$ ($\phi_f = 50\text{об.}\%$) и $\approx 0,125$ ($\phi_f = 65\text{об.}\%$), что соответствует переходу АрПКМ от *высоко армированных* к *предельно армированным*.

Для *предельно армированных* пластиков характерны наибольшие значения прочности и модуля упругости. Оптимум прочности АрПКМ достигается при содержании армирующих волокон ~65-75об. % ($a_{ср,ф}/d \approx 0,1-0,125$) при минимальном содержании пор (не более 1-2%) и зависит от значения $\varphi_{m,f}$ для конкретного волокна (рисунок 7) [2].

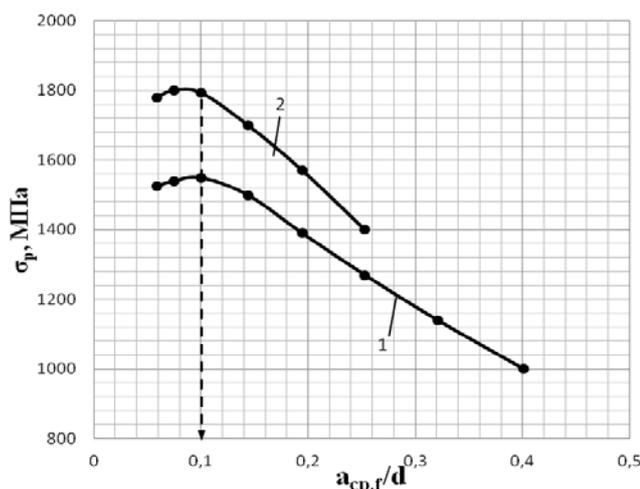


Рисунок 7 – Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (σ_p) однонаправленного эпоксидного стеклопластика от обобщенного параметра $a_{ср}/d$ (б): 1 – пластик на основе жгута ЖС – 24/4; 2 – на основе первичной нити

Полученные данные по максимальной прочности хорошо коррелируют с оптимальной толщиной ($\delta_{опт}$) полимерной прослойки между волокнами, которая по экспериментальным данным для стеклопластиков, углепластиков, базальтопластиков составляет от ~ 1,2 до 1,5мкм, а обобщенный параметр $a_{ср,ф}/d \approx 0,1 - 0,125$ (диаметр волокна ~10мкм).

С увеличением значения параметра $\varphi_{m,f}$ (более 0,785 об. д.) можно повысить предельное содержание волокна без образования пор и соответственно прочность армированного пластика. Экспериментально были получены армированные пластики с содержанием стеклянных волокон вплоть до ~82 об. % (пористость - 2%), что связано с увеличением параметра $\varphi_{m,f}$ в результате натяжения нити и повышения давления при раздвижке формирующей оснастки для намотанных изделий.

При увеличении φ_f в пластике среднее расстояние между волокнами уменьшается и полимерное связующее с толщиной граничного слоя равным $\delta_{грс}$ может полностью перейти в новое состояние. Это будет происходить при $a_{ср} \approx 2\delta_{грс}$. Для эпоскистеклопластиков с $\delta_{грс} \approx 0,3$ мкм переход полимерного связующего в состояние граничного слоя наблюдается при $a_{ср} \approx 0,6$ мкм и ($a_{ср,ф}/d \approx 0,06$), т.е. для *высоко армированных* систем.

Для жестких волокон (стеклянные, углеродные, базальтовые, кварцевые и др.) теоретического содержания волокон - 90,5 об. %, характерного для гексагональной упаковки, на практике достичь не удастся.

Органические волокна (например, арамидные, полимерные) способны деформироваться под давлением при повышенных температурах с изменением формы и профиля сечения волокна (перепрофилирование), при этом значение $\varphi_{m,f}$ может приближаться к единице и тогда максимальная прочность АрПКМ достигается при содержании волокон до 90 об. % включительно.

С технологической точки зрения увеличение содержания волокон, уменьшение параметров a_{cp} и a_{cp}/d в армированном пластике сопровождается ухудшением пропитки системы элементарных волокон в нитях, лентах, жгутах и, соответственно, снижением физико-механических характеристик [5].

В связи с этим для формования армированных пластиков используются различные методы переработки с повышением давления при увеличении содержания волокон.

Классификация армированных пластиков (1D - структура) по структурному принципу полностью отражает процессы поэтапного формирования структуры, изменения обобщенных параметров и свойств АрПКМ (стеклопластики, углепластики, базальтопластики, органопластики и т. д.) с увеличением содержания волокон (от 5 до $\varphi_{m,f} = 78,5$ об. %) и полностью подтверждается экспериментальными данными и их переработкой в изделия различными методами.

Литература

1. Полимерные композиционные материалы. Свойства. Структура. Технологии. под. ред. акад. А. А. Берлина / С-П, Профессия, 2008, 558 с.
2. Головкин Г. С., Бунаков В. А. «Армированные пластики» Под ред. проф. Г. С. Головкина, В. И. Семенова. – М.: МАИ, 1997, – 404 с.
3. И.Д. Симонов-Емельянов / Построение структур в дисперсно-наполненных полимерах и свойства композиционных материалов // 2015, Пласт.массы №9-10. – С. 29-36
4. Х. Т. Кортен «Разрушение армированных пластиков» Под ред. Ю. М. Тарнопольского, пер. с англ. под ред. Т. Я. Кинциса. – М.: Химия, 1967. – С. 92 – 97.
5. И. Д. Симонов-Емельянов, Н. Л. Шембель, А. Н. Трофимов, П. В. Суриков, А. С. Куклин «Исследование процесса пропитки базальтового волокнистого наполнителя фенолоформальдегидным связующим», Пласт. массы, 2009, №6. – С.32-36

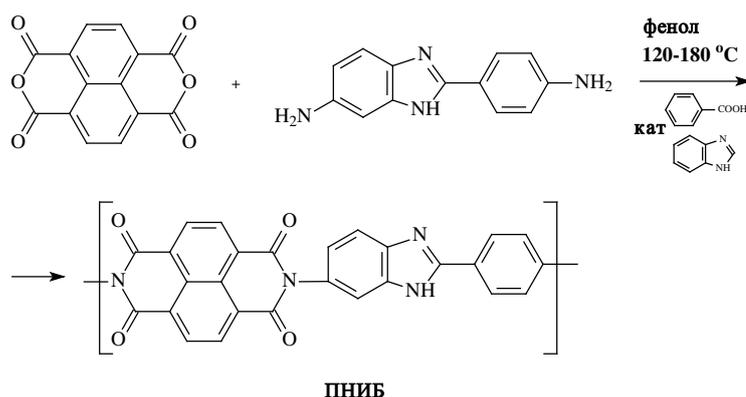
ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕПЛО-, ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКИХ ПЛЕНОЧНЫХ, ВОЛОКОННЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д.Ю. Разоренов, И.И. Пономарев, Ю.А. Волкова,
К.М. Скупов, Ив.И. Пономарев

*ФГБУН Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова
РАН (ИНЭОС РАН), ул. Вавилова, д. 28, 119334 Москва, Россия*

В настоящее время большое внимание уделяется вопросам создания новых полимерных материалов на основе жесткоцепных полигетероариленов (ПГА), обладающих чрезвычайно высоким комплексом физико-механических характеристик как при повышенных (до 400 °С), так и при весьма низких (даже при температурах жидкого гелия) температурах. Помимо высоких физико-механических характеристик, таким материалам присущи предельные для полимеров термо-, тепло-, огне-, свето-, радиационная и химическая стойкость. Однако, существуют серьезные затруднения, связанные с ограниченными возможностями переработки нерастворимых в своей конечной форме жесткоцепных полимеров. Это осложняет развитие работ по внедрению таких систем в практику. Тем не менее, сравнительно недавно были синтезированы растворимые высокомолекулярные жесткоцепные ПГА. Более сложные конденсированные системы могут быть превращены в изделия через стадии термических превращений полигетероариленов [1].

Полинафтоиленимидобензимидазолы: (ПНИБ) на основе диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 5(6)-амино-2-(п-аминофенил)бензимидазола (т.н. «мягчитель»-2, базовый мономер для производства семейства полиарамидных волокон СВМ) – уникальный растворимый жесткоцепной пленко- и волокнообразующий полимер с выдающимися прочностными характеристиками:



Молекулярные веса ПНИБ, измеренные в растворе серной кислоты, достигают 250 000 Да, а термодинамическая жесткость (сегмент Куна) - 300 А [2]. Температура стеклования ПНИБ превышает 500 °С и находится в зоне термодеструкции. Согласно данным ТГА на воздухе (скорость подъема температуры 5 град/мин) полимер теряет 5% веса при 500 °С.

Прочностные свойства пленок на его основе с различной предысторией приготовления исключительно высоки:

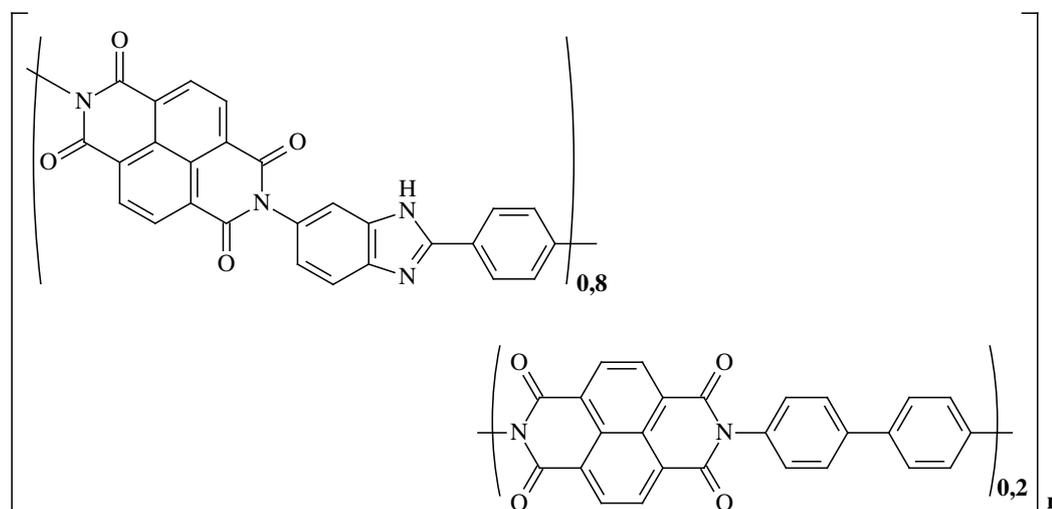
исходная пленка, прогретая в вакууме на стекле при 140 °С, демонстрирует $\sigma = 400$ МПа (прочность при разрыве); $\varepsilon = 35$ % (относительное удлинение при разрыве); $E = 3800$ МПа (модуль Юнга);

после прогрева в вакууме при 250 °С в свободном состоянии $\sigma = 470$ МПа; $\varepsilon = 35$ %; $E = 5600$ МПа;

после ориентационной вытяжки в ДМФА при комнатной температуре $\sigma = 930$ МПа; $\varepsilon = 10$ %; $E = 20000$ МПа

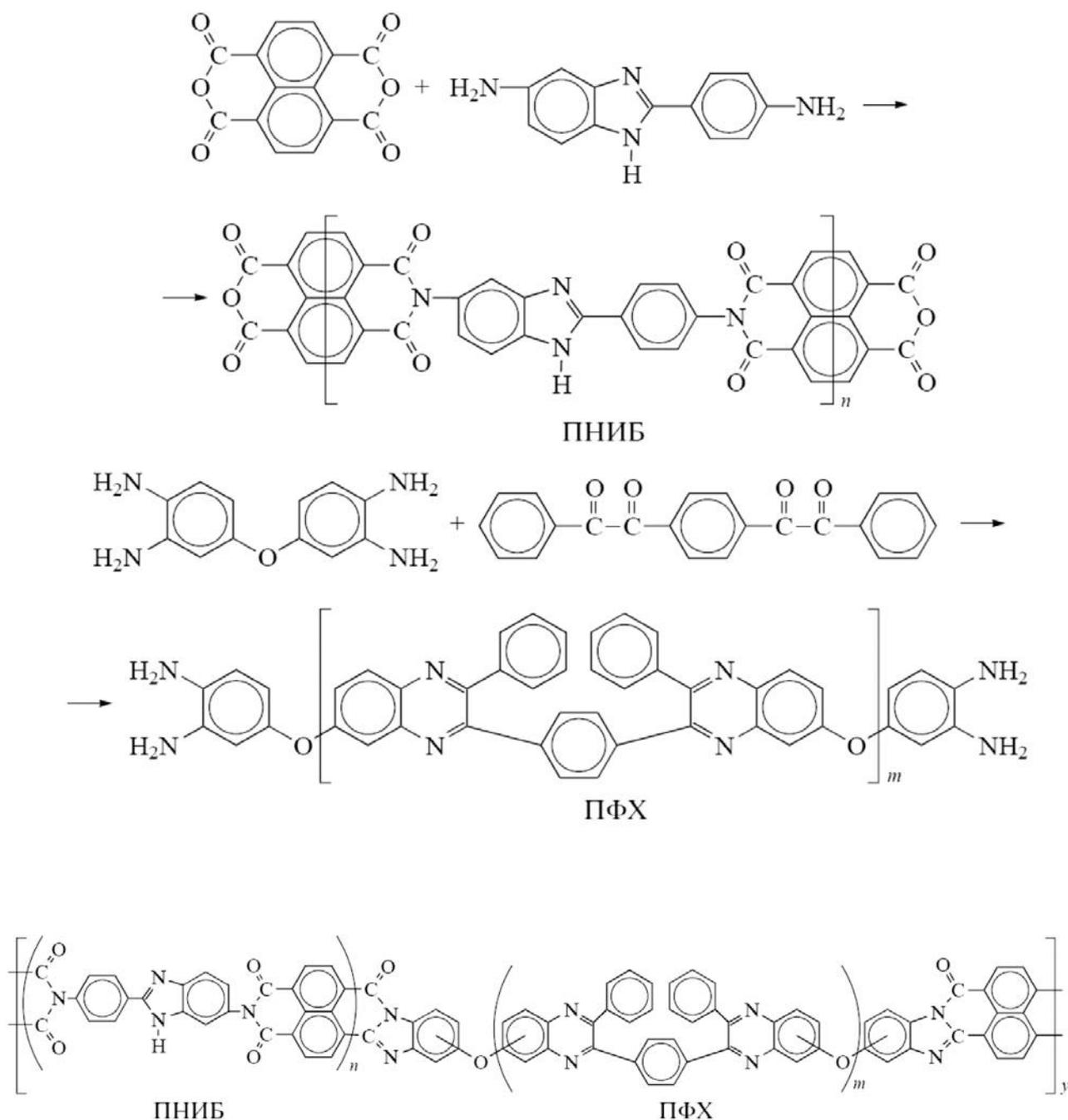
и значительно превосходит аналогичные показатели наиболее известной полиимидной пленки Картон® фирмы Dupont.

Прочностные свойства ПНИБ могут быть существенно повышены за счет введения в полимерную цепь стержнеобразных фрагментов, например, дифенильного:



При 20% содержании стержнеобразного фрагмента пленки на основе ПНИБ достигают рекордных значений прочности. Так, исходные пленки после сушки при 140 °С в вакууме имеют $\sigma = 450$ МПа; $\varepsilon = 20$ %; $E = 15200$ МПа, тогда как ориентированные до 60% в ДМФА при комнатной температуре – $\sigma = 1500$ МПа; $\varepsilon = 4$ %; $E = 38000$ МПа, что превышает прочность стандартных конструкционных сталей (600-1000 МПа). При этом их удельная прочность (МПа/г/см³) выше сталей в 8-10 раз [3].

Синтез сополимеров ПНИБ с гибкоцепными полигетероариленами, например, полифенилхиноксалинами (ПФХ) позволяет модифицировать прочностные свойства пленочных материалов в желаемом направлении [4]. Изменяя мольное соотношение звеньев и длины блоков (в блоксополимерах) можно добиться улучшения растворимости полимеров, повысив их эластичность без потери прочности и модуля упругости пленочного материала. Общие схемы синтеза приведены ниже:



Диаграммы изменения физико-механических свойств пленок в зависимости от состава сополимеров приведены на рисунке 1 (σ , ϵ , E):

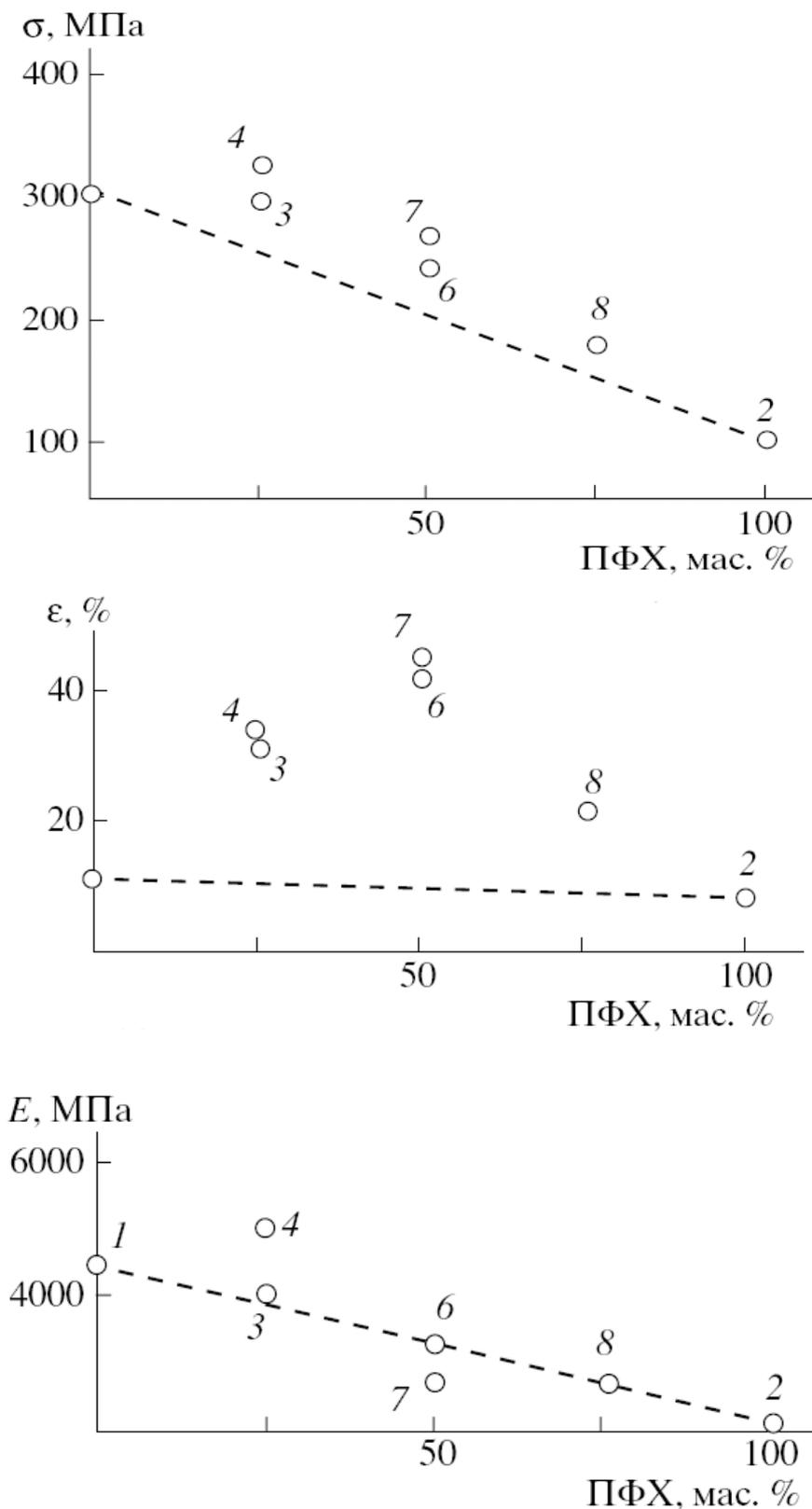
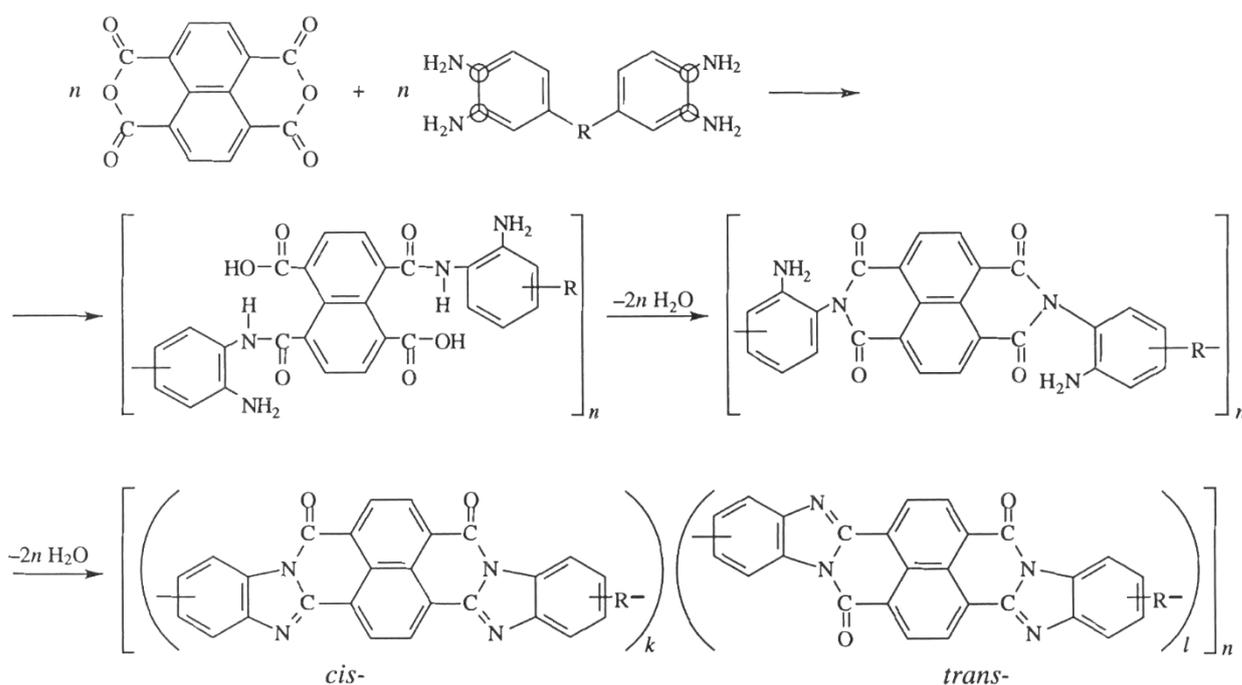


Рисунок 1 – Диаграммы изменения физико-механических свойств пленок
 1 – ПНИБ, 2 – ПФХ, 3–8 – сополимеры ПНИБ ПФХ с $n : m = 15 : 5$ (3), $30 : 10$ (4), $10 : 10$ (5), $20 : 20$ (6), $40 : 40$ (7) и $10 : 40$ (8)

Отклонения ряда прочностных свойств пленок сополимеров от аддитивных значений подтверждает предположение о возможности создания в процессе синтеза композиционных материалов на молекулярном уровне за счет армирования гибкоцепной матрицы (ПФХ) жесткоцепным полимером (ПНИБ) при наличии сильных межмолекулярных взаимодействий (диполь-дипольных, водородные связи) между двумя полимерами.

Полинафтоилбензимидазолы (ПНИБ): частично-лестничные полимеры на основе диангирида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и ароматических тетрааминов – уникальный класс пленко- и волокнообразующих полимеров с выдающимися термическими характеристиками и огнестойкостью [1,5]:



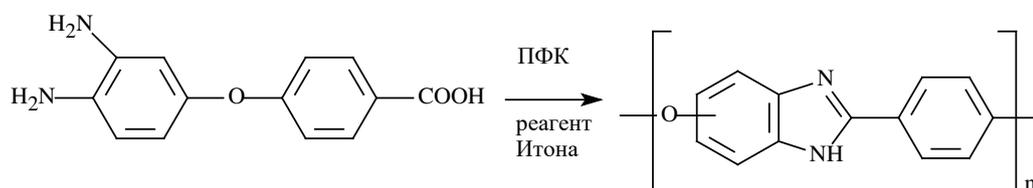
Конечные лестничные гетероциклические структуры обычно нерастворимы в органических растворителях, однако, образуют концентрированные изотропные растворы в серной кислоте, из которой возможно формование прочных волокон. ПНИБ-волокно «лола», разработанное в СССР, является до сих пор наиболее термостойким волокном из всех известных органических волокон [5]. Волокно «лола» нашло применение в качестве нити в тканях для костюмов космонавтов, пожарных, а также в виде теплоизолирующего войлока в оболочке отечественного космического челнока «Буран» [6]. Пленки ПНИБ можно получить термической циклизацией при температурах 250-350 °С пленок форполимеров, растворимых в амидных растворителях. Прочностные свойства ПНИБ пленок не уступают полиимидной пленке *Kapton*[®] фирмы Dupont, а по комплексу термических свойств и огнестойкости значительно её превосходят.

Так, для ПНБИ с различными мостиковыми группировками (-R-) кислородные индексы (КИ) пленок составляют:

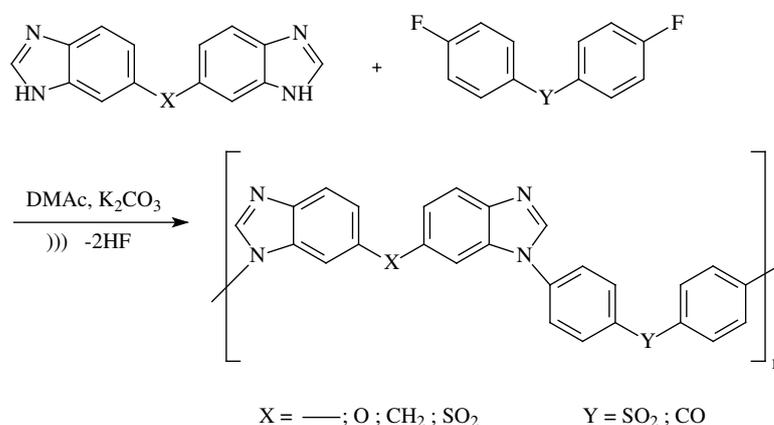
- R -	-CH ₂ -	- O -	--
КИ	50	56	98

без каких-либо добавок антипиренов, достигая высочайшего значения 98 для полимера на основе 3,3'-диаминобензидина, который не горит практически в чистом кислороде, как и тетрафторэтилен [1].

Полибензимидазолы: в прошедшее десятилетие созданы фундаментальные основы и разработаны новые методы синтеза полибензимидазолов широкого спектра практического использования, например, для газоразделительных мембран; протонпроводящих мембран, в том числе модифицированных химически, для водородно-воздушных топливных элементов; для получения электроспиннинговых нановолокнистых нетканых материалов для высокотемпературной фильтрации и создания высокопористых углеродных материалов для электрохимических источников тока. Разработаны новые ароматические "А-Б" мономеры (содержащие одновременно в одной молекуле карбоксильную и о-фенилендиаминную группы) для синтеза высокомолекулярных полибензимидазолов, как в среде ПФК или реагента Итона [7]:



так и ароматическим нуклеофильным замещением, с образованием поли(N-фениленбензимидазолов):



в среде амидных растворителей, пригодные для использования в качестве пленочных материалов, протонпроводящих мембран [8].

Литература

1. Пономарев И.И. Новые пути создания гетероциклических полимеров // Докт. дисс., ИНЭОС РАН, Москва, 1991.
2. И.И. Пономарев, Н.В. Погодина, Н.П. Евлампиева, В.Н. Цветков, В.В. Коршак, С.В. Виноградова, А.Л. Русанов // Докл. АН СССР, 1988, т.301, №4. – С. 905-909.
3. И.И. Пономарев, О.Г. Никольский, Ю.А. Волкова, А.В. Захаров/ Новые жесткоцепные сополинафтоиленбензимидазолы и пленки на их основе// Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. N 9. – 1429 с.
4. Никольский О.Г., Пономарев И.И., Перов Н.С., Мартиросов В.А., Оболонкова Е.С., Волкова Ю.А., Русанов А.Л., Виноградова С.В./ «Новые блок-сополимеры на основе жестко- и гибкоцепных полигетероариленов», //Высокомолекулярные соединения, сер. А, 2004, том 46, № 4. – С. 624–633.
5. Пономарев И.И., Ронова И.А., Линдеман С.В., Русанов А.Л., Виноградова С.В., Стручков Ю.Т. «Влияние изомерного состава на равновесную жесткость ПНБИ»// Высокомолекулярные соединения А, т.34. – С.123-129.
6. Конкин, А.А // Термо-, жаростойкие и негорючие волокна. Изд-во: Москва: Химия, 1978 г.
7. I.I. Ponomarev, D.Yu. Razorenov, Iv.I. Ponomarev, Yu.A. Volkova, K.M. Skupov, Russian Journal of Electrochemistry 2014, Volume 50, Issue 7. – P. 694-699.
8. I.I. Ponomarev, Iv.I. Ponomarev, Yu.A. Volkova, M.Y. Zharinova, D.Yu. Razorenov, «Poly(N-phenylenebenzimidazoles) as an alternative to classical polybenzimidazoles», Mendeleev Commun., 2012, 22. – С. 162–163.

РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ФТОРОПЛАСТ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Г.А. Аватинян, Е.О. Баранов, Н.М. Больбит, Ю.А. Кулагин,
И.Г. Мешков, И.П. Шелухов, А.С. Шинкарев

*ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт
химии и механики» (ЦНИИХМ),
ул. Нагатинская, д.16а, 115487, Москва, Россия*

Фторопласт Ф-4 выделяется среди известных полимерных материалов и даже среди других фторполимеров исключительно низким коэффициентом трения без смазки по контрматериалам, благодаря чему он широко используется как антифрикционный самосмазывающийся материал. Однако в чистом виде Ф-4 имеет ограниченное применение из-за низкой износостойкости. Известен способ повышения износостойкости Ф-4 за счет введения в него наполнителя - графита путем прессования смеси графита с порошком Ф-4 [1]. При этом износостойкость композиционного материала с 20% объемной долей наполнителя превышает износостойкость чистого Ф-4 в 500-1000 раз. Однако введение наполнителей, независимо от их природы, понижает разрывное напряжение фторопласта-4 при растяжении (σ_p) на 0,5-0,6 МПа на каждый процент объемной доли наполнителя, т. к. между матрицей и наполнителем не существует адгезионной связи. Кроме того, графит, например, не может работать в условиях полного отсутствия влаги и непригоден для эксплуатации в вакууме или сухих газах [2].

В связи с этим предпринимались попытки увеличить износостойкость Ф-4 путем воздействия проникающей радиации на изделия из Ф-4 в воздушной среде при комнатной температуре [3]. Оптимальная доза облучения, при которой износостойкость фторопласта повышается в 20 раз по сравнению с исходным состоянием, составляет 500-600 кГр. Известно, что в Ф-4 при действии ионизирующих излучений преобладает деструкция связей С - С политетрафтор-этилена, из макромолекул которого состоит Ф-4. Поэтому возможной причиной снижения износа облученного Ф-4 является появление низкомолекулярных осколков макромолекул Ф-4, играющих роль смазки, или поверхностно-активных кислородсодержащих групп. Предполагают также, что активные поверхностные радикалы облученного Ф-4 способствуют образованию на контртеле пленки полимера, снижающей износ. Существует прямая связь между объемными вязкоупругими свойствами полимера и деформационными процессами в тонких

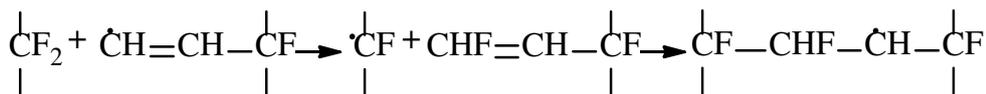
поверхностных слоях. Ужесточение сердцевины за счет межцепного сшивания в интервале концентраций $n_c \sim 10^{18}-10^{21}$ узлов/см³, что соответствует одной сшивке на цепь и на статистический сегмент Куна, и образование на трущихся поверхностях смазки из низкомолекулярных фторуглеродов облегчают сдвиг в поверхностном слое и снижают износ. Однако за счет цепной деструкции при облучении дозами ~ 500 кГр молекулярная масса цепей Ф-4 сильно уменьшается и фторопласт становится чрезмерно хрупким.

В настоящее время развиваются различные способы радиационного модифицирования изделий из Ф-4, которые позволяют получать модифицированные изделия, характеризующиеся высокой износостойкостью к истиранию по сравнению с исходным материалом (до 10000 раз), при сохранении низкого коэффициента трения и химической инертности. Широко известный высокотемпературный способ радиационно-химического сшивания Ф-4 был разработан в начале 90-х годов японскими учеными и получил распространение в виде модифицированных материалов типа РАФЛОН, ФОРПЛАСТ, Ф4-РМ, Ф4-РТМ [4]. Процесс модифицирования осуществляется с помощью облучения исходного ПТФЭ ионизирующей радиацией до поглощенных доз 100 - 500 кГр в бескислородной среде при температуре не ниже температуры плавления кристаллитов $T_{пл} = 327$ °С. Высокая температура радиационной обработки и высокая доза облучения являются одним из существенных недостатков высокотемпературной технологии. Так, для полноценной обработки по высокотемпературной технологии при мощности дозы излучения 10 кГр/час требуется поддерживать в термореакторе температуру в 330-340 °С в течение 10-50 часов для достижения требуемой поглощенной дозы. Длительное пребывание изделия из Ф-4 при температуре выше $T_{пл}$ приводит также к существенному термическому расширению образцов и деформации их исходных габаритов. Этот эффект накладывает определенные ограничения на применение высокотемпературного модифицирования для готовых изделий и деталей из Ф-4. Высокотемпературное радиационное модифицирование Ф-4 предполагает использование последующей станочной обработки модифицированных заготовок для получения готовых изделий.

С целью устранить указанные выше недостатки высокотемпературного метода модифицирования Ф-4 в НИФХИ им. Л.Я. Карпова была разработана низкотемпературная технология модифицирования, при которой радиационная обработка изделий из Ф-4 проводится при комнатной температуре. Получаемый по этой технологии радиационно-модифицированный фторопласт имеет обозначение Ф4-РХМ. Данная

технология основана на создании в Ф-4 трехмерной сетки химических узлов при облучении полимера в среде ацетилене и позволяет проводить модифицирование пленочных материалов и тонкостенных изделий без существенных изменений исходных габаритных размеров [5].

Ацетилен обладает уникальной способностью по сравнению с другими олефинами расходовать на межцепной мостик один макрорадикал, но сохраняя при этом активным другой, то есть формировать более 1/2 сшивки на макромолекулу по следующей схеме реакций «в клетке»:



При действии ионизирующего излучения в Ф-4 преобладает деструкция скелетных связей С-С. Однако использование ацетилене в качестве газообразного сенсбилизатора межцепного сшивания способствует достижению радиационно-химического выхода $G_c \sim 6 - 40$ сшивок/100 эВ, что характерно для квазицепных процессов, в то время как в обычных условиях экспериментальное значение для выхода макрорадикалов в ПТФЭ $G_{MR} = 2G_c \approx 0,3$ спин/100 эВ. Технология низкотемпературного модифицирования Ф-4 включает две стадии: диффузионное насыщение изделий из Ф-4 в герметичном аппарате, предварительно вакуумированном, в атмосфере ацетилене под давлением 0,5-1,5 бар и последующее облучение на гамма-установке при комнатной температуре до поглощенных доз 40 – 60 кГр, что в 10 раз меньше, чем в высокотемпературном способе. В полимере происходит вырождение сегментального движения и реализуется так называемая региональная подвижность. Короткие (5–10 звеньев) и жесткие за счет последовательности сопряжений полиеновые стержневидные мостики исключают «расширение» сетки, то есть проскальзывание цепей в межузлье. Эти эффекты приводят к увеличению поверхностной износостойкости ПТФЭ в 10^4 раз, модуля упругости почти вдвое и падению скорости ползучести на порядок величины.

Перспективным является применение радиационно-модифицированного фторопласта Ф4-РХМ в военной технике для изготовления узлов трения и деталей, испытывающих коррозионные воздействия агрессивных сред.

Использование Ф4-РХМ для изготовления ведущих устройств боеприпасов позволит повысить ресурс живучести стволов пушек за счет снижения трения, а также даст возможность повысить скорострельность орудий. Кроме того, возможно применение пленок и гидрофобных покрытий из фторопласта для увеличения скорости и уменьшения гидравлического сопротивления торпед, защиты от обледенения и для снижения

аэродинамического сопротивления летательных аппаратов, в том числе беспилотных летательных аппаратов для использования в условиях Арктики и крайнего севера. Целью работы являлось исследование механических свойств радиационно-модифицированного политетрафторэтилена марки Ф4-РХМ, а также проведение сравнительных измерений характеристик и свойств фторопластов, модифицированных по низкотемпературной и высокотемпературной технологиям.

В качестве исходного материала для получения радиационно-модифицированных изделий использовался фторопласт марки Ф-4 (ТУ 6-05-810-88). Технология получения радиационно-модифицированного фторопласта марки Ф4-РМ20, получаемого путем высокотемпературной обработки, предусматривает нагрев Ф-4 выше температуры плавления кристаллитов ($T_{пл} = 327 \text{ }^\circ\text{C}$) и облучение до поглощенной дозы 200 кГр. Технологический режим низкотемпературного модифицирования обработки включает облучение гамма-излучением в среде ацетилена при температуре 20-100 $^\circ\text{C}$ и давлении 0,01-0,15 МПа до поглощенных доз 30-60 кГр. В ходе проведенных исследований определялись показатели прочности, относительного удлинения, интенсивности износа и коэффициента трения образцов исходного и модифицированных фторопластов. Проводились измерения краевого угла смачивания.

Показатели прочности и относительного удлинения при разрыве оценивались по стандартным методикам при испытаниях на растяжение на испытательной машине Shimadzu AG-X 10 kN. Образцы для испытаний имели толщину 5 мм, изготавливались в соответствии с ГОСТ 11262-80 и представляли собой двусторонние лопатки, вырубленные из пластины при помощи прессы.

Износостойкость и коэффициент трения определялись на машине трения Nanovea (USA, 2012) методом стержень-диск (рисунок 1) согласно стандарту ASTM G99 и DIN50324 на воздухе. В качестве контртел использовались шарики диаметром 6 мм, изготовленные из нержавеющей стали SS316. Радиус смещения контртела относительно оси вращения - 6 мм.

Регистрируемый коэффициент трения рассчитывался по формуле:

$$\mu = \frac{P_n}{P_t}, \quad (1)$$

где – P_n – вес груза, установленного на вертикальной штанге, Н;

P_t – пропорциональный сигнал с пьезодатчика, Н.

Коэффициент трения регистрировался каждые 100 мс и отображался в графическом виде для контроля процесса в зависимости от длительности испытаний.

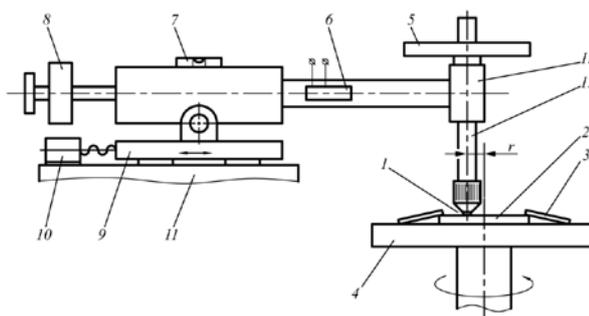
Коэффициент износостойкости вычислялся по формуле:

$$I = \frac{\Delta m \cdot \rho}{F \cdot l}, \quad (2)$$

где Δm – изменение массы образца после цикла работы;
 ρ ($= 2203 \text{ кг/м}^3$) – плотность образца, кг/м^3 (вычислена по размерам и массе образцов);

F – нормальная нагрузка;

l – общая дистанция, которую проходит контртело.



1 – контртело; 2 - исследуемый образец; 3 – прижимные пластины; 4 – вращающийся столик; 5 – груз; 6 – пьезодатчик тангенциальной силы; 7 – установочный уровень; 8 – юстировочные грузы; 9 – подвижная опора; 10 – электропривод радиального перемещения; 11 – неподвижная рама; 12 - вертикальная штанга

Рисунок 1 – Схема измерения износа и коэффициента трения на трибометре Nanovea

Масса образцов измерялась при помощи весов Sartorius CPA225D с точностью 0,01 мг при массе до 100 г и 0,1 мг при массе более 100 г. Шероховатость поверхности образцов измерялась контактным профилометром 17622 производства ОАО «Калибр». Перед проведением измерений на профилометре проводилась калибровка по эталону с искусственно нанесёнными рисками заданной глубины и ширины, соответствующие шероховатости $R_a = 0,66 \text{ мкм}$ (рисунок 2). Калибровка проводилась согласно ГОСТ 2789-73 на базовой длине 0,8 мм.

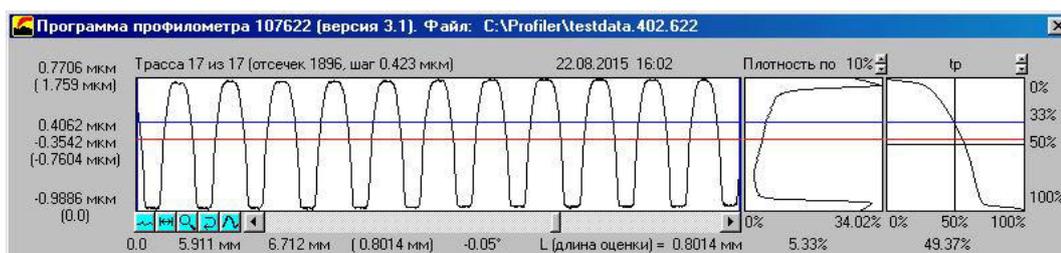


Рисунок 2 – Калибровка профилометра по калибровочному эталону с шероховатостью $R_a = 0,66 \text{ мкм}$

Измерение профиля выработанной канавки проводилось в восьми различных местах. Вид профиля канавки приведён на рисунке 3. Зная ширину канавки и диаметр контртела можно вычислить объём истёртого материала. Параметры для расчёта износостойкости одинаковы для всех испытаний: диаметр шарика контртела 6 мм, нагрузка 5 Н, длина пройденного пути 21601 м.

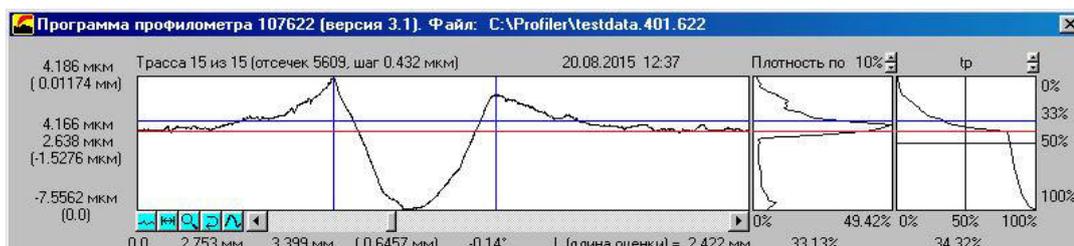


Рисунок 3 – Профиль канавки выработки образца № 1

Измерения угла смачивания фторопласта проводилось на гониометре ЛК-1, оснащённом автоматизированной системой для определения краевого угла смачивания методом касательной.

Результаты испытаний механических свойств приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты испытаний механических свойств

Показатель/ Материал	Фторопласт 4	Ф4-РХМ	Ф4-РМ
цвет	Белый однородный	Светло-желтая поверхность	Светло-серая поверхность
Прочность при разрыве, МПа	22-25	10-13	14-18
Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	260-300	50-70	100-250
Интенсивность износа в кинематической схеме палец-диск, $\text{мм}^3 \text{Н}^{-1} \text{м}^{-1}$ (5 Н, 0,25 м/с)	$(7,97-10,1) \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-7}$	$(1-3) \cdot 10^{-8}$
Коэффициент трения по стали в области умеренных нагрузок и скоростей (5 Н, 0,25 м/с)	0,190-0,207	0,177	0,15-0,20
Деформация при сжатии при нагрузке 28МПа за 24 часа, %	29,87	25,88	29,00

По результатам испытаний фторопласт Ф4-РХМ по сравнению с исходным фторопластом Ф-4 и Ф4-РМ отличается пониженной ползучестью,

меньшим коэффициентом трения в паре со сталью. Вместе с тем, возможно незначительное понижение пластичности материала, обусловленное, по-видимому, реакциями разрыва полимерных цепей. Таким образом, за счет осуществления радиационной обработки становится возможным преодоление существенных недостатков фторопласта Ф-4: низкой износостойкости и высокой ползучести. Также, исходя из полученных данных, можно утверждать, что радиационно-модифицированные фторопласты Ф4-РХМ и Ф4-РМ обладают износостойкостью, превосходящей лучшие образцы наполненных композиционных материалов на основе ПТФЭ.

При низкотемпературной технологии степень модифицирования Ф-4 определяется глубиной проникновения газообразного реагента в тело полимера, которая зависит от толщины образцов и времени предварительного насыщения в среде ацетилена. Для выявления наличия зависимости между толщиной модифицированных образцов фторопласта и их износостойкостью проводились дополнительные испытания износостойкости с измерениями на профилометре. Измеренные и вычисленные значения приведены в таблице 2. Предварительное насыщение образцов Ф-4 в среде ацетилена проводилось в течение 40 часов при температуре 100 °С.

Таким образом, определенная тенденция к снижению износостойкости наблюдается, однако существенной зависимости от толщины образца в пределах погрешности измерений не выявлено. Следует учитывать также, что при давлении контртела на образец возникает пластическая деформация образца. Это может давать некоторую ошибку, особенно при измерении мягких образцов. Допустив, что пластическая деформация у образцов одинакова, можно проводить лишь сравнение между образцами.

Таблица 2 – Значения износостойкости образцов различной толщины

Образец	Толщина образца, мм	Ширина канавки, мм	Интенсивность износа, $\frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}}$
1	19,90	0,6165±0,0388	$3,77 \cdot 10^{-6} \pm 1,43 \cdot 10^{-6}$
2	15,33	0,6244±0,0227	$3,92 \cdot 10^{-6} \pm 8,57 \cdot 10^{-7}$
3	10,60	0,6229±0,0280	$3,89 \cdot 10^{-6} \pm 1,05 \cdot 10^{-6}$
4	5,80	0,6389±0,0132	$4,20 \cdot 10^{-6} \pm 5,21 \cdot 10^{-7}$

Для анализа равномерности обработки по объему модифицируемой заготовки проводились измерения микротвердости на твердомере SHIMADZU HMV-2. Для оценки распределения микротвердости измерения проводились при помощи индентора Виккерса. При величине нагрузки равной 0,196Н (20 грамм) среднее значение твердости для образца исходного фторопласта Ф-4 составило 3,4 НV.

Исследуемый образец (рисунок 4) имеет неравномерную окраску: центральная часть образца белого цвета, края образца имеют бежевую расцветку, что может свидетельствовать о неравномерности обработки и, как следствие, неравномерность распределения свойств в поперечном срезе образца.



Рисунок 4 – Цилиндрический образец из радиационно-модифицированного фторопласта диаметром 60 мм

Результаты измерений микротвердости в поперечном сечении цилиндрического образца из радиационно-модифицированного фторопласта диаметром 60 мм представлены на диаграмме (рисунок 5).

Данные по распределению микротвердости по объему образца также подтверждают наличие зависимости свойств полимера от глубины проникновения ацетилена в тело полимера. Однако полученные результаты в разы отличаются от расчетных величин скорости диффузии ацетилена в полимерный объем. Вероятно, это обусловлено более рыхлой структурой исследуемых образцов Ф-4 по сравнению с модельными представлениями о структуре полимера.

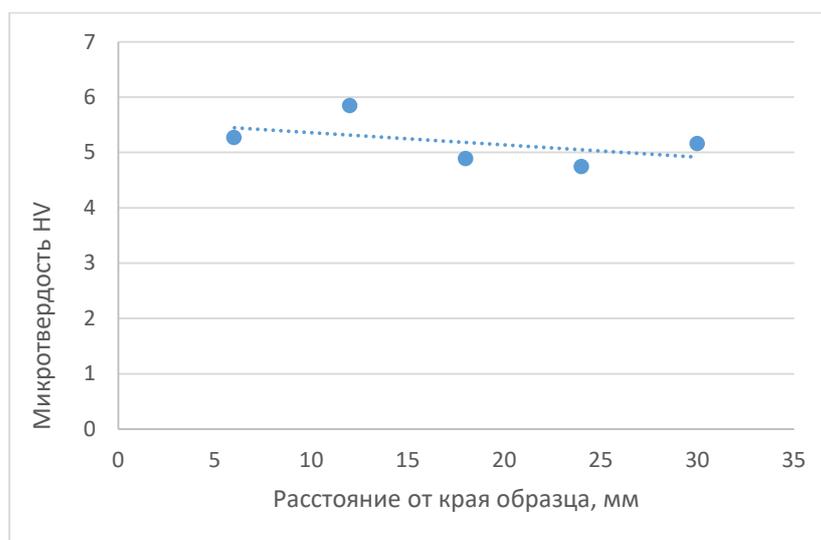


Рисунок 5 – Изменение микротвердости от края к центру на поперечном срезе образца Ф4-РХМ диаметром 60 мм

На гониометре ЛК-1 измерялся угол смачивания водой исходного и модифицированного фторопласта для ленты толщиной 1 мм. Угол смачивания поверхности исходной ленты Ф-4 составил 102°, угол смачивания пленки Ф4-РХМ 97°, угол смачивания пленки Ф4-РМ составил 82°. Вероятно данный эффект обусловлен образованием на поверхности образцов поверхностно-активных кислородсодержащих групп при нагреве и радиационной обработке полимера в среде остаточного кислорода.

Проведенные исследования свойств и характеристик радиационно-модифицированного фторопласта-4 позволяют позиционировать данный материал как материал нового поколения, который открывает для такого уникального материала, как фторопласт, новые широкие возможности для его использования в промышленности и технике. Новый материал, сохраняя главное свойство фторопластов – низкий коэффициент трения и эффект самосмазки-ваемости, позволяет расширить область применения Ф-4 за счет резкого увеличения износостойкости модифицированных образцов по сравнению с исходным полимером.

Актуальным является применение радиационно-модифицированного фторопласта Ф4-РХМ в военной технике для изготовления узлов трения и деталей, испытывающих коррозионные воздействия агрессивных сред. Примерами таких узлов могут быть различные шарниры, направляющие гидроцилиндров, подшипники скольжения, работающие без смазки, а также с органической смазкой в коррозионных средах; которые могут использоваться в конструкциях танков, авиационной техники, в космической отрасли и специальном машиностроении. Проведенные натурные испытания втулок и подшипников скольжения, установленных в узлах трения машин и механизмов, подтверждают перспективность использования изделий из модифицированного Ф-4 без использования дополнительной смазки в течение длительного времени эксплуатации благодаря износоустойчивости и низкому коэффициенту трения. Новые приобретенные свойства позволяют изделиям из модифицированного полимера работать в запредельных условиях, когда общеизвестные композиционные марки разрушаются под воздействием давления, температуры, трения или радиационного облучения.

Литература

1. Северин П.А. Получение и свойства антифрикционных материалов на основе наполненного фторопласта-4 / Северин П.А., Клюев Э.А., Стукач А.М., Замедянский В.А. //В кн.: Полимерные материалы в узлах трения. М.: НИИМАШ. – 1969. – С.75-81.

2. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия // Л.:Химия. – 1987. – 169 с.
3. Истомин И.П., Семенов А.П., Клейменов Н.А., Маркевич А.М. // ДАН СССР. 1979. – т.244. N2. – С.345-347.
4. US Pat. № 5 444 103. – 1995.
5. Больбит Н. М., Дуфлот В. Р., Добров И. В., Ломоносова Н. В., Плотников В.Г. Патент РФ № 2207351.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИОННЫХ СВОЙСТВ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ФТОРОПЛАСТА

А.С. Шинкарев, Ю.А. Кулагин, И.Г. Мешков,
Г.А. Аватинян, Е.О. Баранов

*ГНЦ РФ ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт
химии и механики» (ЦНИИХМ),
ул. Нагатинская, д.16а, 115487, Москва, Россия*

Такой материал как фторопласт известен благодаря своему сверхнизкому коэффициенту трения, который сохраняет свои значения вплоть до низких арктических температур, а также эффекту самосмазывания. Существенным недостатком фторопласта марки Ф-4 является его пониженная износостойкость, что значительно сужает область его применения. Решением этой проблемы является проведение радиационной модификации фторопласта различными методами. Фторопласт Ф4-РХМ получают путем химической сшивки при облучении гамма лучами на основе технологии, описанной в патенте РФ № 2207351.

Перспективным является применение радиационно-модифицированного фторопласта Ф4-РХМ в экстремальных условиях Арктики и крайнего севера в контакте со снегом и льдом. Эффективным может быть его использование в виде пленок и покрытий для защиты от обледенения, снижения аэродинамического сопротивления летательных аппаратов, в том числе беспилотных летательных аппаратов.

Целью работы являлось проведение сравнительных измерений адгезионных характеристик и прочности склеивания радиационно-модифицированного политетрафторэтилена марок Ф4-РХМ и Ф4-РМ, обработанных по низкотемпературной и высокотемпературной технологиям. В ходе работы исследовались адгезионные свойства радиационно-модифицированного политетрафторэтилена, проводилось повышение гидрофильности фторопласта за счет специальных методов обработки. В качестве исходного для получения радиационно-модифицированного материала использовался фторопласт марки Ф-4. Технологический режим обработки включает облучение гамма лучами в среде газа при температуре 20-100°C до поглощенных доз 30-60 кГр [1]. В отличие от режимов получения радиационно модифицированного фторопласта марки Ф4-РМ, получаемого путем высокотемпературной обработки [2], получение фторопласта Ф4-РХМ не предусматривает нагрева выше температуры плавления кристаллитов фторопласта (210 °С).

Проблема повышения адгезионной способности фторопласта традиционно решается с использованием метода химической обработки металлическими комплексами. Альтернативным методом обработки является плазменная модификация поверхности фторопласта в среде газа. Для улучшения адгезии фторопласта проводилась плазменная модификация поверхности на лабораторной установке plasma system Pico фирмы Diener electronic с объемом рабочего пространства 2 литра, с бесступенчатым генератором плазмы частотой 13,56 МГц. Обработка проводилась в атмосфере кислорода и в атмосфере водорода. Для получения водорода использовался генератор ГВЧ-6, чистота получаемого водорода 99,995%, производительность 6 л/ч. Изменение адгезионной способности оценивалось на основании сравнения углов смачивания фторопласта до и после обработки. Измерения угла смачивания фторопласта проводилось на гониометре ЛК-1. Измерялся угол смачивания исходного и модифицированного фторопласта в ленте толщиной 1 мм.

В ходе проведенных исследований оценивались показатели прочности склеивания модифицированного (Ф4-РХМ) фторопласта. Прочность клеевого соединения при отслаивании оценивались при испытаниях на растяжение на машине Shimadzu AG-X 10 kN. Склеивание производилось эпоксидным клеем марки ЭДП, перед испытанием образцы выдерживались в течение 24 часов в соответствии с требованиями для данной марки клея. Испытания проводились в соответствии с ГОСТ 28966.1-91, материал образцов Ф4-РХМ, геометрические размеры: толщина 1 мм, ширина 15 мм, длина 170 мм, длина склеиваемого участка составляла 100 мм. Испытывались показатели прочности клеевого соединения на сдвиг по ГОСТ 14759-69 образцов исходного фторопласта Ф-4 с алюминиевой подложкой с проведением химической обработки и без нее.

Результаты.

Для сравнения исходных адгезионных характеристик трех различных марок фторопласта Ф-4, Ф4-РХМ и Ф4-РМ проводились измерения угла смачивания фторопластовой ленты толщиной 1 мм, результаты которых приведены в таблице 1. На основе испытаний показано, что изменение структуры фторопласта при сшивке его молекул и модификация поверхности в результате высокотемпературной радиационной обработки приводит к существенному изменению гидрофобных свойств, угол смачивания уменьшился в среднем на 20° и составил 82°. Однако вместе с тем высокая температура радиационной обработки и значительная доза облучения являются одним из существенных недостатков высокотемпературной технологии. Модификация по низкотемпературному способу не приводит к

столь существенному уменьшению гидрофобности, угол смачивания Ф4-РХМ составляет 97°, при этом угол смачивания исходного фторопласта Ф-4 в тех же условиях составляет 102°.

Таблица 1 – Результаты измерения угла смачивания фторопластовой ленты толщиной 1 мм

№	Марка фторопласта	Угол смачивания, град
1	Ф-4	102±3°
2	Ф4-РХМ	97±3°
3	Ф4-РМ	82±5°

Как указано выше, для улучшения адгезии фторопласта используются два основных метода: химическая обработка металлическими комплексами и плазменная обработка. После оценки исходных свойств проводилась адгезионная обработка фторопласта марок Ф-4 и Ф4-РХМ на плазменной установке в течение различного времени от 0 до 30 минут, результаты измерения угла смачивания фторопластовой ленты Ф4-РХМ после плазменной обработки приведены в таблице 2. На рисунке 1 показано изображение поверхности фторопласта Ф4-РХМ до и после плазменной обработки, полученное при помощи профилометра Sensofar S-neox.

Таблица 2 – Результаты измерения угла смачивания фторопластовой ленты после плазменной обработки различной продолжительности

№ п/п	Атмосфера	Время обработки, мин	Угол смачивания, град
Ф4-РХМ			
1	Без атмосферы	0	97,0 ± 3°
2	Кислород	20	99,0 ± 3°
3	Кислород	30	107,9 ± 3°
4	Водород	20	62,0 ± 3°
5	Водород	30	125±6°
Ф-4-исходный			
1	---	0	102,0 ± 3°
2	Кислород	20	89,0 ± 3°
4	Водород	20	55,6 ± 3°
5	Водород	30	110 ± 3°

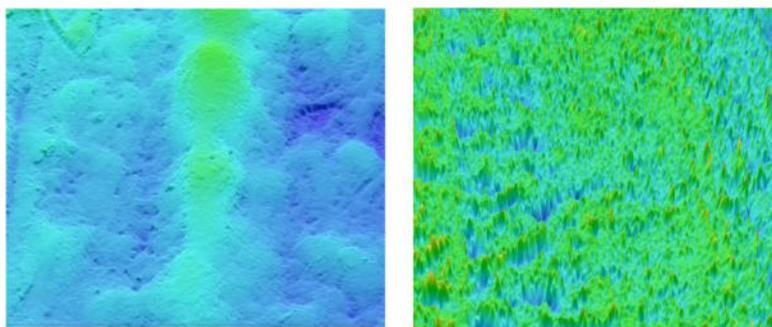


Рисунок 1 – Поверхность фторопласта Ф-4 до и после плазменной обработки, увеличение $\times 100$

Результаты измерения угла смачивания фторопластовой ленты после адгезионной обработки натрий-нафталиновым комплексом продолжительностью 10 мин представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерения угла смачивания фторопластовой ленты после адгезионной обработки продолжительностью 10 мин

	Марка фторопласта	Угол смачивания, град.
	Ф-4	$66 \pm 3^\circ$
	Ф4-РХМ	$64 \pm 3^\circ$
	Ф4-РМ	$48 \pm 6^\circ$

По результатам проведенных испытаний можно сделать заключение о том, что плазменная обработка в атмосфере кислорода не приводит к существенным результатам. Традиционно наиболее эффективным считается химический метод обработки металлическими комплексами, существенным недостатком метода является повышенный расход химических реактивов, в частности для обработки 1 метра поверхности требуется порядка 8 г металлического натрия. Как показали результаты испытаний, эффективной альтернативой этому способу может служить плазменная обработка в среде водорода (угол смачивания фторопласта Ф-4 составил $55,6^\circ$, Ф4-РХМ составил $62,0^\circ$). Однако при плазменной обработке существует критический временной интервал, по истечении которого происходит пережог поверхности и резкое ухудшение адгезии, (в условиях эксперимента - 30 мин).

На основании предварительных испытаний для дальнейшей приклейки был выбран химический способ подготовки поверхности. Для активации поверхности фторопласта Ф4-РХМ нами проводилась обработка одной из сторон фторопластовой ленты при помощи натрий-нафталинового комплекса, время обработки варьировалось от 10 до 120 минут. Результаты измерений угла смачивания и прочности приклеивания показаны в таблице 4. Образец № 1 выступал в качестве контрольного и не проходил химическую

активацию. Фторопласт с проведением химической обработки – образцы № 2-6.

Таблица 4 – Результаты измерения угла смачивания фторопластовой ленты Ф4-РХМ после химической адгезионной обработки различной продолжительности

№ п/п	Прочность клеевого соединения, Н/м	Время хим. обработки, мин	Угол смачивания, град. ($\pm 3^\circ$)
1	61,5	0	97,0
2	437,9	10	61,5
3	451,9	30	59,5
4	517,8	50	57,3
5	559,4	90	56,8
6	567,4	120	54,6

Типовая диаграмма испытаний на отслаивание приведена на рисунке 2, результаты испытаний показаны в таблице 5.

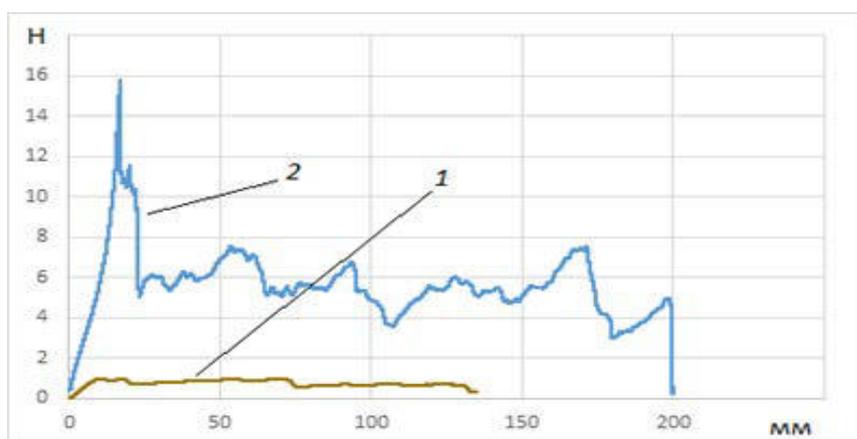


Рисунок 2 – Диаграмма испытаний на отслаивание

Таблица 5 – Результаты испытаний на отслаивание

№ п/п	Сила, Н	Ширина приклейки, мм	Прочность клеевого соединения, Н/м	Время хим. обработки, мин
1	0,8	13	61,5	0
2	6,83	15,6	437,9	10
3	6,24	13,8	451,9	30
4	8,08	15,6	517,8	50
5	8,0	14,3	559,4	90
6	8,0	14,1	567,4	120

Таким образом, даже непродолжительная химическая обработка (10 мин) металлическим комплексом приводит к существенному увеличению прочности склеивания в 7 раз и более.

Для альтернативной оценки прочности приклеивания были проведены испытания прочности клеевого соединения исходного фторопласта 4 и алюминиевой подложки на сдвиг (образец 1 без обработки, образец 2 с химической обработкой продолжительностью 10 мин).

Результаты испытаний на сдвиг приведены в таблице 6. Установлено, что для большинства образцов характерным является когезионное разрушение по материалу, вместе с тем на отдельных образцах имеет место смешанный тип разрушения по материалу и по клеевому слою.

Таблица 6 – Результаты испытаний на сдвиг

№ п/п	Сила, Н	Площадь приклейки, мм ²	Прочность клеевого соединения, Н/мм ²	Время хим. обработки, мин
1	97±5Н	500	0,194	0
2	280±5Н	500	0,56	10

В качестве вывода можно отметить, что свойства фторопласта Ф4-РХМ позволяют позиционировать данный материал как материал нового поколения, что открывает новые широкие возможности для его использования в промышленности и технике. Новый материал, сохраняя главное свойство фторопластов – низкий коэффициент трения и эффект самосмазываемости, позволяет расширить область применения Ф-4 за счет резкого увеличения износостойкости модифицированных образцов по сравнению с исходным полимером.

Проведенные исследования адгезионных свойств радиационно-модифицированного фторопласта Ф4-РХМ показывают, что путем активации поверхности при помощи химической обработки металлическими комплексами аналогично обработке исходного фторопласта Ф-4 можно существенно повысить прочность клеевого соединения. Угол смачивания поверхности фторопласта Ф4-РХМ до химической обработки составил 97°, после обработки длительностью 10 минут 64,0°. Возможной альтернативой химическому способу модифицирования может служить плазменная обработка в среде водорода: угол смачивания фторопласта Ф-4 после обработки составил 55,6°, Ф4-РХМ составил 62,0°.

Литература

1. Больбит Н. М., Дуфлот В. Р., Добров И. В., Ломоносова Н. В., Плотников В.Г. Патент РФ № 2207351.
2. Артамонов Н. А., Хатилов С.А. Патент РФ № 2304592.

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ АРМИРУЮЩИХ ВОЛОКОН НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ФУНКЦИОНИРУЮЩИХ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Г.Я. Павловец¹, В.Ю. Мелешко¹, А.В. Рошин¹, Т.В. Бурдикова²

¹*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН,
ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия*

²*ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский
технологический университет,
ул. К. Маркса, д.68, 420015, Казань, Республика Татарстан, Россия*

Одним из достижений современной химической технологии является создание органических арамидных и сверхвысокомолекулярных полиэтиленовых волокон. Эти материалы, сочетающие низкую плотность (от 0,97 до 1,45 г/см³), высокую прочность (до 600 кгс/мм²) и стойкость к большинству агрессивных сред, создают большой технико-экономический эффект в целом ряде технических отраслей. Наиболее широкое применение нашли арамидные волокнистые материалы и композиты на их основе. Удельная прочность органокомпозитов в 2-3 раза выше титановых и алюминиевых сплавов [1].

Важной частью бронеконструкций для защиты объектов и личного состава от воздействия поражающих элементов является броневой композиционный материал (КМ) на основе слоистой баллистической ткани из суперпрочных и легких арамидных, иногда полиэтиленовых волокон [1].

Элементы конструкций из КМ изготавливаются либо методом намотки арамидных или углеродных волокон, либо укладки тканей на их основе, пропитываемых полимерным связующим непосредственно перед их нанесением на оправу. Данная технология «мокрой» намотки или укладки, позволяющая получить композитные изделия с регулируемой анизотропией свойств материала, широко применяется при изготовлении различных изделий.

Основную часть органопластиков составляют композиты на основе полимерных связующих, обладающих высокой адгезией к волокнам, высокой когезионной прочностью в отверждённом состоянии и малой усадкой [2,3].

Определяющим при формировании свойств композитов является взаимодействие компонентов в элементарном объёме волокно-матрица. Взаимодействие волокон с матрицей должно гарантировать высокую реализацию механических свойств волокон в армированном материале и его монолитность, что обеспечивается, в первую очередь, хорошей

пропитываемостью волокон связующим, высокой адгезией между волокном и матрицей.

Необходимо отметить, что требования к КМ для бронезащиты постоянно повышаются, что обусловлено совершенствованием средств поражения.

Механическое поведение КМ определяется прочностью волокон в КМ, прочностью связи волокон с матрицей и пластичностью матрицы. Соотношение этих параметров определяет механизм разрушения и весь комплекс механических свойств КМ. При низкой прочности связи волокон с матрицей и достаточно высоких значениях двух других параметров разрушение КМ начинается с нарушения целостности границ раздела компонентов. При низкой пластичности (охрупчивании) матрицы трещины в КМ транслируются через матрицу и за счет концентрации напряжений перерезают встретившиеся на их пути волокна, что приводит к разрушению КМ одной пересекающей трещиной. При достаточно высоких значениях рассматриваемых параметров появление трещин в КМ даже при разрушении слабых волокон не приводит к разрушению материала: развитие микротрещин тормозится внутренними поверхностями раздела (матрица-волокно), а сам материал при этом не теряет своей несущей способности.

Эффективным методом улучшения свойств различных материалов является их модификация. Одним из способов повышения адгезионной прочности волокнистых КМ является модификация поверхности волокон. Проведенные ранее исследования показали, что обработка органических волокон и тканей на их основе низкотемпературной плазмой повышает прочность пропитанных смолой волокон [4-6].

Многие полимерные материалы, в том числе и волокна нового поколения (углеродные, арамидные и другие) обладают множеством достоинств, таких как химическая инертность, высокая термическая стойкость, хорошие диэлектрические свойства. Однако данные свойства не исключают наличия низкой поверхностной энергии, что в свою очередь приводит к низкой адгезионной способности поверхностей таких материалов при нанесении различного рода покрытий [7].

Обработка в низкотемпературной плазме позволяет модифицировать свойства поверхности (и тонкого приповерхностного слоя) волокнистого полимера без изменения объемных свойств материала в целом. Этот процесс носит название «плазменная модификация» и реализуется в трех основных направлениях:

- активация поверхности;
- функционализация поверхности;
- планаризация поверхности.

Активация поверхности полимера – это изменение физико-химических свойств данной поверхности (химической активности, гидрофильности, адгезионной способности). Активация поверхности производится при обработке в среде газов (кислород, азот, оксиды азота, аммиак и инертные газы), не образующих полимерных пленок.

Бомбардировка поверхности полимера энергетическими частицами плазмы разрушает ковалентные связи между поверхностными атомами и приводит к образованию поверхностных радикалов. Эти радикалы, в свою очередь, взаимодействуют с активными частицами плазмы с образованием различных функциональных групп.

Обработка широкого ряда полимеров (полиолефинов, полиэстеров, полиамидов, фторполимеров) в кислород- и азотсодержащей плазме в течение всего нескольких минут приводит к существенному улучшению адгезионной способности и гидрофилизации поверхности. В результате обработки происходит внедрение кислорода и азота в поверхностный слой с образованием гидроксильных, карбонильных и карбоксильных функциональных групп. При высоких содержаниях кислорода в плазмообразующем газе может происходить также деструкция некоторых полимеров (разрыв цепей, травление с образованием газообразных продуктов) [6].

Воздействие плазмы инертных газов приводит к образованию на поверхности активных радикалов и к газификации молекулярных фрагментов полимера.

Плазменная активация также может быть использована для изменения свойств поверхности материала с гидрофильных на гидрофобные. Для гидрофобизации поверхности в качестве плазмообразующего газа целесообразно применение пропан-бутана.

Планаризация представляет собой процесс модификации пористых полимеров, целью которого является снижение пористости или получение непористого поверхностного слоя. Это достигается при обработке в плазме инертных газов за счет переосаждения собственных распыленных фрагментов на активированную поверхность [8].

Функционализация – это целенаправленная прививка на поверхность полимера определенных функциональных групп. Этот процесс сочетает в себе химические и плазмохимические методы модификации. На первой стадии происходит активация поверхности полимера с образованием поверхностных радикалов в плазме аргона или гелия. На второй стадии поверхность помещается в среду газообразного мономера без воздействия плазмы, при этом происходит полимеризация на активированной поверхности. Для большинства областей применения высоконагруженных композитных

изделий предпочтительны арамидные нити. При создании композиционных материалов для увеличения смачиваемости арамидного волокна полимерным связующим имеет смысл плазменная активация его поверхности. Путем подбора состава и свойств наполнителя и матрицы (связующего), их соотношения, ориентации наполнителя можно получить материалы с требуемым сочетанием эксплуатационных и технологических свойств [6].

Несмотря на уникальные свойства новых синтетических волокнистых материалов, многие виды волокон третьего поколения обладают комплексом специфических особенностей, что обуславливает необходимость дальнейшей оптимизации их свойств. Поэтому актуальной задачей является разработка технологий создания специальных, модифицированных волокон с оптимизированными свойствами для каждой конкретной области их применения.

Модифицирование волокон является одним из наиболее простых и перспективных путей регулирования свойств синтетических волокон, в том числе арамидных. В частности, это касается улучшения капиллярных свойств арамидных волокон при изготовлении композиционных материалов. Наибольшее значение при этом имеет показатель смачиваемости армирующего материала связующим веществом.

Перспективным направлением для модификации волокон и тканей является использование высокочастотной (ВЧ) плазменной обработки. Плазменная обработка включает ряд процессов, приводящих к изменению не только физических и физико-химических свойств материалов, но и к изменению химического состава и структуры поверхностного слоя полимера. Обработка низкотемпературной плазмой (НТП) является экологически безвредной, менее затратной по сравнению с традиционными методами химической и физической модификации полимерных материалов.

Улучшение адгезионных свойств полимерных материалов под воздействием плазмы связано не только с очисткой поверхности от различного рода загрязнений, но и с образованием гидрофильных групп различной химической природы, обеспечивающих высокие адгезионные свойства модифицированных поверхностей. Воздействие высокочастотного емкостного (ВЧЕ) разряда пониженного давления в среде инертного газа (аргон) приводит к образованию активных свободных радикалов, которые на воздухе превращаются в гидроперекисные и перекисные, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы [6].

Таким образом, исходя из результатов ранее проведенных исследований плазмохимическая модификация волокон и тканей может обеспечить увеличение прочностных характеристик композитов за счёт повышения

смачиваемости полимерными смолами. Кроме того, прочностные свойства и теплостойкость КМ могут быть улучшены путём введения в полимерную основу наполнителей различной природы и дисперсности, что широко практикуется при формировании клеевых составов. Введение в связующие наполнителей снижают внутренние напряжения. Кроме того, введение нанодисперсных наполнителей обеспечивает такие важные характеристики, как электро- и теплопроводность, уменьшает ползучесть связующего [9].

При введении наполнителя в смолу для обеспечения максимальной прочности клеевого соединения необходимо наполнитель вводить в количествах, обеспечивающих смачивание полимером каждой его частички. Необходимо, чтобы наполнитель в смоле был распределен равномерно. При неравномерном распределении возникают агломераты частиц наполнителя, содержащие внутренние пустоты и имеющие меньший модуль, что приведёт к ухудшению свойств материала и повышению вязкости смолы при малом объеме наполнителя.

При введении наполнителей в полимерную систему они адсорбируются на границе раздела смола-наполнитель. Добавление наполнителя в эпоксидные смолы способствует совмещению смолы и отвердителя и полному их отверждению. В дисперсионных связующих он позволяет регулировать их вязкость. Введение наноразмерных наполнителей в контактные смолы приводит к увеличению их адгезии и термостабильности.

Таким образом, с учётом установленного ранее влияния дисперсных наполнителей на комплекс характеристик клеевых составов следует ожидать, что достижение эффекта повышения прочности и теплостойкости композиционных материалов на основе углеволокон, арамидных волокон и тканей следует ожидать при введении в эпоксидное и фенольно-формальдегидное связующее ультра- и нанодисперсных порошков таких веществ, как алюминий (УДА) и оксид кремния.

В качестве наполнителей в смолы были использованы нанодисперсный оксид кремния SiO_2 (среднемассовый размер частиц 40 нанометров) и ультрадисперсный порошок алюминия (среднемассовый размер частиц 250 нанометров) сферической формы.

С целью модификации ассортимента арамидных и полиэтиленовых волокон и тканей потоком ВЧЕ разряда при пониженном давлении использовалась опытно-промышленная плазменная установка. Обработку волокон и тканей проводили на плазмотроне при пониженных давлениях (18-20 Па), мощности генератора до 1500 Вт и времени обработки 30 минут. После ВЧЕ обработки волокна и нити тканей смачивались в клеящих композициях на основе эпоксидной смолы.

Проведена наработка экспериментальных образцов полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных и фенольно-формальдегидных связующих с нанодисперсным SiO_2 , ультрадисперсным Al и без них, а также волокон и нитей тканей типа Армос, Русар и углеволокон, немодифицированных и прошедших плазмохимическую модификацию.

Проведены испытания на разрыв волокон, нитей тканей и композиционных материалов на их основе на испытательной машине Quasar 100 по стандартной методике.

Комплексными исследованиями влияния низкотемпературной плазменной обработки органо- и углеволокон и нитей тканей, а также природы и содержания ультра- и нанодисперсных наполнителей на их прочностные свойства и смачиваемость эпоксидной смолой установлено, что прочность модифицированных углеродных волокон и нитей углетканей в 1,15...1,3 раза выше прочности исходных материалов. Для арамидных волокон марки Русар и Армос прочность модифицированных материалов в 1,1 раза выше исходных.

Для органопластиков на основе волокна Армос, как необработанного, так и обработанного низкотемпературной плазмой, характерно увеличение прочности независимо от содержания и природы наполнителя. При этом относительно волокна прочность органопластика возрастает в 1,5 раза независимо от того, подвергалось волокно плазменной обработке или нет. Прочность органопластика на основе волокна, обработанного плазмой, почти в 1,1 раза выше, чем у необработанного.

Введение в эпоксидную смолу наноразмерной двуокиси кремния и ультрадисперсного алюминия приводит к дальнейшему увеличению прочности органопластиков, оказывая практически равнозначное воздействие на прочностные характеристики композита при содержании наполнителя до 5% в смоле (сверх 100). Дальнейшее увеличение содержания УДА в смоле до 20% (сверх 100) приводит к дальнейшему, но менее существенному повышению прочности органопластика. Сохраняется тенденция более эффективного воздействия наполнителей на прочность органопластика на основе волокна Армос, обработанного низкотемпературной плазмой относительно необработанного.

Прочность органопластика на основе как необработанного, так и обработанного низкотемпературной плазмой волокна Русар возрастает относительно необработанного волокна в 1,5 раза. Прочность органопластиков возрастает с увеличением содержания наполнителей. При содержании в смоле 20% (сверх 100) УДА прочность органопластика

возрастает на 20% относительно композита с обработанным волокном. В целом комбинация регулирующих факторов в виде ультрадисперсного алюминия (20% в смоле сверх 100) и плазмохимическая обработка волокна приводит к увеличению прочности органопластика на основе обработанного волокна на 30%, а относительно необработанного волокна - на 93%.

Проведенные исследования подтвердили влияние низкотемпературной плазменной обработки углеродных волокон и углетканей на прочность углепластика на основе фенольно-формальдегидной смолы с наполнителями различной природы.

Установлено, что наиболее эффективным является введение в смолу ультрадисперсного алюминия, который, например, при содержании в смоле 5% (сверх 100) приводит к увеличению прочности углепластика на основе необработанного волокна на 57% относительно аналогичного углепластика без наполнителей в смоле. Прочность углепластика на основе обработанного плазмой углеродного волокна увеличивается на 67% при введении в смолу 5% (сверх 100) ультрадисперсного алюминия по сравнению с углепластиком без наполнителей в смоле и на 90% по сравнению с углепластиком на основе углеродного волокна, необработанного плазмой. Введение в смолу наноразмерной двуокиси кремния по воздействию на прочность углепластика близко к влиянию ультрадисперсного алюминия при одной и той же концентрации наполнителя в смоле.

В результате обработки ткани сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) существенно повысилась смачиваемость нитей.

Был изготовлен образец композиционного материала, состоящего из 3 слоёв арамидной ткани и 1 слоя стеклоткани, имитирующий наружную композитную оболочку защитного шлема. Испытания образца проводили путём воздействия быстролетающим стальным шариком массой 1 грамм и диаметром 6,3 мм. По результатам испытаний размер расслоений на 30% меньше, чем у образца на основе немодифицированной ткани.

При испытаниях на стойкость к удару падающей массы установлено, что прогиб оболочки образца на основе модифицированной ткани после воздействия груза на 34% меньше, чем на основе немодифицированной.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что одним из эффективных способов модификации угле-, арамидных и сверхмолекулярных полиэтиленовых волокон, а также тканей из них является обработка материалов в высокочастотной низкотемпературной плазме при соответствующем составе плазмообразующих газов, что приводит к значительному повышению прочности композиционных материалов, в том

числе при введении в смолы ультра- и нанодисперсных наполнителей, за счёт увеличения адгезионной способности волокон к полимерным связующим.

Литература

1. Корчак, В.Ю. Бронирование военной автомобильной техники. / В.Ю. Корчак, А.В. Сошников, Р.В. Реулов // Военная мысль № 10.- 2010. – С. 41-46.
2. Шульдешова, П.М. Арамидный слоисто-тканый материал для защиты от баллистических и ударных воздействий/ П.М. Шульдешова, Г.Ф. Железина. // Труды ВИАМ (электронный журнал).- 2014.- №8 (viam-works.ru).
3. Железина, Г.Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения. / Г.Ф. Железина. // Труды ВИАМ (электронный журнал).- 2013.- №4 (viam-works.ru).
4. Сергеева, Е.А. Влияние плазмы ВЧЕ-разряда на физико-механические свойства волокон и композиционных материалов. / Е.А. Сергеева, И.А. Гришанова, И.Ш. Абдуллин. // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - №7. – С. 109-112.
5. Сергеева, Е.А. Плазменная гидрофилизация арамидной ткани для создания баллистических композитов / Е.А. Сергеева, А.Р. Гайнутдинова // Дизайн. Материалы. Технология.- 2012.- № 1 (21). – С. 80-83.
6. Сергеева, Е.А. Изменение поверхностных и физико-механических свойств арамидных волокон, модифицированных потоком плазмы высокочастотного емкостного разряда пониженного давления / Е.А. Сергеева, А.Р. Ибатуллина // Вестник Казан. технологического университета. – 2012. - №4. – С. 63-66.
7. Перепелкин, К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты / К.Е. Перепелкин. // М.: НО и Т.- 2009. – 380 с.
8. Ефремов, А.М. Вакуумно-плазменные процессы и технологии: Учебное пособие. / А.М. Ефремов, В.И. Светцов, В.В. Рыбкин. // Изд-во Иван. гос. хим. -технол. ун-та. г. Иваново.- 2006. – 260 с.
9. Кардашов, Д.А. Полимерные клеи. Создание и применение / Д.А. Кардашов, А.П. Петрова. – М.: Химия, 1983. – 256 с.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ КЛАССОВ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ТРУБОПРОВОДНЫХ СИСТЕМАХ. ПРОБЛЕМЫ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

А.И. Ермилова, В.В. Битт, Е.В. Калугина, М.И. Горюловский

*ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК»,
ул. Генерала Дорохова, д.14, стр.1, 119530, Москва, Россия*

В настоящее время наблюдается положительная динамика применения полимерных труб в локальных сетях горячего водоснабжения и отопления. Для этих целей преимущественно используют сшитый полиэтилен (ПЕХ), полипропилен (ПП), а также все больше набирающий популярность среди новых классов материалов термостойкий полиэтилен (ПЭ-RT) [1].

Но, несмотря на широкий выбор, в трубной промышленности возникает необходимость в новых полимерных композиционных материалах, способных сохранять свои свойства, в первую очередь барьерные и физико-механические, при высоких температурах эксплуатации. Решение данной проблемы может быть связано как с изменением конструкции трубы, например, включение специального барьерного слоя, призванного ограничить диффузию кислорода через стенку трубы, так и с применением термостойких термопластов с пониженной проницаемостью в качестве матричного полимера.

В данной работе было проведено сравнительное исследование эксплуатационных свойств композиций на основе полиамида-6 (ПА6+МаПЭ+3% ОМТ) и полифениленсульфида (ПФС 55+20% ФЭ). Состав композиций представлен в таблице 1. Образцы для испытаний вырезались из лент, полученных на одношнековом экструдере ЛЭК-30 с последующим каландрованием расплава, в продольном направлении.

Таблица 1 – Состав исходных композиций

Композиция	Компоненты
ПА6+МаПЭ+3% ОМТ	Полиамид-6 (ПА6) Малеинизированный полиэтилен (МаПЭ) 3 масс.% органомодифицированного монтмориллонита (ОМТ)
ПФС 55+20% ФЭ	Полифениленсульфид (ПФС 55) 20 масс.% функционального эластомера на основе сополимера этилена и глицидилметакрилата (ФЭ)

Определение газопроницаемости образцов согласно ISO 15105-1 и ISO 15106.3-2003 показало, что композиция ПФС 55+20 % ФЭ характеризуется высокими барьерными свойствами наравне с ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ (таблицы 2). При повышении температуры испытания с 23 °С до 90 °С возрастает коэффициент проницаемости по кислороду в 5÷6 раз.

Таблица 2 – Газопроницаемость полимерных материалов

Композиция	Коэффициент проницаемости по O ₂ · 10 ¹¹ , см ³ ·см/см ² ·с·см рг. ст				Коэффициент проницаемости по CO ₂ · 10 ¹¹ , см ³ ·см/см ² ·с·см рг. ст	Коэффициент паропроницаемости, г/м ² ·24 ч
	23°С	23°С	90°С	90°С		
	90% RH	0% RH	45% RH	0% RH		
ПА6+МаПЭ+3%ОМТ	1,05	1,15	5,3	7,5	1,04	0,453
ПФС 55+20%ФЭ	0,42	0,74	5,9	6,9	0,39	0,723

На рисунке 1 представлены типичные кривые растяжения для образцов ПФС 55+20% ФЭ, полученные согласно ГОСТ 11262 со скоростью деформации 50 мм/мин в широком диапазоне температур. При температурах $T < T_c$ (для ПФС $T_c = 85-90$ °С [2]) композиция ведет себя хрупко, наблюдаются достаточно низкие деформации. При температурах свыше 100 °С наблюдается холодная вытяжка без образования шейки, при этом напряжение возрастает в процессе растяжения образца.

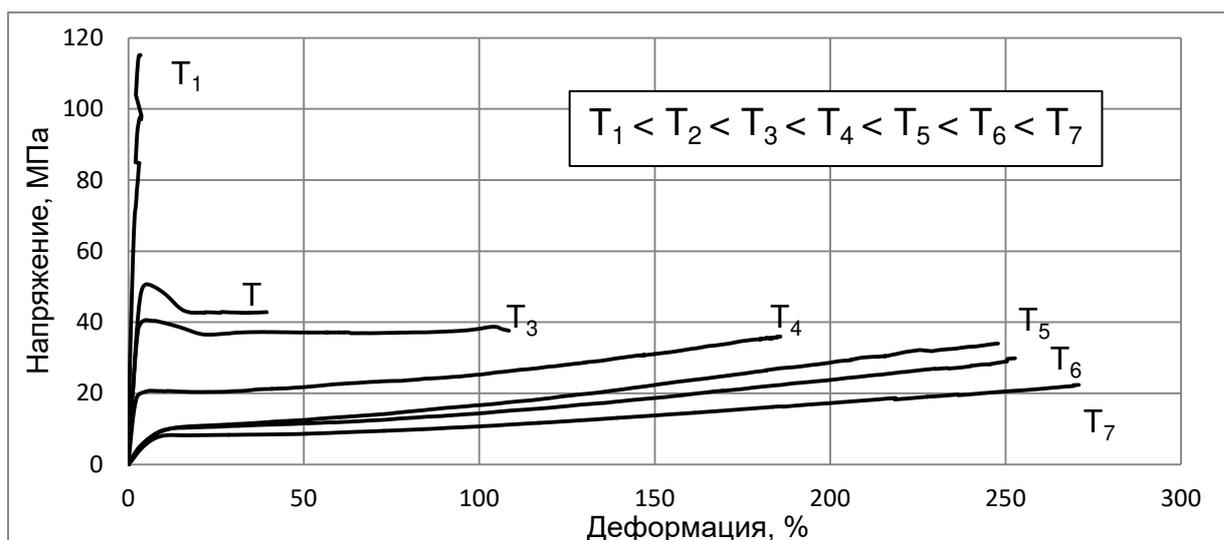


Рисунок 1 – Диаграмма растяжения образцов ПФС 55+20% ФЭ в широком диапазоне температур: $T_1 =$ «минус» 50 °С, $T_2 = + 23$ °С, $T_3 = + 50$ °С, $T_4 = + 100$ °С, $T_5 = + 150$ °С, $T_6 = + 200$ °С, $T_7 = + 240$ °С

С увеличением температуры для всех композиций наблюдается снижение, как модуля упругости, так и напряжения при разрыве (рисунок 2).

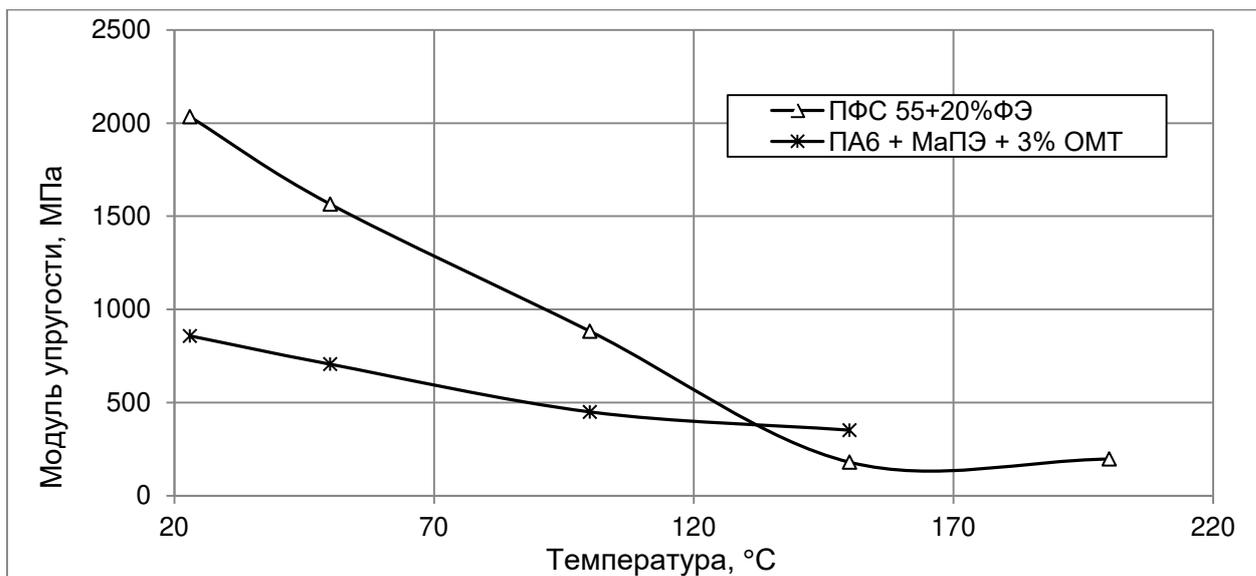


Рисунок 2 – Зависимость модуля упругости при растяжении образцов композиций от температуры (интервал испытаний образцов ПА-6+МаПЭ+3% ОМТ от +23 до +150 °C, для ПФС 55+20%ФЭ от +23 до +200 °C)

Во всем диапазоне температур испытания для образцов ПА 6+МаПЭ+3%ОМТ напряжение при разрыве выше по сравнению с композициями на основе ПФС (рисунок 3).

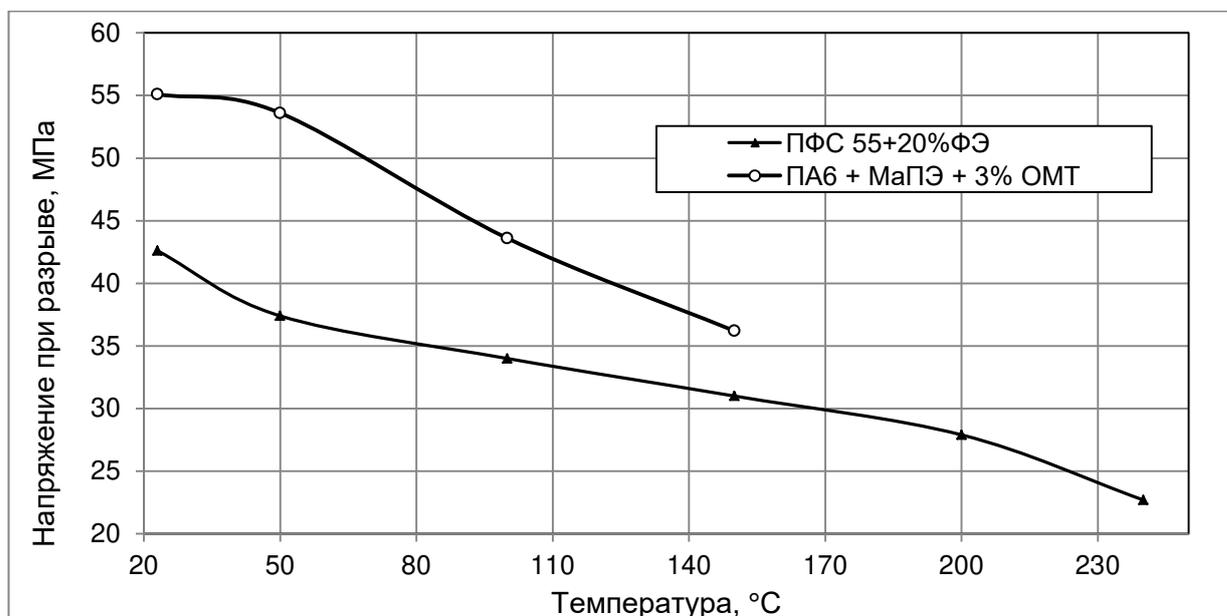


Рисунок 3 – Зависимость напряжения при разрыве образцов полимерных материалов от температуры (интервал испытаний образцов ПА 6+МаПЭ+3% ОМТ от +23 до +150 °C, для ПФС 55+20%ФЭ от +23 до +200 °C)

Следует отметить, что ПФС характеризуется целым рядом уникальных свойств, однако у него есть и недостатки: низкая ударостойкость, высокая хрупкость и возможность деформации. Поэтому введение ФЭ в полифениленсульфид решает проблему эластификации, значительно повышая его ударную вязкость. Композиция на основе полиамида-6 сочетает в своей структуре жесткость и эластичность, поэтому при комнатной температуре обладает наибольшей ударной вязкостью (рисунок 4).

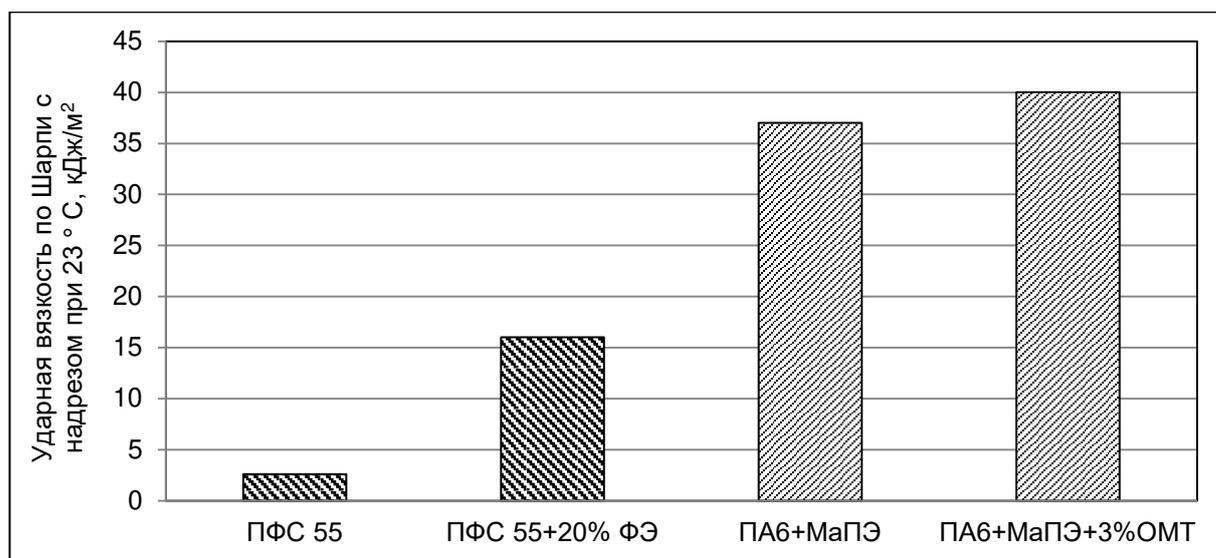


Рисунок 4 – Ударная вязкость композиций полимерных материалов

Оценка теплостойкости по методу Вика согласно ГОСТ 15088 – 83 показала, что композиции ПФС характеризуются способностью не размягчаться при большей температуре, чем ПА6+МаПЭ+3% ОМТ (таблица 4).

По показателю КЛТР максимальное значение имеют образцы композиции ПА6+МаПЭ+3% ОМТ. Поскольку в случае сильного различия в показателе КЛТР для контактирующих материалов возможно развитие внутренних напряжений и разрушение изделия, то определение этого показателя представляет значительный интерес при описании свойств полимерного композиционного материала, используемого в многослойных полимерных трубах.

Таблица 4 – Результаты определения теплофизических свойств и ударной вязкости материалов

Материал	ПФС 55+20% ФЭ	ПА6+МаПЭ+3% ОМТ
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом при 23 °С, кДж/м²	12	40 Р (частичное разрушение)
Теплостойкость по Вика, °С (10/50 Н)	>250 / 159	206 / -
Коэффициент линейного термического расширения α , $\cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$	102	180

Согласно представленным результатам исследований высокие барьерные и физико-механические свойства при повышенных температурах позволяют рассматривать композиции на основе полиамида-6 и полифениленсульфида как перспективные материалы для применения в трубопроводных системах.

Литература

1. Рынок полимерных материалов: обзор 2016 года, прогнозы и перспективы/ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: URL: <http://izvestia.ru/news/653454>. (Дата обращения: 14.04.2017).

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

МЕТАЛЛООКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ. ПАРОТЕРМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВЫХ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Е.Ю. Пошивалова, И.В. Родионов, А.М. Михайлова

¹ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина», ул. Политехническая, д.77, 410054, Саратов, Россия

В настоящее время газотермические металлооксидные покрытия представляют большой практический интерес при их использовании на стальных (12Х18Н9Т, 12Х18Н10Т) и титановых (ВТ1-0, ВТ1-00, ВТ6, ВТ16) медицинских имплантатах. Формирование данных покрытий может осуществляться в специализированных электронагревательных устройствах (электропечи сопротивления, установки индукционного нагрева, печи паротермической обработки) с применением различных реакционных окислительных сред, представляющих воздух, перегретый водяной пар, смеси инертных и окисляющих газов [1-3].

Термическое модифицирование поверхности имплантатов с помощью процессов оксидирования позволяет придать им повышенные механические показатели за счет формирования на поверхности тонкого слоя собственных оксидов металлов, входящих в химический состав металлической основы. Образующиеся на поверхности металлооксидные соединения в виде покрытия отличаются от металла основы повышенными механическими, физическими и антикоррозионными характеристиками, а также способностью длительное время сохранять свои функциональные свойства без разрушения металлооксидной матрицы.

Наиболее распространенными способами термического оксидирования являются воздушно-термическое и паротермическое оксидирование, предполагающие использование в качестве реакционной технологической среды воздух и перегретый водяной пар соответственно.

Поэтому целью работы являлось исследование возможности получения на металлических имплантатах микропористых воздушно-термических и паротермических оксидных покрытий, способных срастаться с костной тканью.

При исследовании характеристик термооксидированных поверхностей стальных и титановых образцов было установлено, что покрытия на стали 12Х18Н9Т, полученные способом воздушно-термического оксидирования, имеют, в основном, четырехфазную структуру, включающую интерметаллид FeNi, Fe, оксиды Ti_2O_3 и Fe_2O_3 . Оксиды Cr и Ni присутствовали в покрытии в весьма малых, «следовых» количествах, что, вероятнее всего, связано с высокой жаростойкостью этих элементов, а также трудностью идентификации не-

которых слабоинтенсивных дифракционных линий при рентгенофазовом анализе. Покрытия на титановом сплаве ВТ16, созданные паротермическим оксидированием, характеризовались фазовым составом, включающим, в основном, нестехиометрический диоксид TiO_2 с наличием весьма малого содержания низших оксидов Ti_2O_3 и Ti_3O_5 .

При профилометрическом исследовании и оптико-микроскопическом анализе установлено, что рельеф и морфологическая структура поверхности покрытий стальных и титановых образцов носят геометрически развитый характер, что является следствием формирования термических металлооксидных слоев на предварительно пескоструйно обработанных металлических поверхностях, имеющих исходную выраженную микрошероховатость. Образование и рост покрытий на таких микрошероховатых поверхностях происходит по принципу копирования профиля рельефа исходной поверхности основы профилем рельефа получаемых оксидных покрытий. В результате создается морфологически развитое шероховатое покрытие с гетерогенной поверхностной структурой, имеющей многочисленные микронеровности, включая открытые поры, углубления и частицы различного размера. Такая структура термооксидированных поверхностей является благоприятной для проникновения костных клеток в микронеровности, образованные частицами оксидов, и может обеспечить эффективное взаимодействие медицинских имплантатов с прилегающей костной тканью.

Так, величина суммарной открытой пористости у воздушно-термических оксидных покрытий на стальных образцах достигала 34% при наибольшей температуре обработки, у паротермических покрытий на титановых образцах она составляла 60% при максимальном выбранном значении температуры оксидирования (табл.). При этом шероховатость термооксидированной поверхности нержавеющей стали 12Х18Н9Т характеризовалась несколько меньшими значениями параметров микронеровностей в сравнении с термооксидированной поверхностью титанового сплава ВТ16, что связано с разнотолщинностью покрытий, получаемых различными способами оксидирования (таблица 1).

При больших значениях толщины металлооксидов, получаемых при повышенных температурах и продолжительности термического модифицирования, в покрытиях возникают значительные внутренние напряжения, из-за которых происходит микрорастрескивание оксидных слоев и, как следствие, повышение степени шероховатости и морфологической гетерогенности поверхности. Данное явление образования микротрещиноватой и открытопористой структуры термооксидных покрытий является благоприятным для эффективного физико-механического взаимодействия поверхности оксидированных медицинских имплантатов с прилегающей костной тканью.

Таблица 1 – Характеристики газотермических покрытий, полученных различными способами оксидирования имплантатов

Способ газотермического оксидирования	Материал имплантатов	Режимы обработки			Характеристики покрытий							
		$p_{\text{среды}}$, атм	t , °C	τ , ч	фазовый состав	толщина, мкм	пористость, %	размер пор, мкм	размер частиц, мкм	Шероховатость, мкм		
										R_a	R_{max}	S_m
Воздушно-термическое	сталь 12X18H9T	норм.	400-500	0,5	Fe, Fe ₂ O ₃ , FeNi, Ti ₂ O ₃	25-40	29-34	28-30	15-20	1,1-1,4	5,6-5,8	~8
Паротермическое	титановый сплав BT16	1,2-1,3	550-650	2	TiO ₂ , Ti ₂ O ₃ , Ti ₃ O ₅	55-80	35-60	35-40	18-25	1,2-1,6	5,4-6,3	10-18

Путем проведения испытаний *in vivo* на лабораторных животных (кроликах) установлено, что стержневые титановые и стальные имплантаты без термического оксидного покрытия (контрольная группа образцов) не проявили способность к интеграционному взаимодействию с костной тканью по истечении 50 суток клинического испытания. На поверхности таких имплантатов отсутствовал костный регенерат, не происходило прочное соединение кости с металлической поверхностью стержней без открытопористого шероховатого покрытия. Имплантаты контрольной группы характеризовались низкой прочностью закрепления в костной ткани, с течением времени подвергались расшатыванию с проявлением воспаления окружающих тканей.

Оксидные покрытия с микропористой структурой, сформированные на стальных и титановых образцах различными способами оксидирования, обеспечили в различной степени выраженную интеграцию поверхности имплантатов с костной тканью. При использовании стальных имплантатов с воздушно-термическим оксидным покрытием, полученным при $t = 400$ °C и $\tau = 0,5$ ч, наблюдалось некоторое физико-механическое взаимодействие имплантатов с костью, о чем свидетельствуют взаимосвязанные с покрытием костные фрагменты, выявленные на поверхности имплантатов после их удаления из организма лабораторных животных. Стальные имплантаты с воздушно-термическим оксидным покрытием, созданным при повышенной температуре обработки, составляющей $t = 500$ °C, проявили более высокую остеointеграционную способность, в результате которой на поверхности образцов формировалось увеличенное количество новообразованной костной ткани, прочно связанной с покрытием.

Титановые имплантаты с паротермическими оксидными покрытиями

вследствие их повышенной степени шероховатости и открытой пористости способствовали присоединению к поверхности значительного объема костного регенерата, что свидетельствует о протекании на такой термомодифицированной поверхности интенсивного костеобразования и о выраженной остеointegrационной способности применяемых оксидных покрытий.

Таким образом, наилучшую способность к интеграционному взаимодействию с костью проявили покрытия стержневых титановых имплантатов, полученные способом паротермического оксидирования при температурах 550 и 650 °С с продолжительностью 2 ч.

Кроме того, в современной травматологии и ортопедии широко применяются стержневые имплантаты (остеофиксаторы), выполняемые из биоинертных металлических материалов (нержавеющей стали, титана и сплавов на его основе) и входящие в конструктивный состав аппаратов внешнего чрескостного остеосинтеза. Данные имплантаты должны обладать целым набором физико-химических и механических характеристик для эффективного приживления и выполнения своих медицинских функций. Указанные характеристики обеспечиваются, в основном, благодаря специальным биосовместимым покрытиям, наносимым на поверхность имплантатов различными методами. Наряду с широко применяемыми материалами в качестве покрытий медицинского назначения могут использоваться и собственные оксиды ряда металлов, создаваемые путем оксидирования [4].

Высокая прочность закрепления термооксидированных имплантатов в кости может обеспечиваться за счет создания тонкослойных оксидных покрытий со способностью эффективного физико-механического сцепления с прилегающей костью. Такая способность обусловлена наличием у металлооксидных покрытий системы элементов поверхности, характеризуемой выраженной шероховатостью и морфологической гетерогенностью [5].

Наиболее распространенным, малозатратным и эффективным методом оксидирования металлов и их сплавов является газотермическое оксидирование, позволяющее получать биосовместимое покрытие на различных металлических материалах имплантационного назначения путем модифицирования поверхности металлооксидными соединениями, образующими тонкослойные поликристаллические структуры с высокой морфологической гетерогенностью. Основными способами газотермического оксидирования (модифицирования) являются воздушно-термическое и паротермическое оксидирование.

В качестве образцов служили имплантаты в виде винтовых стержней для чрескостного остеосинтеза длиной 35 мм и диаметром 3 мм, изготовленные путем токарной обработки прутков из титанового сплава ВТ16 (ГОСТ 19807-74). Подготовка поверхности образцов проходила в несколько этапов и включала

пескоструйную обдувку электрокорундовыми частицами и ультразвуковое обезжиривание в спиртовом моющем растворе. Газотермическая обработка проводилась с использованием способа паротермического оксидирования. Процесс проводился в камерной электропечи экспериментальной нагревательной установки при температурах 550 и 650 °С и выдержке 2 ч в атмосфере перегретого водяного пара. Паровая реакционная среда подавалась в камеру печи установки под давлением 1,2-1,3 атм, которое поддерживалось на протяжении всей продолжительности оксидирования. Получение оксидных покрытий происходило в условиях взаимодействия поверхности титановых образцов с реакционными компонентами парогазовой среды, в результате чего формировались поверхностные металлооксидные системы определенной толщины и структуры.

К числу наиболее важных характеристик, исследуемых термооксидных покрытий относились фазовый состав, толщина, шероховатость поверхности, пористость и морфология.

Было установлено, что покрытия на титановом сплаве ВТ16, характеризовались фазовым составом, включающим, в основном, нестехиометрический диоксид TiO_2 с наличием весьма малого содержания низших оксидов Ti_2O_3 и Ti_3O_5 .

Толщина оксидных слоев составляла следующие значения: при 550 °С в течение 2 ч – $h=3,5$ мкм, при 650 °С в течение 2 ч – $h=4,7$ мкм.

Установлено, что структура термомодифицированных поверхностей (рисунок 1) является благоприятной для проникновения костных клеток в микронеровности, образованные частицами оксидов, и может обеспечить эффективное взаимодействие медицинских имплантатов с прилегающей костной тканью. Величина суммарной открытой пористости на образцах составляла 60% при наибольшем выбранном значении температуры оксидирования.

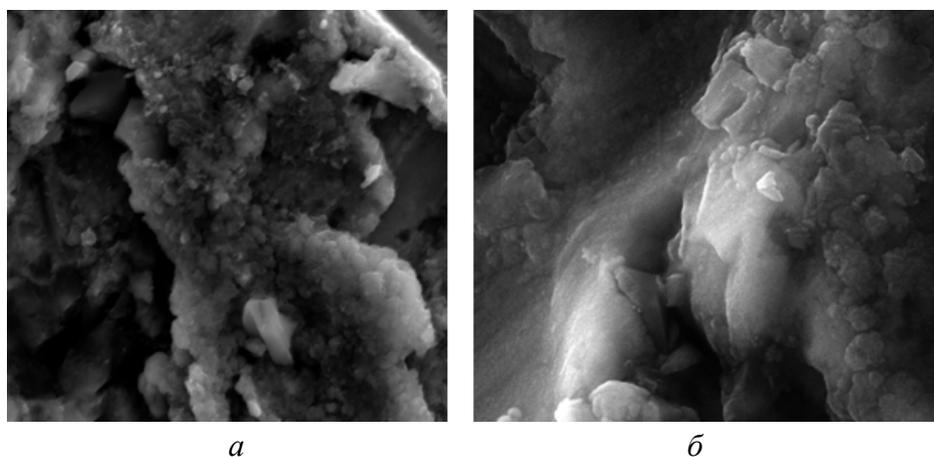


Рисунок 1 – Структура тонкопленочных поликристаллических оксидных покрытий, полученных на титановых (ВТ16) образцах паротермическим

оксидированием (x2000) при: $a - t=550\text{ }^{\circ}\text{C}, \tau=2\text{ ч}; b - t=650\text{ }^{\circ}\text{C}, \tau=2\text{ ч}$

Путем проведения испытаний *in vivo* на лабораторных животных (кроликах) установлено, что покрытия способствовали присоединению к поверхности значительного объема костного регенерата, что свидетельствует о протекании на такой термомодифицированной поверхности интенсивного костеобразования и о выраженной остеоинтеграционной способности применяемых оксидных покрытий. Было установлено, что наилучшую способность к интеграционному взаимодействию с костью проявили тонкопленочные покрытия стержневых титановых имплантатов, полученные при температуре паротермического оксидирования $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ с продолжительностью 2 ч.

Литература

1. Родионов И.В., Бутовский К.Г. Коррозионное поведение оксидных биопокровов костных титановых имплантатов, получаемых паротермическим оксидированием // Технологии живых систем. Т.3, №5-6, 2006. – С. 74-78.

2. Родионов И.В., Бутовский К.Г. Основные функциональные свойства парооксидных биопокровов костных титановых имплантатов // Инженерная физика. №5, 2006. – С. 37-46.

3. Патент РФ на изобретение № 2332239. Способ получения биосовместимого покрытия на остеофиксаторах из титана / Родионов И.В., Бутовский К.Г., Бейдик О.В., Ткачева А.В.

4. Родионов И.В., Бутовский К.Г. Коррозионное поведение оксидных биопокровов костных титановых имплантатов, получаемых паротермическим оксидированием // Технологии живых систем. Т.3, №5-6, 2006. – С. 74-78.

5. Родионов И.В., Бутовский К.Г. Основные функциональные свойства парооксидных биопокровов костных титановых имплантатов // Инженерная физика. №5, 2006. – С. 37-46.

ДВУМЕРНЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ СИСТЕМЫ, ФОРМИРУЕМЫЕ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КАВИТАНДАМИ КЛАССА КУКУРБИТУРИЛОВ

Е.В. Стенина¹, Л.Н. Свиридова¹, В.Ф. Стенин²

¹ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Ленинские Горы, д.1, стр.3, 119991, Москва, Россия

²ФГБУН 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 последние годы одно из направлений создания инновационных материалов тесно связано с применением супрамолекулярных соединений, что позволяет создавать с их участием новые полимерные материалы, материалы для разделения смесей и контролируемой доставки биологически активных соединений, металлические наночастицы, пленки, модифицировать поверхности.

Супрамолекулярная химия является одной из стремительно развивающихся областей химии. Один из основателей этой области науки, Ж.-М.Лен, лауреат Нобелевской премии, которой он был удостоен в 1987 г., дал определение супрамолекулярной химии как «химии молекулярных ансамблей и межмолекулярных связей». Значительная часть супрамолекулярной химии обязана развитию во второй половине 60-х годов химии макроциклов, в частности макроциклических лигандов для катионов металлов (краун-эфир, циклодекстрины, каликсарены, криптанды). В последние годы большое внимание исследователей привлекают макроциклические кавитанды (молекулы, обладающие внутримолекулярными полостями) ряда кукурбитурилов. Молекулы этих органических макроциклических кавитандов имеют форму полых бочонков, сформированных из n гликольурильных фрагментов, соединенных метиленовыми мостиками. Полученные в этой области результаты обобщены в нескольких обзорах и монографиях [1-4].

В настоящее время синтезированы кукурбитурилы с n в интервале 5 – 8,10 (СВ5–СВ8, СВ10). Благодаря большой гидрофобной внутримолекулярной полости этих кавитандов (0,82-4,79 нм³ для СВ5–СВ8), они могут выступать в роли “молекул-хозяев”, образуя соединения включения с “молекулами-гостями” соответствующих размеров.

		CB[5]	CB[6]	CB[7]	CB[8]
outer diameter (Å)	a	13.1	14.4	16.0	17.5
cavity (Å)	b	4.4	5.8	7.3	8.8
	c	2.4	3.9	5.4	6.9
height (Å)	d	9.1	9.1	9.1	9.1
cavity volume (Å³)	-	82	164	279	479

Подобное уникальное сочетание свойств позволяет кукурбитурилам одновременно включать во внутреннюю гидрофобную полость органические молекулы или ионы и связывать катионы металлов. Эти особенности, а также структурная жесткость молекул кукурбитурилов, обеспечивающая высокую селективность при комплексообразовании, делают эти вещества перспективными для создания разнообразных супрамолекулярных соединений и на их основе – новых гибридных органо-неорганических материалов. Таким образом, кукурбитурилы представляют собой важные “строительные блоки” для супрамолекулярной химии. Особый интерес в этом ряду представляют инклюзивные комплексы типа «гость-хозяин», образуемые кавитандами ряда кукурбитурилов с органическими красителями в связи с перспективой их использования в лазерных и информационных технологиях, в биологии, медицине и других областях науки и техники. С использованием супрамолекулярных комплексов макроциклических лигандов, в том числе кукурбитурилов, с молекулами хромофоров и редокс-активных соединений в настоящее время развивается новая стратегия функционализации межфазных границ. Применение супрамолекулярных комплексов этого типа позволяет иммобилизовать на межфазной границе частицы «гостя», которые не адсорбируются на ней непосредственно, и в целом оптимизировать работу такой гибридной системы. Подобные новые системы на основе молекулярных контейнеров должны найти применение в таких прикладных областях как сенсоры, солнечные батареи, электрохромные окна. Отдельное направление в этой области связано с изучением свойств коллоидных систем (коллоиды золота, серебра) в присутствии СВн. В единичных работах установлен факт адсорбции соединений этого ряда на золоте, серебре, палладии и некоторых окислах (TiO₂, Fe₂O₃).

Для установления закономерностей функционирования таких систем необходимо изучение адсорбционных явлений на межфазных границах в этих системах, однако такие данные в литературе отсутствуют. Лишь в

последние годы на кафедре электрохимии МГУ начаты систематические исследования свойств адсорбционных слоев ряда кукурбитурилов на межфазных границах, в том числе на границе электрод/раствор. В работах этой кафедры разработаны методы исследования адсорбции поверхностно-активных органических соединений (ПАОВ) на границе электрод/раствор и создана теория этих явлений. В последние годы здесь создан регрессионный метод, позволяющий находить комплекс значений параметров, характеризующих свойства адсорбатов. Важнейшими параметрами адсорбции являются константа адсорбционного равновесия, характеризующая выигрыш энергии при адсорбции молекулы ПАОВ на поверхности электрода, и безразмерный параметр a , характеризующий интенсивность межмолекулярного (латераль-ного) взаимодействия в адсорбционном слое. При значениях $a/2$ изотерма адсорбции приобретает S-образную форму, что предопределяет возможность реализации в слое адсорбата двумерных фазовых переходов и, соответственно, появления двумерных конденсированных адсорбционных слоев (ДКС) и возникновения неравновесных состояний слоя адсорбата. Установлено, что на подвижной границе жидкий электрод/раствор возникновение таких неравновесных состояний приводит к повышению пограничного натяжения на этих участках. В условиях неполного заполнения поверхности это приводит к относительной устойчивости островков монослоя на границе и возникновению гидродинамической неустойчивости границы вследствие значительных градиентов пограничного натяжения (эффект Марангони, полярнографические максимумы третьего рода). Было показано, что подобные необычные явления возникают при адсорбции органических соединений с жесткой каркасной структурой молекул (камфара, борнеол, производные адамантана) [5].

Молекулы кукурбитурилов также обладают жесткой, симметричной по форме структурой, что позволяет предположить возможность формирования ими достаточно плотных слоев адсорбата. В настоящее время на модельном Hg-электроде методом импедансметрии исследована адсорбция СВ5 – СВ8 из раствора 0,1 М Na₂SO₄ [6]. В этом фоновом растворе эти лиганды формируют комплексы с катионом натрия, наиболее прочный комплекс образует СВ6. Типичные зависимости дифференциальной емкости (C) от потенциала (E) для этих систем приведены на рисунке 1.

Эти данные, полученные для системы 0,1 М Na₂SO₄+СВ7, свидетельствуют об очень высокой поверхностной активности адсорбирующихся на электроде соединений, о чем говорит достижение предельных заполнений поверхности при очень низких концентрациях СВ_n в растворах (10^{-4} – 10^{-5} М).

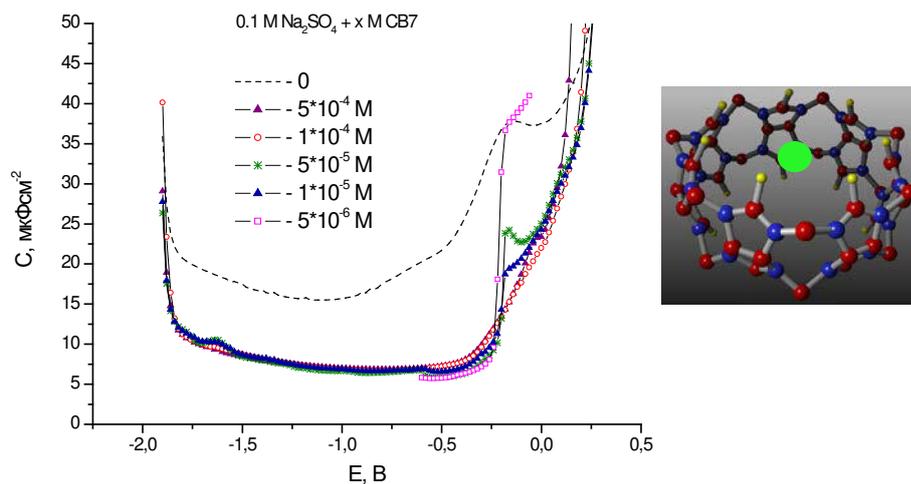


Рисунок 1 – C, E - зависимости для системы $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4 + \text{CB7}$

Полученные данные свидетельствуют также о необычно широкой (-2 В) области потенциалов адсорбции исследованных соединений (для обычных ПАОВ эта область не превышает 1 В). Следует отметить наличие на C, E -зависимостях двух участков, относящихся к противоположным зарядам поверхности электрода. Для участка, относящегося к области положительных зарядов поверхности электрода, характерны более высокие значения C и значительно более медленное формирование адсорбционного слоя. Эти особенности адсорбционного поведения были объяснены различной природой частиц, адсорбирующихся в этих интервалах потенциалов: в области отрицательных зарядов электрода адсорбируются комплексы CB7Na^+ , а при положительных зарядах адсорбционный слой формируется из нейтральных молекул лиганда.

Параметры слоев адсорбата, отвечающих противоположным по знаку зарядам поверхности электрода, сильно различаются. Положительное значение параметра φ_N (характеризующего сдвиг точки нулевого заряда при адсорбции) для области отрицательных зарядов поверхности электрода свидетельствует об адсорбции катионов, а противоположный знак этого параметра для области положительных зарядов поверхности – об адсорбции молекул лиганда при ориентации их карбонильными группами к поверхности электрода. Положительное значение параметра a при адсорбции комплексного катиона говорит о притягательном межмолекулярном взаимодействии частиц адсорбата. При положительных зарядах поверхности электрода это взаимодействие становится отталкивательным. Значение параметра Γ_m в области отрицательных зарядов поверхности практически в 2 раза больше, чем при положительных зарядах, что вероятно можно объяснить формированием бислошной структуры адсорбционного слоя. Образованию

таких структур благоприятствует комплексообразование с неорганическими катионами, поскольку один катион может одновременно взаимодействовать с карбонильными портами двух лигандов. Очень интересным является обнаруженный факт практического совпадения хода зависимостей параметров адсорбции и констант прочности комплексов от размера молекулы кавитанда (числа гликольурильных фрагментов) (рисунок 2). Подобное соответствие свидетельствует о глубокой связи свойств изучаемых макроциклических комплексов с особенностями их адсорбционного поведения.

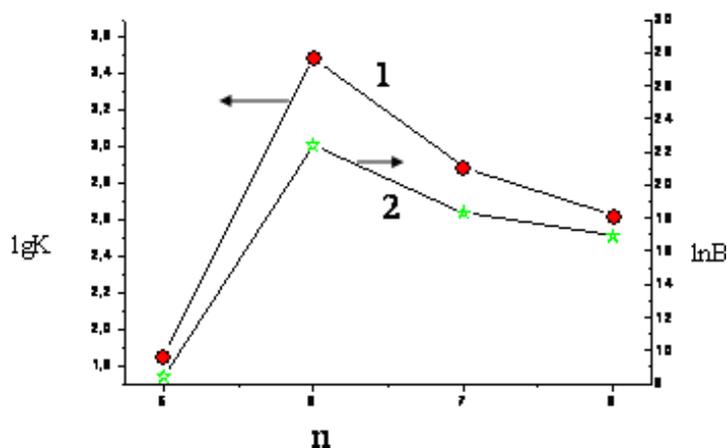


Рисунок 2 – Зависимости параметров $\lg K(1)$ и $\ln B(2)$ от размеров молекулы СВ

Большой интерес исследователей в последние годы привлекают коллоидные системы из металлических наночастиц, в частности из золота и серебра. Такие системы перспективны для использования в медицине и нанотехнологии. Большой проблемой при их использовании является повышение устойчивости подобных систем. Установлено, что в присутствии СВ_n удастся достичь значительного увеличения времени жизни этих систем. Нами методом флуоресцентной спектроскопии было исследовано поведение комплекса СВ₆ со стириловым красителем в системах, содержащих наночастицы серебра. Обнаружен эффект тушения флуоресценции флуорофора, адсорбированного на наночастицах серебра, что объяснено влиянием поверхностного плазмонного резонанса. Эти данные позволяют найти количество адсорбированного на поверхности наночастиц серебра комплекса СВ₇ с красителем и оценить параметры адсорбции этого комплекса. Некоторые из этих параметров оказались близки к найденным для случая адсорбции на идеально гладком Hg-электроре, однако значение параметра a значительно ниже, что может быть объяснено существенным

различием морфологии этих электродов. Шероховатость поверхности наночастиц может препятствовать формированию максимально упорядоченного адсорбционного слоя.

В данном исследовании впервые получены фундаментальные характеристики двумерных композитных систем, формируемых на межфазных границах представителями нового класса макроциклических кавитандов – кукурбитурилов.

Литература

1. Lehn J.M.// Pure & Appl. Chem.- 1980.- V.52, – P. 2303-2319.
2. Дж.В.Стид, Дж.Л.Этвуд Супрамолекулярная химия. В двух томах. Москва. ИКЦ «Академкнига». 2007.
3. J. W. Lee, S. Samal, N. Selvapalam, H.-J. Kim and K. Kim // Acc.Chem. Res.- 2003.-V. 36. – P. 621-630.
4. Masson, E., Ling, X., Joseph, R., Kyeremeh-Mensah, L., Lu, X.//RSC *Advances*. - 2012.- V. 2. – P.1213-1247.
5. Frumkin A.N., Fedorovich N.V., Damaskin B.B., Stenina E.V., Krylov V.S. // Journal of Electroanalytical Chemistry, Elsevier Sequoia.- 1974.-V. 50. – P.103-111.
6. Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Петров Н.Х.// Электрохимия.- 2017.- Т.53. – С.103-109.

ОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ФОТОХРОМИЗМОМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

В.А. Барачевский^{1,2}

¹ *Центр фотохимии РАН - филиал ФГУ «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Новаторов, д. 7а, корп.1, 119421, Москва, Россия*

² *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*

Явление фотохромизма заключается в обратимом фотоиндуцированном изменении физико-химических свойств и, прежде всего, окраски, а также оптических, электрических, магнитных и других характеристик. В силу этого оно привлекает особое внимание к перспективам его применения в различных областях [1-5]. Большинство известных фотохромных соединений, систем и материалов на их основе окрашиваются под действием УФ или солнечного излучения (схема 1). Поэтому они получили название фотохромных соединений с положительным (прямым) фотохромизмом.

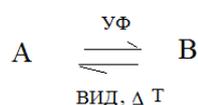


Схема 1

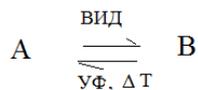


Схема 2

Фотохромные материалы с положительным фотохромизмом используются в модуляторах света, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от интенсивности излучения, в частности, в офтальмологических линзах, фотохромных регистрирующих средах, в том числе для трехмерной оптической памяти, фотопереключателех различного типа, оптических химических сенсорах для определения содержания катионов металлов и в других областях.

Менее значительное внимание уделяется синтезу и исследованию свойств фотохромных соединений, систем и материалов с отрицательным (обратным) фотохромизмом (схема 2), который проявляется в фотоиндуцированном исчезновении или изменении их окраски. Они могут применяться как в традиционных областях, например, для совершенствования разрабатываемых фотохромных регистрирующих сред, так и для создания изделий с новыми свойствами, в частности одежды и маскировочных

покрытий, автоматически изменяющих окраску в зависимости от интенсивности солнечного излучения, фотоуправляемых театральные декораций, в качестве фотохромных меток в биологических исследованиях и т.п.

В связи с возрастающими в последнее время потребностями в фотохромных материалах с отрицательным фотохромизмом возникла необходимость анализа результатов, достигнутых в его изучении и применении. В данном обзорном докладе рассмотрены основные типы и свойства фотохромных органических соединений, обладающих отрицательным фотохромизмом, а также материалов на их основе. Для удобства читателей результаты исследований анализируются в соответствии с классами органических веществ с отрицательным фотохромизмом.

Спиропираны

Ряд соединений этого типа, а также систем на их основе проявляют отрицательный фотохромизм в соответствии со схемой 3.

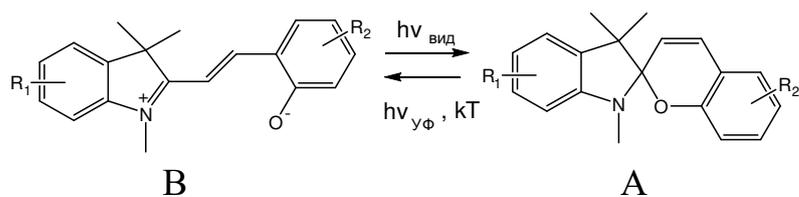
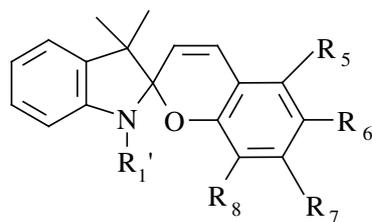


Схема 3

В отличие от положительного фотохромизма спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов) исходная окрашенная мероцианиновая форма В под действием видимого света, поглощаемого этой формой, превращается в фотоиндуцированную термодинамически неустойчивую бесцветную спиропирановую форму А. Эта форма самопроизвольно или под действием УФ света превращается в исходную мероцианиновую форму В. Процесс самопроизвольного окрашивания ускоряется при нагревании системы.

Наибольшее внимание уделялось исследованию отрицательного фотохромизма индолиновых нитрозамещенных спиропиранов.



Отрицательный фотохромизм этих фотохромных соединений обусловлен несколькими причинами, связанными со смещением равновесия между циклической и мероцианиновой формами в сторону последней [6]. К числу основных причин относятся природа заместителей [7], высокая полярность окружения (рисунок 1) [8], водородная связь [9], введение в полимерную матрицу [10], сопряжение с макромолекулами [11], образование комплексов молекул мероцианиновой формы с ионами металлов [12], а также протонирование мероцианиновой формы спиропиранов (рисунок 2) [13].

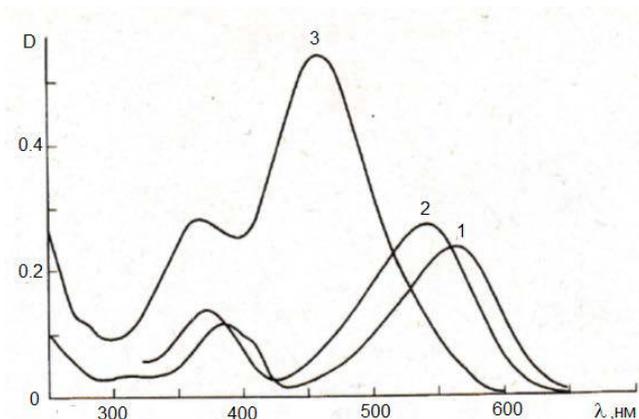


Рисунок 1 – Спектры поглощения спиропирана СП 1 ($R'=\text{CH}_3$; $R_5=R_6=R_7=\text{H}$; $R_8=\text{COOH}$) ($C = 2,10^{-4}$ М) в хлороформе (1), ацетоне (2) и этаноле (3) [7]

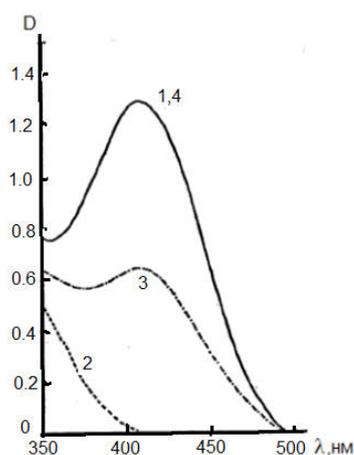
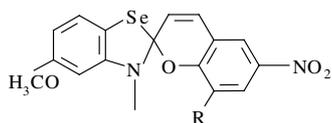


Рисунок 2 – Изменения спектров поглощения раствора спиропирана СП 2 ($R'=\text{CH}_3$; $R_5=R_8=R_7=\text{H}$; $R_6=\text{NO}_2$) в ацетоне с добавлением малоновой кислоты ($C=1,1 \cdot 10^{-4}$ М) до (1), после облучения видимым светом (2) и последующего хранения в темноте (3,4)

Для соединения СП 3 полосы поглощения исходной мероцианиновой формы расположены при 550 и 554 нм, соответственно [14]. Под действием видимого света они исчезают и одновременно происходит перестройка спектров поглощения в УФ области спектра (рисунок 3).



СП 3: $R=CH_2OCOC(CH_3)=CH_2$

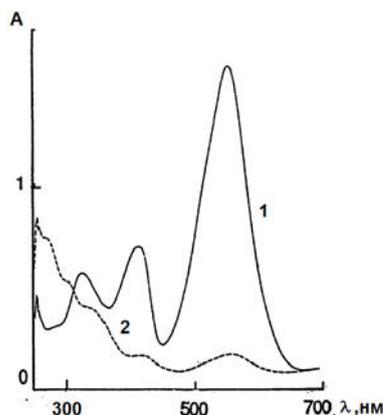
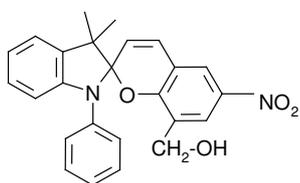
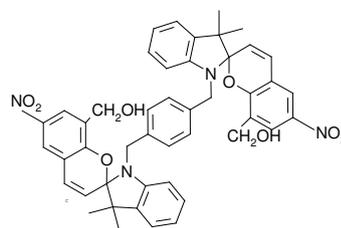


Рисунок 3 – Спектры поглощения соединения СП 3 в диметилсульфоксиде до (1) и после облучения видимым светом (2)

Результаты исследования комплексов молекул гидроксиметилзамещенных спиропиранов СП 4 и СП 5 с ионами щелочно- и редкоземельных элементов показали, что наблюдаемое смещение равновесия в сторону мероцианиновой формы комплексов и гипсохромное смещение полос поглощения также зависят от структуры соединений и природы металла [15]. Спектральные изменения для соединения СП 5 приведены на рисунке 4 [16].



СП 4



СП 5

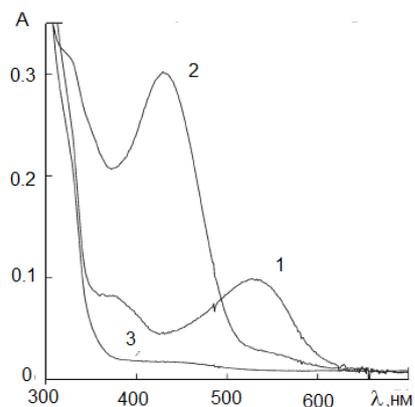
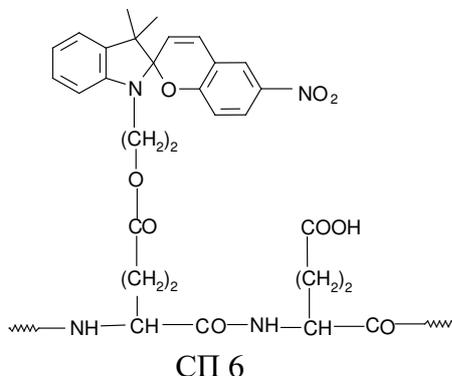


Рисунок 4 – Спектры поглощения фотохромного полимера СП 5 в воде при 5 °С до (1,2) и после облучения видимым светом (3) без (1) и в присутствии $Pb(ClO_4)_2$ (3)

Отрицательный фотохромизм возникает при введении молекул спиропиранов в полимерные цепи в виде боковых фрагментов. Он характерен для фотохромного полимера со спиропирановыми фрагментами СП 6 в полярном гексафтор – 2 - пропанол в присутствии трифторацетатной кислоты [10,17,18].



До облучения видимым светом в спектре поглощения этого полимера наблюдается три полосы поглощения с максимумами при 312, в области 365-385 и при 495 нм. Две последних полосы под действием видимого света исчезают, а интенсивность коротковолновой полосы поглощения возрастает (рисунок 5).

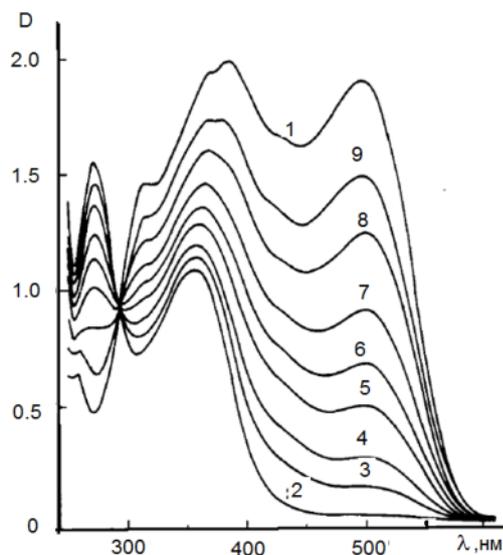
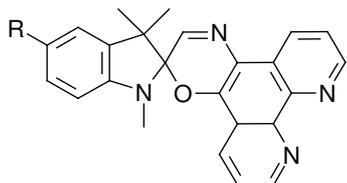


Рисунок 5 – Спектр поглощения фотохромного полимера СП 6 в гексафтор-2-пропанол до (1), после облучения видимым светом (2) и в процессе темновой релаксации (3-9)

Спирооксазины

Как и спиропираны, спирооксазины СО 1 - СО 8 проявляют отрицательные фотохромные превращения в кислой среде, в которой осуществляется протонирование мероцианиновой формы с появлением

окраски, обусловленной полосой поглощения с максимумом при 532 нм [19,20].



CO 1: R=OCH₃

CO 5: R=Br

CO 2: R=OC₉H₁₉

CO 6: R=Cl

CO 3: R=OC₁₆H₃₃

CO 7: R=H

CO 4: R=Ph

CO 8: R=CH₃

Отрицательный фотохромизм обнаружен для спирооксазинов CO 4 - CO 8 в метаноле после введения в раствор катионов Ni²⁺ [21,22].

Дигидропирены

Помимо рассмотренных выше спиросоединений отрицательный фотохромизм проявляется у метациклофандиендигидропиренов (ДГП) (схема 4) [23,24].

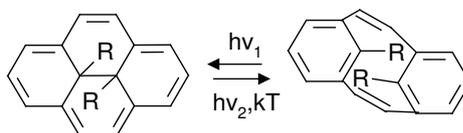


Схема 4

Термическая стабильность индуцированной видимым светом бесцветной формы зависит от природы заместителей [25]. Установлено, что наилучшими свойствами обладает дигидропирен ДГП 1, который практически полностью превращается из одной формы в другую [26]. На рисунке 6 приведены фотоиндуцированные изменения спектров поглощения этого соединения в циклогексане.

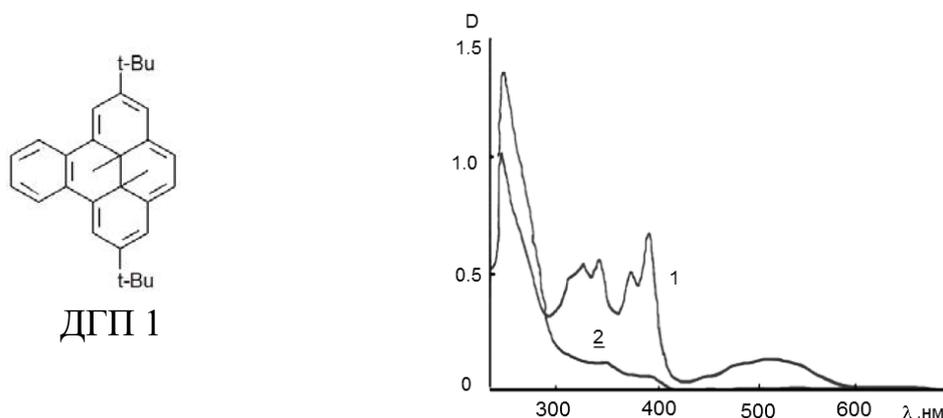
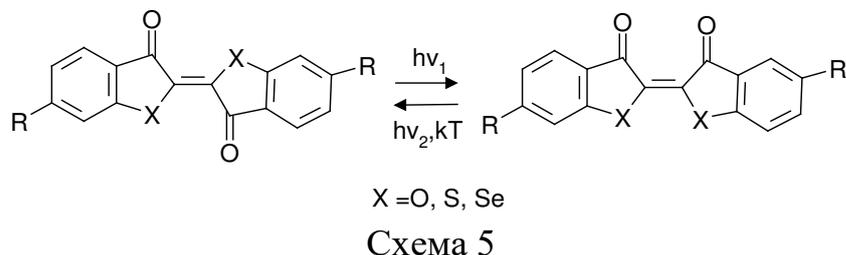


Рисунок 6 – Спектры поглощения дигидропирена ДГП 1 в циклогексане до (1) и после облучения видимым светом (2)

Тиоиндигоидные красители

Тиоиндигоидные красители проявляют отрицательный фотохромизм вследствие фотоиндуцированной транс-цис изомеризации (схема 5) [27].



Спектры поглощения обеих форм этих соединений располагаются в видимой области спектра и резко разнесены (рисунок 7). При облучении видимым светом полосы поглощения испытывают гипсохромный сдвиг. Величина $\Delta\lambda_{\text{макс}} = \lambda_{\text{транс}} - \lambda_{\text{цис}}$ возрастает с увеличением размера гетероатома в ряду $O < S < Se$.

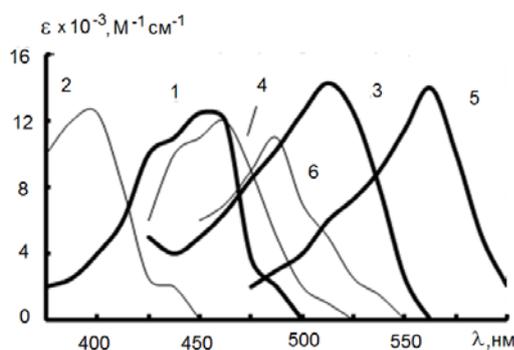


Рисунок 7 – Спектры поглощения *транс*- (1,3,5) и *цис*- (2,4,6) форм 3,3'-диоксо-4,4,4',4'-тетраметил-2,2'-бителиоанилидена (1,2), 6,6'-диэтокситиоиндиго (3,4) и селеноиндиго (5,6) в бензоле до (1,3,5) и после (2,4,6) облучения видимым светом

Другие соединения

Кроме рассмотренных выше наиболее изучаемых фотохромных соединений и систем с обратным фотохромизмом, имеется ряд других соединений, представляющих не только научный, но и практический интерес. К их числу относятся азосоединения, испытывающие обратимую транс-цис-фотоизомеризацию [2], которые, однако, как правило, имеют слабую исходную окраску. В связи с этим были синтезированы производные амидоазобензола, одно из которых (ДС 1) характеризуется полосами поглощения транс- и цис-форм при 490 и 450 нм, соответственно (рисунок 8) [28]. Азониевый ион соединения ДС 2 поглощает в более длинноволновой спектральной области ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{транс}} = 536$ нм) и обратимо обесцвечивается под

действием видимого света [29]. Для производных таких азониевых солей максимум полосы поглощения трансформы может смещаться до 670 нм [30].

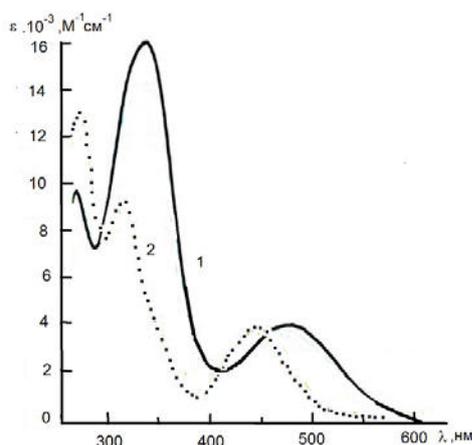
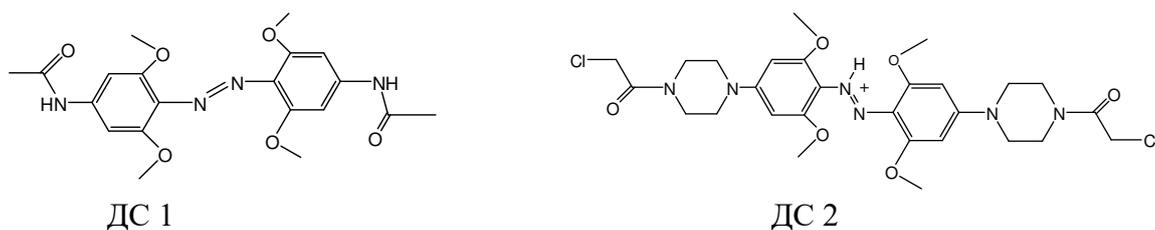
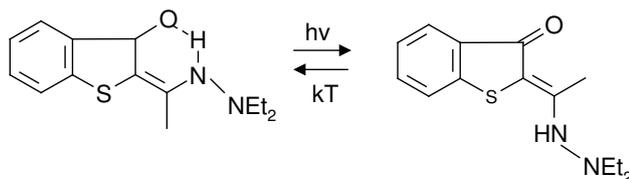


Рисунок 8 – Спектры поглощения соединения ДС 1 в диметилсульфоксиде до (1) и после облучения видимым светом <500 нм

Среди гетероциклических кетоенаминов наиболее значительно изменяет окраску 2-[1-(N,N-диэтилгидразино)этилиден]бензо [b]тиофен-он (ДС 3) (схема 6, рисунок 9) [31].



ДС 3

Схема 6

Отрицательный фотохромизм проявляет и гибридное соединение ДС 6, в котором 1,1'-бинафтильный фрагмент связан с двумя дифенил-имидазолильными фрагментами [33]. В основе фотохромных превращений лежит обратимая димеризация этих соединений с участием короткоживущих радикальных промежуточных фотопродуктов (схема 7). Это соединение в бензоле характеризуется полосой поглощения в видимой области спектра с максимумом при 500 нм, которая при облучении видимым светом исчезает

(рисунок 10). Восстановление окраски происходит в темноте в течение 20 мин.

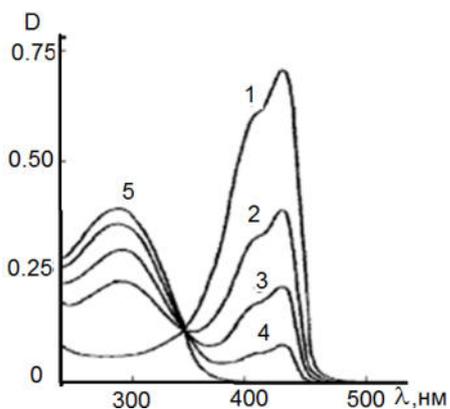
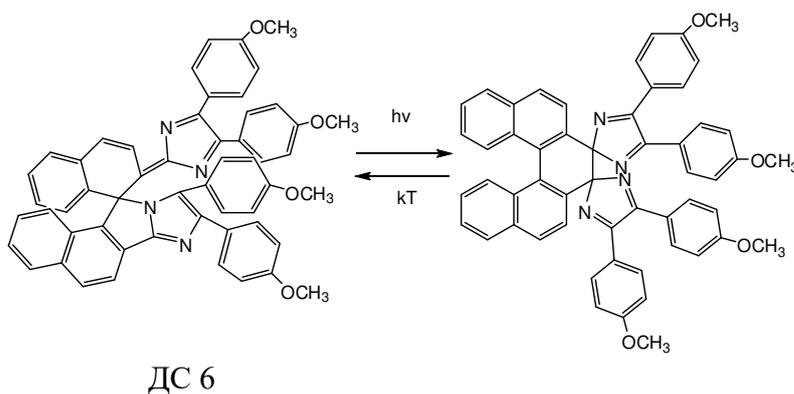


Рисунок 9 – Спектры поглощения 2-[1-(N,N-диэтилгидразино)этилиден]бензо [b]тиофен-3-он (ДС 3) в гептане до (1) и после фотообесцвечивания ВИДИМЫМ СВЕТОМ (2-4) [32]



ДС 6

Схема 7

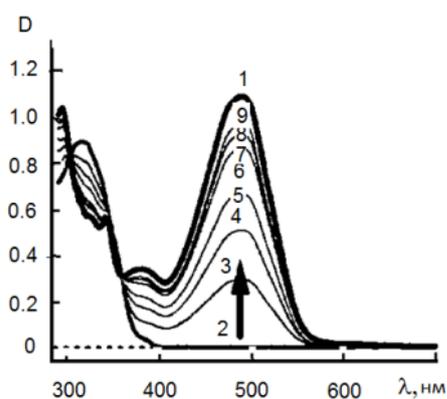


Рисунок 10 – Спектры поглощения соединения ДС 6 в обезгаженном бензоле до (1), после облучения видимым светом (2) и последующего спонтанного окрашивания (2-9)

Анализ результатов исследований в области отрицательного фотохромизма органических соединений показывает, что это направление еще не получило должного развития. Большинство опубликованных работ посвящено исследованию отрицательного фотохромизма спиросоединений (спиропиранов и спирооксазинов). Разработка фотохромных материалов с отрицательным фотохромизмом с использованием этих соединений осложняется необходимостью использования жидких растворов, что предполагает их применение в микрокапсулированном виде.

Значительный интерес представляют дигидропирены, которые обладают отрицательным фотохромизмом по своей природе. Они могут использоваться в качестве добавок в полимерные материалы. Вместе с тем, требуются дальнейшие синтетические исследования, направленные на получение фотохромных соединений с приемлемыми релаксационными свойствами.

Для фотоиндуцированного изменения окраски фотохромных материалов могут использоваться органические фотохромные соединения, испытывающие *транс-цис*-изомеризацию, в особенности тиоиндигоидные красители. Однако возможность их применения обусловлена низкими релаксационными свойствами в полимерных связующих, а также практически мало приемлемым соотношением квантовых выходов *цис*- и *транс*-форм соединений этого типа.

Обращают на себя внимание фотохромные бисимидазолильные производные, которые могут обладать приемлемыми релаксационными свойствами, хотя требуются дополнительные исследования для выяснения ресурса работы таких соединений на солнечном свете, поскольку в процессе их фотохромных превращений участвуют реакционно-способные радикалы.

Литература

1. Photochromism. Ed. G. H. Brown, New York: Wiley-Intersciences, 1971).
2. В.А.Барачевский, Г.И.Лашков, В.А.Цехомский. Фотохромизм и его применение. Москва: Химия, 1977.
3. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Eds. J.C.Crano, R.J.Guglielmetti. New York: Plenum, 1999.
4. Photochromism: Molecules and Systems. Eds. H.Dürr, H.Bouas-Laurent. Amsterdam: Elsevier, 2003.
5. New Frontiers in Photochromism. Eds. M.Irie, Y.Yokoyama, T.Seki. Tokyo: Springer, 2013.

6. W.Tian, J.Tian // *Dyes and Pigments*.- 2014. - V. 105. - P. 66.
7. В.А. Барачевский, Ю.П. Строкач, Т.М. Валова, В.Д. Арсенов, А.М. Горелик // *Журн. научн. прикл.фотогр.* -1997. -Т. 42.- С. 14 [*Sci.Appl.Photo.* - 1998.- V. 39. -P. 527].
8. K.Sakai, Y.Imaizumi, Y.Oguchi, H.Sakai, M.Abe // *Langmuir*.-2010. - V. 26. - P. 9283.
9. T.Suzuki, F.-T.Lin, S.Priyadashy, S.Weber // *Chem. Commun.* - 1998. - P. 2685.
10. F.Ciardelli, D.Fabbri, O.Pieroni, A.Fissi // *J. Am. Chem. Soc.* -1989. -V. 111. -P. 3470.
11. M.Tanaka, T.Ikeda, Q.Xu, H.Ando, Y.Shibutan, M.Nakamura, Y.Shibutani, M.Nakamura, M.Sakamoto, S.Yajima, K.Kimura // *J. Org. Chem.*- 2002. -V. 67. -P. 2223.
12. S.Nakano, A.Miyasaka, H.Nohira // *Chem. Lett.* -1993. -V. 20. -P. 13.
13. I.Shimizu, H.Kokado, E.Inoue // *Bull.Chem. Soc. Jpn.* -1969.-V. 42. -P. 1726.
14. A.Miyashita, T.Hasegawa, S.Nakano, M.Hirano, H.Nohira // *Chem. Express*.- 1993.-V.8. -P. 93.
15. Ю.П.Строкач,Т.М.Валова,В.А.Барачевский, В.Д.Арсенов, М.В.Алфимов // *Журн. научн. прикл. фотогр.*-2000.-Т. 45.- С.43[*Sci.Appl.Photo.* -2000. - V. 42. -P. 531].
16. T.Suzuki, T.Kato, H.Shinozaki // *Chem. Commun.* -2004. -P. 2036.
17. A.Fissi, O.Pieroni, G.Ruggeri, F.Ciardelli // *Macromolecules.* -1995. -V.28. - P. 302.
18. O.Pieroni, A.Fissi, F.Ciardelli, D.Fabbri // *Mol.Crysr. Liq. Cryst.* -1994. -V. 246.- P.191.
19. E.B.Gaeva, V.Pimenta, J.-C.Micheau, A.V.Metelitsa, N.A.Voloshin // *Mol. Cryst. Liq.Cryst.* -2005. -V. 430. -P. 81.
20. E.B.Gaeva, V.Pimenta, A.V.Metelitsa, N.A.Voloshin, V.I.Minkin, J.-C. Micheau // *J.Phys.Org.Chem.* -2005. -V. 18. -P. 315.
21. C.Zhang, Z.Zhang, M.Fan, W.Yan // *Dyes and Pigments.* - 2008. - V. 76. - P. 832.
22. Ю.П.Строкач, Т.М.Валова, В.А.Барачевский, М.В.Алфимов, В.Локшин, Р. Гуглиелметти, А.Сама/ *Журн.научн.прикл.фотогр.*-1999. - Т.44. - С. 1[*Sci. Appl. Photo.* -2000.- V.41. - P.491].
23. H.Bouas-Laurent, H.Durr // *Pure Appl.Chem.* - 2001. - V. 73. - P. 639.
24. C. Bohne, R.H. Mitchell // *J. Photochem. Photobiol. C.* - 2011. - V. 12. - P. 126.

25. K.Ayub, R.Zhang, S.G.Robinson, B.Twamley, R.V.Williams, R.H.MitvHELL, J.Org.Chem. - 2008. - V. 73. - P. 451.
26. R.H.Mitchell, T.R.Ward, Y.Chen, Y.Wang, S.A.Weerwama, P.W.Dibble, M.J.Marsella, A.Almutairi, Z.-Q. Wang // J.Am.Chem.Soc. - 2003. - V. 125.- P. 2974.
27. Органические фотохромы.Под ред.А.В.Ельцова.Ленинград:Химия, Л.О. 1982.
28. A.A.Beharry, O.Sadovski, G.A. Woolley // J. Am. Chem. Soc. -2011.- V.133.- P.19684.
29. S.Samanta, A.Babalhavaeji, M.-X. Dong, G.A.Woolley //Angew. Chem., Int. Ed.- 2013. - V. 52. - P. 14127.
30. M Dong, A Babalhavaeji, M.J.Hansen, L.Karlmann, G. A.Woolley // Chem. Commun. - 2015. - V.51. - P. 12981.
31. А.Д. Дубоносов, В.А. Брень // Изв. АН, сер. хим. - 2005. -№3.- P. 506 [Rus. Chem. Bull. Int. Ed. -2005.-N3.- P. 512].
32. Y.Yang, R.P.Hughes, I.Aprahamian // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - V. 134. - P. 15221.
33. S. Hatano, T.Horino, A.Tokita, T.Oshima, J.Abe//J.Am.Chem.Soc.-2013.- V.135.- P. 3164.

РЕВЕРСИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ДВУХМОДОВЫМ УПРАВЛЕНИЕМ ОКРАСКОЙ

М.А. Савельев¹, И.Ю. Мартынов¹, Т.М. Валова², А.М. Горелик²,
В.И. Панцырный¹, А.А. Некрасов³, А.В. Любимов⁴, А.Р. Туктаров⁵,
В.А. Барачевский^{1,2}

¹*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*

²*Центр фотохимии РАН - филиал ФГУ «Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» РАН, ул. Новаторов, д.7а, корп.1, 119421, Москва, Россия*

³*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии РАН, Ленинский пр., д.31, к.5, 119071, Москва, Россия*

⁴*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, д.4, к.1, 119991, Москва, Россия*

⁵*ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, проспект Октября, д.141, 450075, Уфа, Республика Башкортостан, Россия*

Интерес к материалам, обратимо меняющим свои спектральные и другие физико-химические свойства под внешним воздействием, прежде всего фотохромные, термохромные, электрохромные и другие материалы приобретают все возрастающий практический интерес для создания устройств различного типа. Фотохромные материалы обеспечили разработку светомодулирующих устройств, автоматически изменяющих свое светопропускание в зависимости от интенсивности активирующего излучения. Фотохромные солнцезащитные очки получили коммерческий интерес и выпускаются промышленностью десятки лет. На основе фотохромных соединений разработаны научные основы создания трехмерной оперативной оптической памяти. Термохромные материалы получили практическое использование в качестве индикаторов температуры. Электрохромные материалы позволили создать электроуправляемые модуляторы светового излучения. Совершенствование оптических устройств на основе этих материалов ставит задачи улучшения их потребительских свойств и расширения их функциональности, а, значит, и областей их применения.

В данной работе рассмотрены перспективы совершенствования фотохромных материалов в направлении снижения времени релаксации фотоиндуцированной формы в исходное состояние за счет управляемого изменения температуры материала. Исследования выполнены с использованием фотохромных материалов как с положительным (окраска появляется под действием УФ света и исчезает в темноте), так и с отрицательным (окраска исчезает при облучении видимым светом и восстанавливается в темноте) фотохромизмом. Кроме того, представлены первые результаты исследования электрохромных свойств фотохромного гибридного соединения фуллерена со спиропираном.

Фотохромные материалы с фото- и термоуправлением.

Фотохромные материалы с положительным фотохромизмом.

Фотохромные соединения и материалы на их основе, проявляющие положительный фотохромизм, превращаются при УФ облучении из бесцветной формы А в окрашенную форму В, которая после облучения видимым светом, спонтанно и при нагревании возвращаются в исходное состояние А (схема 1).

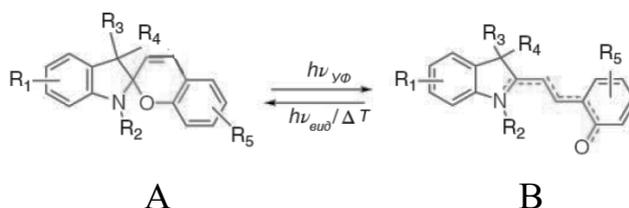
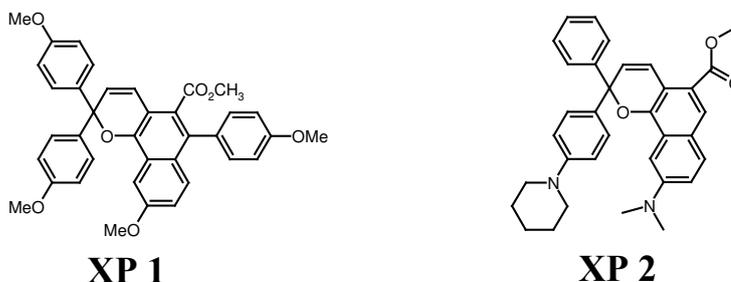


Схема 1

Для проведения исследования зависимости свойств фотохромных материалов с положительным фотохромизмом были получены полимерные слои на основе сополимера АС и фотохромных хроменов **ХР 1** и **ХР 2**, также испытывающих при УФ облучении обратимые процессы фотодиссоциации – С-О- связи и термической цис-транс изомеризации.



В качестве нагревательного элемента использовали образцы лавсановой пленки с нанесенным на нее вакуумным напылением широко известным оптически прозрачным токопроводящим покрытием ИТО (на

основе оксидов индия-олова). Такая пленка обладает высоким светопропусканием в видимой области спектра.

На рисунке 1 приведен спектр поглощения лавсановой пленки с нанесенным ITO покрытием, из которого видно, что она характеризуется светопропусканием около 75% в видимой области спектра.

На такую токопроводящую полимерную пленку наносили полимерные слои с указанными выше фотохромными соединениями и измеряли зависимость температуры фотохромного слоя от плотности проходящего тока (рисунок 2).

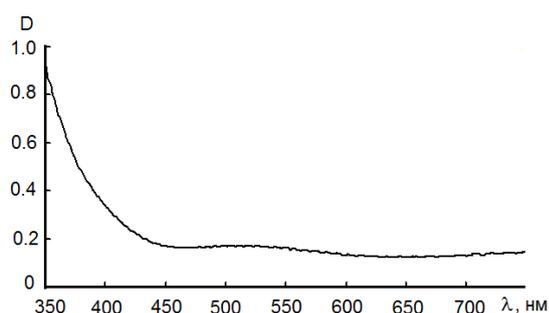


Рисунок 1 – Спектр поглощения лавсановой пленки с токопроводящим ITO покрытием

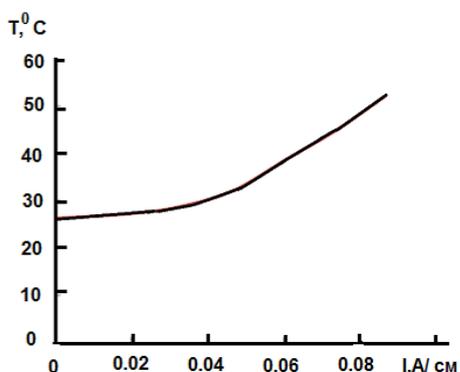


Рисунок 2 – Зависимость температуры фотохромного полимерного слоя на основе хромена ХР 1, нанесенного на лавсановую пленку с токопроводящим ITO покрытием от линейной плотности тока, проходящего через него

Рисунки 3 и 4 показывают фотоиндуцированное и спонтанное изменение спектров поглощения, а также кинетические кривые темного обесцвечивания, соответственно, для фотохромного слоя на основе сополимера АС и фотохромного хромена ХР 1, нанесенного на лавсановую пленку с ITO покрытием.

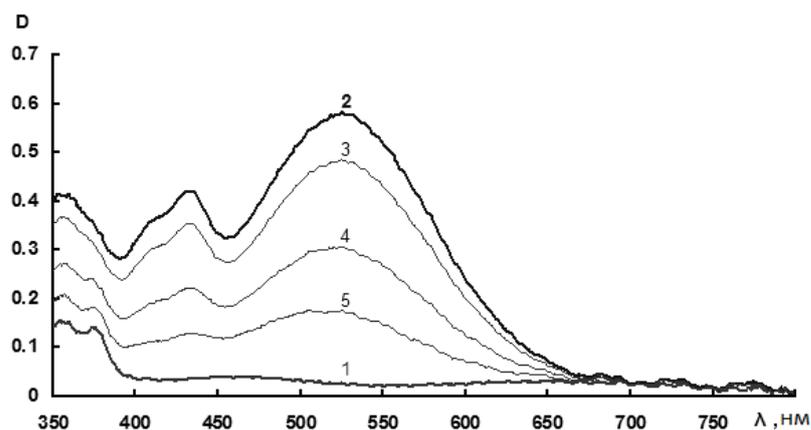


Рисунок 3 – Спектры поглощения хромена ХР 1 до (1), после УФ облучения (2) и темного обесцвечивания (3-5) в полимере АС на лавсановой подложке с токопроводящим ITO покрытием

Подобные результаты исследования получены для фотохромных слоев, содержащих хромен **ХР 2** в сополимере АС (рисунки 5 и 6).

Из анализа кривых, представленных на рисунках 3 и 5, следует, что нагревание фотохромных слоев, нанесенных на лавсановую пленку с токопроводящим ITO покрытием, приводит к ускорению процесса термического обесцвечивания фотохромных хроменов, особенно при температурах 50-60 °С.

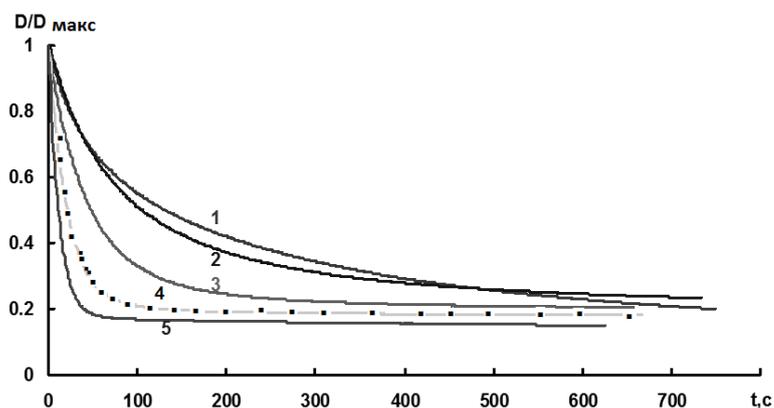


Рисунок 4 – Нормированные кинетические кривые темного обесцвечивания хромена ХР 1 в полимере АС на лавсановой подложке с токопроводящим покрытием ITO при температурах: 1 – 200 °С, 2 – 300 °С, 3 – 400 °С, 4 - 500С и 5 – 600 °С

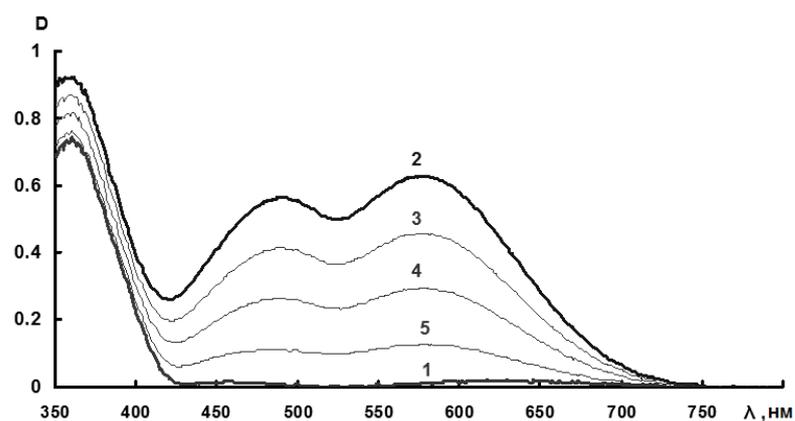


Рисунок 5 – Спектры поглощения хромена ХР 2 до (1), после УФ облучения (2) и темнового обесцвечивания (3-5) в полимере АС на лавсановой подложке с токопроводящим ITO покрытием

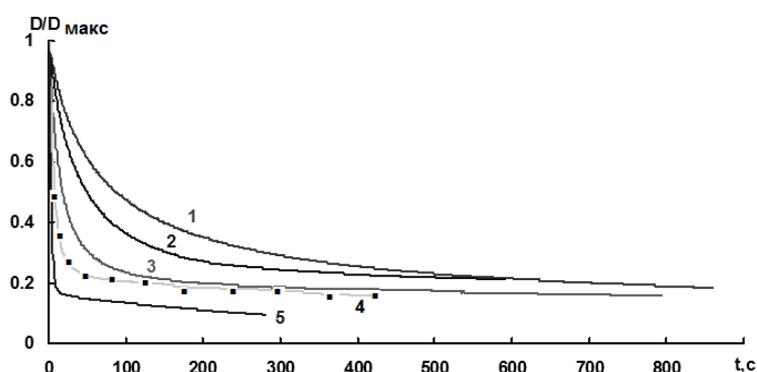
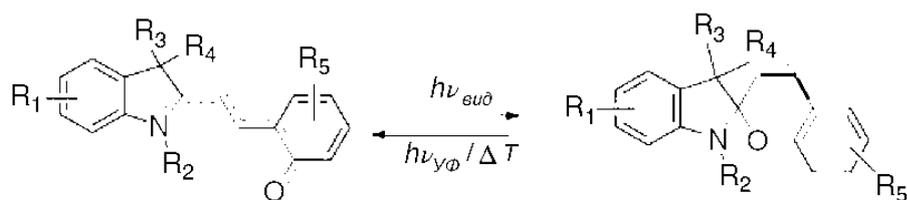


Рисунок 6 – Нормированная кинетика темнового обесцвечивания хромена ХР 2 в полимере АС на лавсановой подложке с токопроводящим ITO покрытием при температурах: 1 – 200 °С, 2 – 300 °С, 3 – 400 °С, 4 – 500 °С и 5 – 600 °С

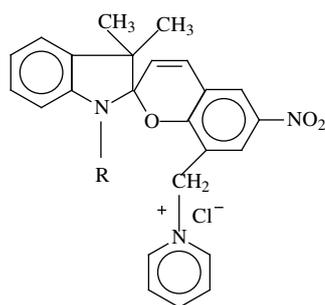
Полученные результаты свидетельствует о возможности использования ITO покрытия в конструкции многослойной фотохромной пленки для увеличения скорости термического обесцвечивания фотоиндуцированной формы хроменов, обеспечивая, таким образом, электрическое управление интенсивностью фотоиндуцированного поглощения, особенно при пониженных температурах эксплуатации фотохромных пленок.

Фотохромные материалы с отрицательным фотохромизмом.

В отличие от фотохромных систем с положительным фотохромизмом системы, проявляющие отрицательный фотохромизм, в исходном состоянии окрашены, но обесцвечиваются под действием видимого света, а возвращаются при УФ облучении, спонтанно и при нагревании (схема 2).



Для исследования температурной зависимости фотохромных соединений, проявляющих отрицательный фотохромизм, использовали водорастворимые пиридин-содержащие нитро-замещенные спиропираны **СП 1 - СП 3** [1, 2].



СП 1: R = C₈ H₁₇

СП 2: R = C₁₂ H₂₅

СП 3: R = C₁₈ H₃₇

В результате спектрально-кинетических исследований установлено, что все исследованные соединения в водных растворах проявляют отрицательные фотохромные превращения, обесцвечиваясь под действием излучения в видимом спектральном диапазоне и медленно восстанавливая окраску в темноте. Процесс фотоокрашивания спиропиранов ускоряется при облучении УФ светом. Оказалось, однако, что эти соединения при комнатной температуре характеризуются длительным (около 10 часов) возвращением в исходное окрашенное состояние.

На рис. 7 приведены спектры поглощения исходного и облученного видимым светом растворов соединения **СП 1** в воде. При замене воды ацетонитрилом и этанолом полосы поглощения мероцианиновой формы спиропиранов испытывают батохромный сдвиг до 50 нм.

Анализ кривых, представленных на рисунке 7, показывает, что спиропиран **СП 1** практически полностью обесцвечивается под действием видимого света, а затем полностью восстанавливает свою окраску в результате термической релаксации при температуре 40 °С. Процессы фотообесцвечивания и термического окрашивания можно повторять многократно.

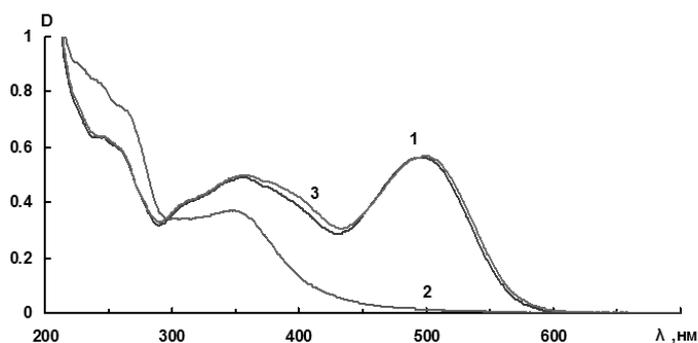


Рисунок 7 – Спектры поглощения СП 1 в воде до (1), после облучения видимым светом (2) и последующей термической релаксации в термоячейке при 40 °С (3) ($C = 2,10^{-4}$ М)

С увеличением длины заместителя при атоме азота индолиновой части молекулы спиропирана интенсивность полосы поглощения мероцианиновой формы в области 490-500 нм и эффективность фотообесцвечивания резко падают. Подобная зависимость наблюдается и для фотохромных превращений в ацетонитриле, но при этом обратный фотохромизм хорошо проявляется даже для соединения СП 3, содержащего наиболее длинный заместитель. Наблюдаемое снижение интенсивности полос поглощения мероцианиновой формы с увеличением длины заместителя при атоме азота индолиновой части молекулы спиропирана объясняется смещением равновесия в сторону спиропирановой формы.

В связи с тем, что возвращение фотоиндуцированного состояния этих соединений в исходную спиропирановую форму в темноте при комнатной температуре происходит с низкой скоростью, проведено исследование температурной зависимости скорости фотоокрашивания. Результаты представлены на рисунке 8.

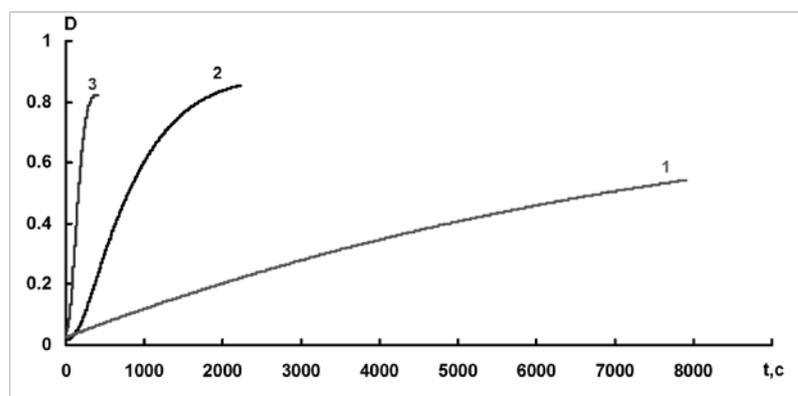


Рисунок 8 – Кинетические кривые термического окрашивания растворов соединения СП 1 в воде при 40 °С (1), 60 °С (2) и 80 °С (3), измеренные на длине волны $\lambda = 500$ нм

Из рисунка 8 видно, что скорость окрашивания возрастает с повышением температуры раствора. Для указанных на рисунке 8 температур константы скорости составляют $k = 3,74 \cdot 10^{-5}$ (25 °С); $1,7 \cdot 10^{-4}$ (40 °С); $9,4 \cdot 10^{-4}$ (60 °С) и $4,17 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (80 °С).

Обратный фотохромизм СП 1 проявляется как в твердофазных (рисунок 9), так и в полимерных пленках (рисунок 10). Однако эффективность фотохромных превращений в отличие от растворов эффективно снижается с увеличением числа циклов.

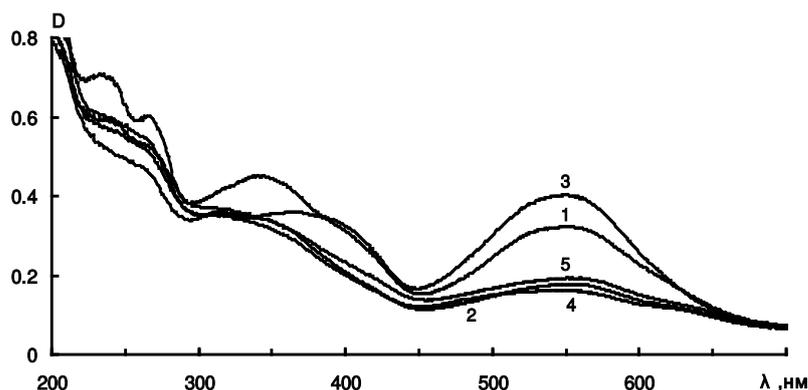


Рисунок 9 – Спектры поглощения твердофазной пленки соединения СП 1 до (1), после облучения видимым светом в течение 65 мин (2), последующего УФ облучения в течении 8 мин (3), повторного облучения видимым светом 65 мин (4) и после нагревания при 80 °С в течение 1 часа (5)

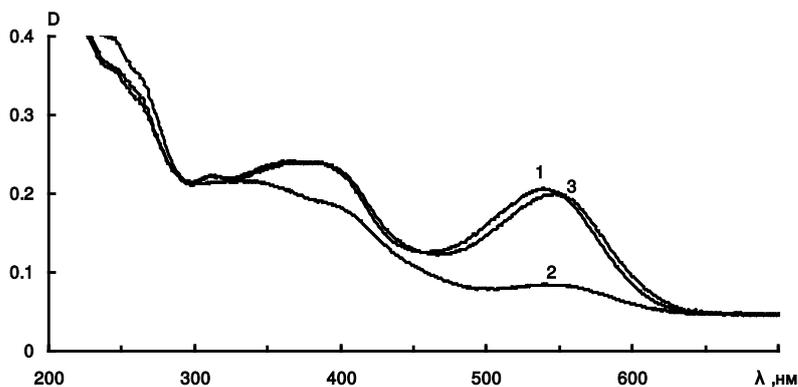


Рисунок 10 – Спектр поглощения соединения СП 1 в поливинилово спирте до (1), после фотообесцвечивания видимым светом в течение 75 мин (2), последующего нагревания при температуре 80 °С в течение 15 мин (3)

Таким образом, в результате исследования температурной зависимости скорости темновой релаксации фотохромных систем на основе хроменов, проявляющих положительный фотохромизм, и водорастворимых пиридин-содержащих нитро-замещенных спиропиранов, испытывающих отрицатель-

ные фотохромные превращения, показано, что фотохромные материалы, в конструкции которых предусмотрены токопроводящие нагревательные элементы, обеспечивают практически приемлемые скорости модуляции фотоиндуцированного поглощения при их эксплуатации в широком температурном диапазоне.

Фотохромные материалы с фото- и электроуправлением.

Расширение функциональных свойств фотохромных материалов оказалось возможным за счет, того, что некоторые фотохромные материалы проявляют электрохромные свойства [3]. К числу таких материалов относятся фотохромные системы на основе нитрозамещенного спиропирана, испытывающего наряду с фотохромными электрохромные превращения [4-6]. Электрохромизм этого спиропирана обусловлен редокс-процессами нитрозаместителя в диапазоне $E = -1,8 - +0,8$ В. Электрохромные превращения происходят в результате обратимого превращения мероцианиновой формы спиропиранов окрашенный анион-радикал (445 нм). В результате реализуется возможность создания фотохромно-электрохромной системы (схема 2).

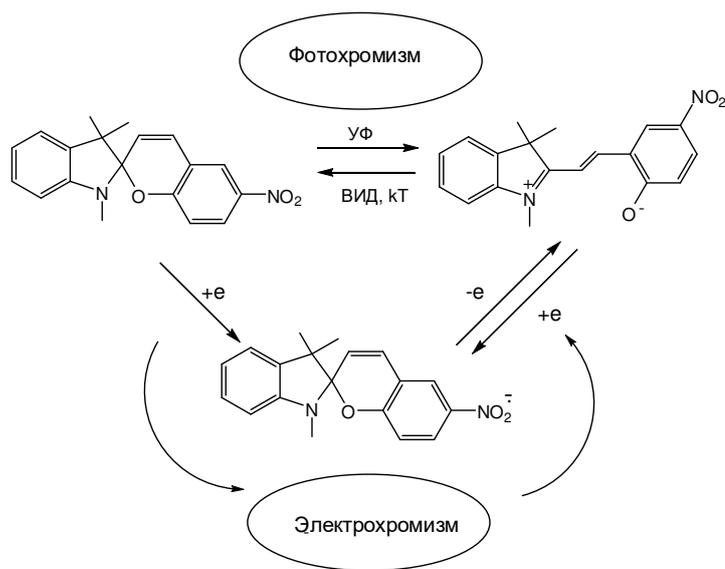
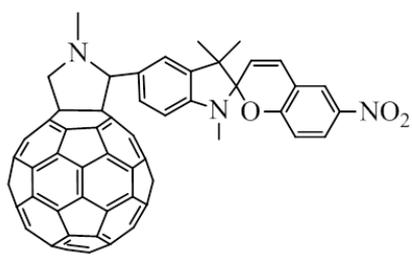


Схема 2

В связи с перспективами разработки таких фотохромных систем, проявляющих электрохромные свойства, проведены фото- и электрохимические исследования гибридного соединения фуллерена с нитрозамещенным спиропираном ГСП 1. Это соединение проявляет фотохромные свойства, о чем свидетельствуют обратимые фотоиндуцированные спектральные изменения (рисунок 11).



ГСП 1

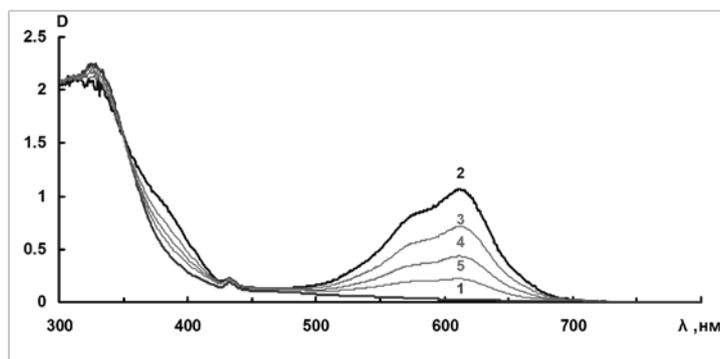


Рисунок 11 – Спектры поглощения соединения ГСП 1 в толуоле до (1), во время УФ облучения (2) и в процессе последующего темного обесцвечивания (3,4,5)

На рисунке 12 представлены циклические вольт-амперограммы (ЦВ) для соединения ГСП 1 в о-дихлорбензоле ($C=1 \cdot 10^{-3}M$) до и при постоянном УФ-облучении. На ЦВ кривой, полученной до 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.

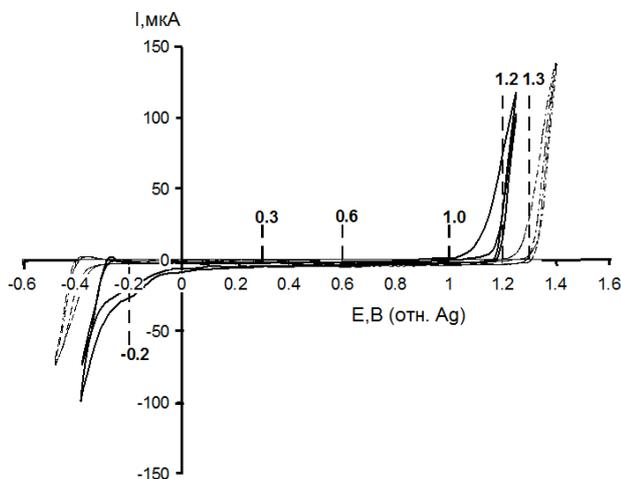


Рисунок 12 – Циклические вольт-амперограммы для соединения ГСП 1 в о-дихлорбензоле ($C=10^{-3}M$) в присутствии тетрафторбората тетрабутиламмония ((ТБА)BF₄) ($C=0,1M$), зарегистрированные с использованием трехэлектродной фотоэлектрохромной ячейки, до (пунктирные кривые) и при постоянном УФ-облучении (сплошные кривые). Скорость развертки потенциала составляла 50 мВ/с. Прямыми пунктирными линиями с цифрами на конце обозначены значения потенциалов, использованных в дальнейшем для обесцвечивания фотоиндуцированной окрашенной формы

При сравнении ЦВ кривых, полученных без и с использованием УФ света видно, что УФ облучение приводит к появлению в системе новых электронных уровней, что сопровождается сближением уровней ВЗМО и НСМО. Исходя из анализа ЦВ кривой, полученной при УФ облучении, можно выбрать области потенциалов, в которых электрохимическое воздействие может привести к обесцвечиванию окрашенного продукта. На рисунке 12 эти области обозначены вертикальными пунктирными линиями с метками значений потенциала.

Из сравнения измеренных нормированных кинетических кривых спонтанного и электрохимического обесцвечивания фотоиндуцированной мероцианиновой формы спиропиранового фрагмента гибридного соединения видно, что при достижении 90% обесцвечивания исследуемое вещество под действием напряжения +1,3В обесцвечивается примерно на четверть быстрее, чем при спонтанном обесцвечивании (рисунок 13).

Таким образом, полученные результаты электрохимического исследования гибридного соединения ГСП 1 свидетельствуют о возможности реализации электрического управления скоростью обесцвечивания фотоиндуцированной мероцианиновой формы гибридного соединения фуллерена с нитрозамещенным спиропираном.

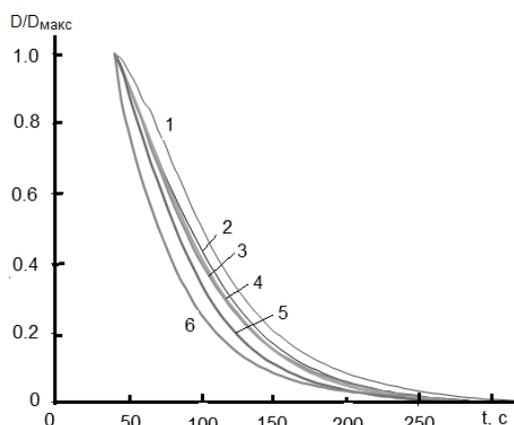


Рисунок 13 – Нормированные кинетические кривые спонтанного (1) и электрохимического обесцвечивания фотоиндуцированной окрашенной мероцианиновой формы соединения ГСП 1 в о-дихлорбензоле ($C=1 \cdot 10^{-3} \text{M}$), содержащем (ТБА)BF₄ ($C=0,1 \text{M}$) при напряжениях: +0,3 (2), +0,6 (3), +1,0 (4), 1,2 (5), 1,3 В (6)

В качестве вывода можно отметить, что в результате спектрально-кинетических исследований фотохромных систем на основе хроменов, проявляющих положительный фотохромизм, и пиридин-содержащих нитрозамещенных спиропиранов, испытывающих отрицательные фотохромные

превращения, показана возможность управления их светомодулирующими свойствами путем изменения температуры оптически прозрачных токопроводящих систем.

Основываясь на результатах электрохимического исследования фотохромного гибридного соединения фуллерена с нитрозамещенным спиропираном, подтверждена возможность создания органических реверсивных двухмодовых фото-электроуправляемых систем на основе фотохромных спиросоединений.

Литература

1. S.Tazuke, S.Kurlhara, H.Yamaguchi, T.Ikeda // J.Phys.Chem.-1987.-V.91. – P.249251.
2. H.Tomioka, S. Murata, F. Inagaki //J.Photopolym.Sci.Technol.-1989.-V.2. – P.143-146.
3. В.А.Барачевский, В.Г.Бутенко // Рос. хим. журн.- 2016.- Т. LX.- С.3-23.
4. J.F. Zhi, R.Baba, K.Hashimoto, A.Fujishima // Chem. Lett. – 1994. – P. 1521-152.
5. J.F.Zhi, R.Baba, K.Hashimoto, A.Fujishima // Ber. Bunsenges., Phys. Chem. – 1995. - V. 99. – P.32-35.
6. J.F.Zhi, R.Baba, K.Hashimoto, A.Fujishima // J. Photochem. Photobiol. A. – 1995. - V. 92. – P. 91-96.

ОКРАШЕННЫЙ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ КАК АКТИВНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ОЛИГОМЕР МОНОМЕРНЫХ И МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ

В.Б. Иванов

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

Нанопигменты (НП), получаемые различными способами, представляют собой перспективный класс наноматериалов, и поэтому проблема их синтеза и анализа свойств в последнее время вызывает значительный интерес у исследователей различных областей химии и химической технологии [1]. Основные усилия сосредоточены главным образом на синтезе и исследовании неорганических НП [1], но определенный интерес представляет и разработка методов получения органических пигментов наноразмерной структуры [2]. Промежуточный в этом смысле подход состоит в создании гибридных органо-неорганических НП [3,4], в частности, путем нанесения органических красителей и других веществ на неорганические наночастицы, особенно, на природный монтмориллонит или монтмориллонит, модифицированный катионными ПАВ (МКПМ) [3,4]. Преимуществом использования МКПМ является хорошая совместимость получаемых НП с мономерами, олигомерами и полимерами, что определяет, в значительной мере, высокое качество и уникальные свойства получаемых материалов.

Ранее нами было показано, что цветовую гамму НП можно значительно улучшить, используя при синтезе смеси красителей [3]. Можно предполагать, что таким образом можно регулировать не только спектральные характеристики НП, но и их фотофизические и фотохимические свойства.

Экспериментальная часть.

В качестве наноструктурированных частиц для получения НП использовали продукты модификации монтмориллонита катионными ПАВ формулы $(\text{HT})_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ (МКПМ-1) и $\text{HTN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^-$ (МКПМ-2), где HT – алкил C_{18} (~65%), C_{16} (~30%) и C_{14} (~5%), марки Cloisite 20A и Cloisite 10A, соответственно.

НП синтезировали по общей методике, предложенной ранее для получения НП на основе индивидуальных красителей [3]. Содержание каждого из красителей в НП рассчитывали по разности между содержаниями

в первоначальном растворе и в растворе после выделения НП, определяемой спектрофотометрически.

Основными компонентами фотополимеризующихся композиций служили олигоуретанметакрилаты, и триакрилат триметилпропана, используемый как сшивающий агент. В качестве основной матрицы для изучения цветометрических характеристик НП и фотопревращения входящих в их состав красителей использовали полиметилметакрилат (ПММА).

Цветометрические характеристики окрашенных образцов в системе CIELab-76 определяли с помощью спектроколориметра «ColorFlex» (HunterLab, США). Спектры поглощения в УФ- и видимой областях регистрировали с использованием спектрофотометров MultiSpec-1501 (Shimadzu, Япония) и Specord UV-Vis (Германия). Размеры НП и поверхностные характеристики окрашенных ими композиций определяли с помощью атомно-силового микроскопа (НТ-МДТ, Россия). Рентгенографические измерения в малых углах выполняли на установке Bruker NANOSTAR (Bruker AXS Inc., США).

Испытания устойчивости окрасок к различным физико-химическим воздействиям проводили в соответствии с международными и национальными стандартами.

Результаты и их обсуждение.

Как видно из данных таблицы 1 и рисунка 1, общее содержание красителей в получающемся НП зависит от ряда факторов, в том числе:

- от структуры наносимых красителей, их соотношения и общего содержания в растворе;
- от структуры ПАВ, использованных при получении МКПМ, и их содержания на монтмориллоните;
- от соотношения количества МКПМ и объема раствора красителя.

Результаты колориметрического анализа пленок ПММА, окрашенных НП на основе смесей красителей (таблица 1) свидетельствуют о том, что при их использовании действительно возможно получение окраски различного цвета и тона. Этот ожидаемый результат можно считать **первым** преимуществом НП на основе смесей красителей по сравнению с НП, содержащими индивидуальные красители.

Неожиданно оказалось, что НП на основе смесей красителей обладают и еще одним качеством. В ряде случаев, при нанесении на МКПМ смесей красителей, их общее содержание в НП существенно превышает содержание индивидуально вводимых красителей при аналогичных условиях получения НП (таблица 1, рисунок 1). Эту особенность можно рассматривать как **второе** важное преимущество НП на основе смесей красителей.

Таблица 1 – Содержание красящего компонента в НП (m_k , мас.%) и цветовые характеристики пленок ПММА с НП

МКПМ	Краситель (мас.%, в расчете на МКПМ)	m_k , мас.%	L^*	a^*	b^*
МКПМ-2	Disperse Blue 56 (10)/Disperse Yellow 13 (10)	17.0	18.50	-41.11	0.10
МКПМ-1	Direct Blue 199 (5)/Direct Yellow 1(15)	13.4	27.97	-52.43	36.56
МКПМ-2	Disperse Orange 30 (15)/Disperse Blue 7 (15)	15.0/15.0	31.87	-32.91	25.44
МКПМ-2	Direct Red 239 (30)/Direct Violet 9 (10)	16.9/7.8	8.50	34.55	11.92
МКПМ-2	Direct Red 239 (20)/Direct Violet 9 (20)	10.5/16.4	4.97	23.32	4.56
МКПМ-1	Basic Yellow 24 (20.4)/Direct Yellow 1 (10)	20.3/9.8	58.67	32.10	93.80
МКПМ-2	Direct Yellow 1 (20)/Direct Red 239 (20)	16.0/8.2	35.24	60.67	56.96
МКПМ-2	Acid Yellow 76 (20)/Reactive Blue 38 (20)	16.9/15.3	10.86	-24.02	14.92

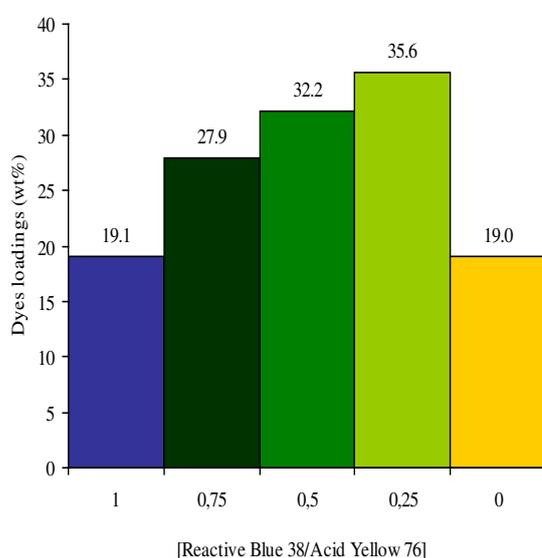


Рисунок 1 – Зависимость общего содержания от соотношения содержания в НП на основе смеси красителей в НП на основе смеси Reactive Blue 38/Acid Yellow 76

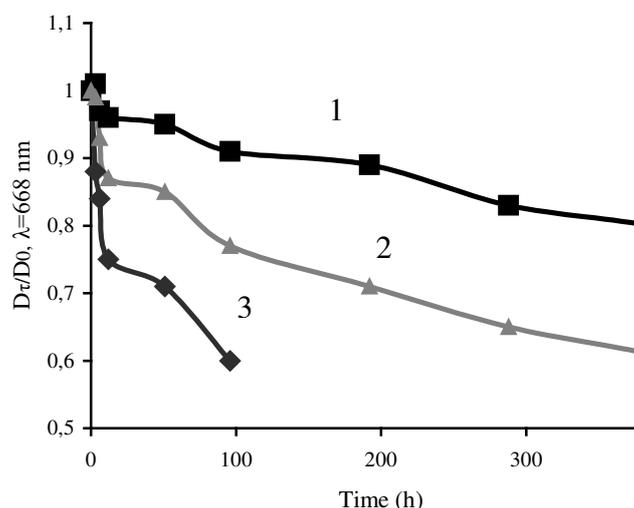


Рисунок 2 – Расходование красителя Reactive Blue 38 в пленках ПС, окрашенных НП на основе Reactive Blue 38/Acid Yellow 76 (1), смесью НП на основе индивидуальных красителей (2) или НП на основе только Reactive Blue 38 (3)

Обнаружено также, что для ряда НП на основе смесей красителей, наблюдается увеличение светостойкости (таблица 2). В некоторых случаях эффект может быть весьма значительным: светостойкость смешанного пигмента не только достигает величины, соответствующей светостойкости наиболее устойчивого компонента, но и заметно превышает ее (таблица 2,

рисунок 2). Это можно рассматривать как **третье** преимуществом НП на основе смесей красителей по сравнению с НП на основе индивидуальных красителей.

В отдельных случаях, при использовании НП, в состав которого входит краситель с очень низкой светостойкостью (рисунок 3), наблюдается существенное увеличение скорости расходования более светостойкого красителя (рисунок 4). Следствием этого, естественно, является низкая устойчивость окраски в целом.

Таблица 2 – Светостойкость пленок ПММА, содержащих НП на основе смесей и индивидуальных красителей

Окрашивающий компонент НП	Содержание красителей в НП, мас. %	Содержание НП в ПММА	Светостойкость, баллы
Direct Violet 9	19.8	4	4-5
Direct Red 239	18	4	2-3
Direct Red 239/ Direct Violet 9	10.5/16.4	4	5-6
Direct Yellow 1	9.8	8	5
Basic Yellow 24	20.4	4	5
Basic Yellow 24 /Direct Yellow 1	20.3/9.8	8	6-7

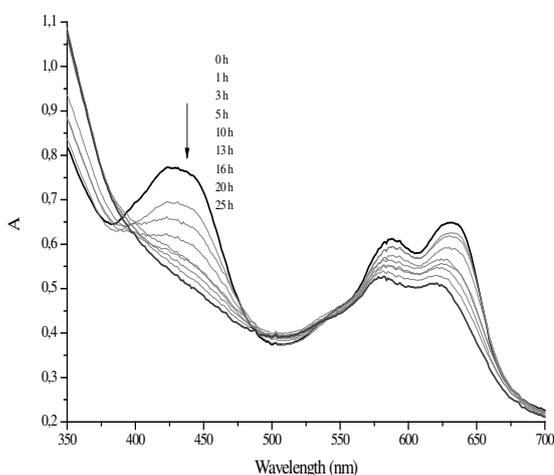


Рисунок 3 – Изменение спектров поглощения пленок ПММА, окрашенных НП на основе смеси Disperse Blue 56/Disperse Yellow 13 при облучении светом Хе-лампы в аппарате Suntest

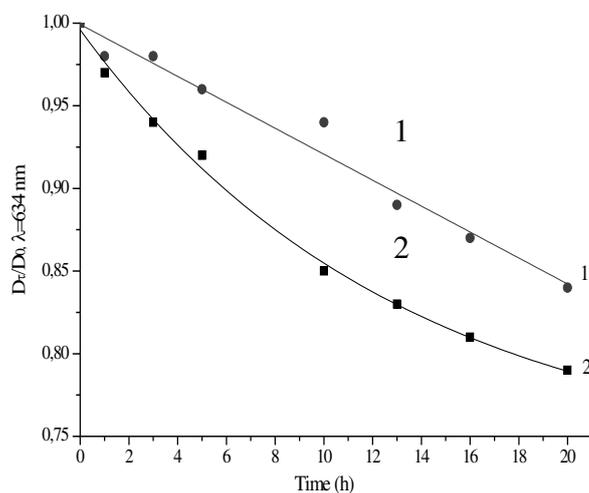


Рисунок 4 – Расходование Disperse Blue 56 в пленках ПММА, окрашенных НП на основе индивидуального красителя (1) или его смеси с Disperse Yellow 13 (2) при облучении в аппарате Suntest

Можно полагать, что, как и в случае с НП с индивидуальными красителями, преимущества НП на основе смесей красителей, обусловлено их наноразмерной структурой. Одним из важных аргументов в пользу этой гипотезы являются данные АСМ (рисунок 5), в соответствии с которыми на поверхности пленки, отсутствуют структуры высотой более 100 нм и размерами у основания более 500 нм.

Как видно на рисунке 3, пленки, содержащие НП на основе смесей красителей, имеют еще одну особенность по сравнению с пленками с обычными пигментами: они прозрачны в видимой области вне полос поглощения красителей. Это означает, что размеры НП не превышают принципиально длину волны света (400-700 нм).

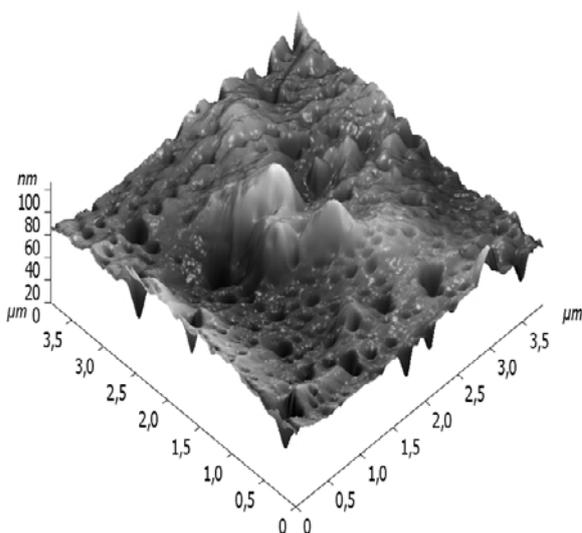


Рисунок 5 – АСМ-изображение пленки, содержащей 7 мас.% НП на основе МКПМ-2 и смеси Acid Violet 49/Disperse Blue 56

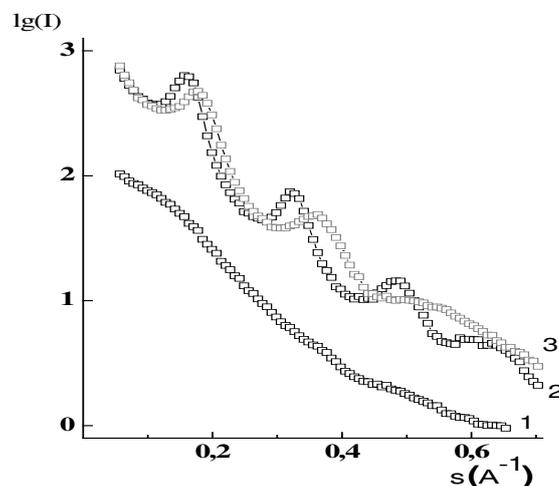


Рисунок 6 – Малоугловое рассеяние пленки, содержащей 7 мас.% НП на основе МКПМ-2 и смеси Reactive Blue 38/Acid Yellow 76 (1) или только МКПМ (2), пленка без НП и МКПМ (3)

Как видно на рисунке 3, пленки, содержащие НП на основе смесей красителей, имеют еще одну особенность по сравнению с пленками с обычными пигментами: они прозрачны в видимой области вне полос поглощения красителей. Это означает, что размеры НП не превышают принципиально длину волны света (400-700 нм).

Более детальное изучение пленок методом малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствует, однако, о том, что часть наночастиц находится в виде агрегатов (пачек), каждая из которых включает несколько десятков пластинок МКПМ с нанесенными красителями (рисунок 6).

Иммобилизация на поверхности МКПМ является одним из способов контроля и регулирования агрегации красителей и пигментов, а также их фотофизических свойств [5,6].

Как показано на рисунке 7, при нанесении эквимольной смеси фталоцианна цинка (ZnPc) и алюминия (AlPc) на МКПМ наблюдается существенное снижение вклада агрегированной формы AlPc. Одновременно увеличивается интенсивность люминесценции и наблюдается ее смещение в длинноволновую область (рисунок 8).

Совместное нанесение порфирина и фталоцианина также приводит к снижению степени агрегации фталоцианина. Оказалось, кроме того, что в этом случае тоже имеет место значительное тушение флуоресценции порфирина в присутствии фталоцианинов, связанное с переносом энергии между двумя тетрапиррольными соединениями в адсорбционном слое.

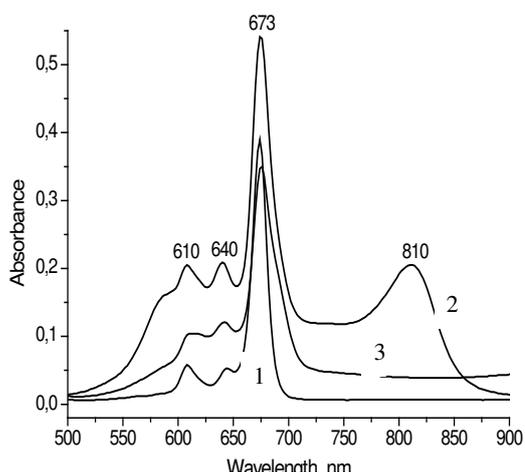


Рисунок 7 – Спектры поглощения ZnPc (1), AlPc (2) и их смеси на МКПМ (3) в толуоле

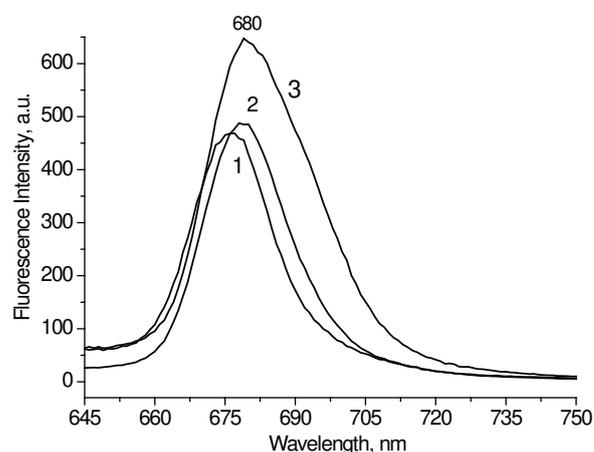


Рисунок 8 – Спектры люминесценции ZnPc (1), AlPc (2) и их эквимольной смеси на МКПМ (3) в толуоле

Таким образом, нанесение смесей красителей на МКПМ позволяет получить НП широкой цветовой гаммы. Дополнительные преимущества таких НП по сравнению с НП на основе индивидуальных красителей связаны с возможностью использовать красители практически любых классов, увеличить общее содержание окрашивающего компонента в НП и повысить его устойчивость к действию света.

Установлено, что оптимизация состава смешанных НП позволяет регулировать их спектрально-люминесцентные свойства.

Литература

1. Mathiazhang, A. Nanotechnology-a new prospective in organic coating-review. / A. Mathiazhang, R. Joseph // Int. J. Chem. Eng. Appl. – 2011.- V. 2. – P. 225-237.
2. Zhao, X. Hydrophobic dye/polymer colorants synthesized by miniemulsion solvent evaporation technique. / X. Zhao, Q. Meng, Q. Li. // Dyes Pigm.- 2014.- V. 100. – P. 41-49.
3. Заводчикова А.А. Нанопигменты на основе смесей красителей / А.А. Заводчикова, В.В. Сафонов, В.Б. Иванов // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. - 2011. - №4. – С. 82-85.
4. Zavodchikova A.A. UV inks based on nanopigments for printing on textile materials. / A.A. Zavodchikova, V.V. Safonov, E.V. Solina, V.B. Ivanov. // Text. Res. J. 2014.- V. 84. – P. 1400-1410.
5. Заводчикова А.А. Фотокатализаторы на основе фталоцианинов алюминия и цинка, нанесенных на модифицированный монтмориллонит. / А.А. Заводчикова, А.В. Лобанов, В.Б. Иванов. // Изв. АН, сер.хим.- 2013.- № 7. – С. 1604-1608.
6. Иванов В.Б. Спектральные и фотохимические свойства тетрафенилпорфиринтетрасульфоната, нанесенного на наночастицы модифицированного монтмориллонита. / В.Б. Иванов, Е.Ю. Хавина, П.П. Левин // Хим. выс. энергий.- 2014.- Т.- 48. – С. 369-373.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ ДЛЯ ЗАЩИТНО-ИДЕНТИФИКАЦИОННОЙ МАРКИРОВКИ ОБЪЕКТОВ

В.В. Кузьмин, А.Ф. Ермолов, Н.А. Конькова

*ФГУП «18 Центральный научно-исследовательский институт» МО РФ,
Свободный проспект, д.4, 111123, Москва, Россия*

Проблема защиты от фальсификации носит всеобъемлющий характер, является одной из актуальнейших задач и затрагивает самый широкий круг материальных объектов, таких как военная техника, ценные бумаги и документы, лекарственные препараты, ювелирные изделия и предметы искусства.

Известно множество научно-технических подходов к решению задач определения подлинности различных объектов. Одним из эффективных способов защиты от фальсификации достаточно широкого круга объектов является защитно-идентификационная маркировка путем нанесения композиционных химических составов, обладающих комплексом уникальных идентификационных признаков.

К подобным составам предъявляются следующие основные требования: безопасность по отношению к маркируемому предмету; безопасность маркировочных составов для человека; высокая степень защиты от фальсификации; многообразие отличительных признаков, позволяющих создавать и различать необходимое количество уникальных маркировочных составов; достаточная сохраняемость нанесенной маркировки; экономичность технологии маркировки; простота и доступность методик нанесения маркировочных составов; возможность приборной идентификации.

Химические маркеры – соединения, ответственные за формирование идентификационных признаков маркировочных составов, – можно разделить на две основные группы: визуально выявляемые химические маркеры (ВХМ) и инструментально выявляемые химические маркеры (ИХМ).

К соединениям первого типа (ВХМ) относятся, главным образом, фотолуминофоры, визуализация которых в видимой области спектра (380-740 нм) происходит под действием УФ- или ИК-облучения.

Маркеры второго типа (ИХМ) не обладают способностью к излучению в видимом диапазоне, и их детектирование возможно исключительно инструментальными методами спектрального анализа. Среди них, в свою очередь, можно выделить четыре группы веществ.

К первой группе относятся фотоллюминофоры, излучающие под действием излучений УФ-, видимого или ИК-диапазонов в невидимой области спектра (УФ, ИК). Их детектирование требует специальной спектральной аппаратуры.

Вторую группу составляют вещества и их композиции, обладающие уникальным элементным составом, содержащие, например, элементы из числа редкоземельных, для идентификации которых наиболее приемлемы методы спектрального элементного анализа – рентгенофлуоресцентного анализа и энергодисперсионной электронной микроскопии.

В третью группу входят неорганические и органические соединения, идентификация которых осуществляется по индивидуальным для каждого из них сигналам в спектрах комбинационного рассеяния (Раман-спектрометрия) путем сравнения с электронными базами эталонных образцов.

Четвертая группа включает неорганические соединения, обладающие характерными спектрами диффузного отражения в ИК-области, детектирование которых требует специальных ИК-спектрометров.

К настоящему времени в ФГУП «18 ЦНИИ» МО РФ выполнены исследования по синтезу химических маркеров всех перечисленных групп соединений, и с их использованием разработаны композиционные маркировочные составы, отличительными особенностями которых являются высокая чувствительность и селективность процесса выявления меток и повышенная устойчивость к внешним воздействиям. Сочетание в одном маркировочном составе комбинации маркеров с индивидуальными идентификационными признаками обеспечивает возможность создания практически неограниченного количества оригинальных образцов маркировки.

Возможность нанесения такими составами двумерных штрих-кодов позволяет разработать комплекс автоматизированной идентификации подлинности объектов с защищенными оптическими каналами считывания.

Разработанная технология позволяет наносить маркировку на материалы различной природы, такие как металлы, керамика, пластмассы, стекло, фарфор, дерево, бумага и другие. Нанесенная маркировка, согласно лабораторным испытаниям, может сохраняться на предмете до 50 лет.

Характерной особенностью разработанных маркировочных составов является возможность оперативного детектирования их идентификационных признаков непосредственно на маркированном предмете, в том числе в условиях поточного контроля.

Основными требованиями к методам и техническим средствам детектирования идентификационных признаков защитной маркировки

являются высокая чувствительность метода, позволяющая регистрировать минимальные количества анализируемого вещества; наличие портативных вариантов исполнения аналитической аппаратуры; возможность экспресс-анализа.

Для регистрации маркировки и идентификации её защитных свойств совместно с ООО «Конструкторское бюро специального приборостроения» была разработана и изготовлена линейка специализированных портативных приборов различной степени сложности.

Например, детектор для оперативного контроля маркировки «Девис-17» (рисунок 1), позволяет визуально обнаружить маркировку по её свечению, если она выполнена с компонентами, люминесцирующими в видимом спектре под действием ультрафиолета, и выявить специфические спектральные свойства вещества. Прибор имеет всего одну кнопку и прост в использовании – при обнаружении маркировочного вещества, на которое настроен прибор, он издаёт световой и звуковой сигналы.

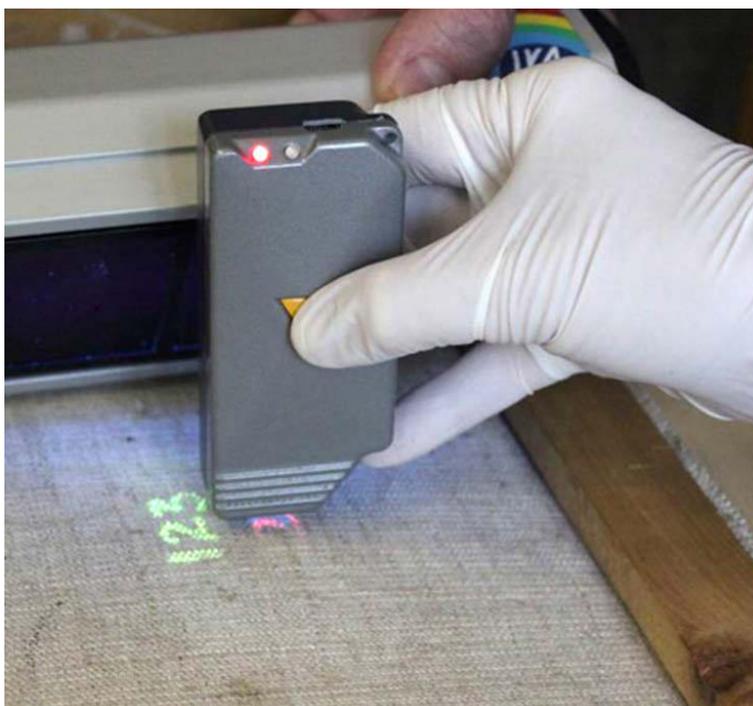


Рисунок 1 – Детектор «Девис-17»

Для одновременной регистрации спектральных свойств маркировки и учётной информации разработан прибор «Девис-RFID» (рисунок 2) – детектор химической охранной маркировки, конструктивно и программно объединённый со считывателем радиочастотных меток (RFID). В приборе реализовано три функции: поиск охранных меток по их люминесценции, идентификация специфических свойств, считывание радиочастотных меток с индивидуальным кодом. Комплексная идентификация химических охранных

и учётных RFID меток позволяет автоматизировать и ускорить процессы контроля персонального учёта музейных предметов. Прибор разработан специально для Государственного Эрмитажа и защищен патентом РФ № 2605922.



Рисунок 2 –Комбинированный прибор «Девис-RFID»

Созданный потенциал из материалов, средств маркирования, способов и устройств идентификации позволяет развить эту технологию в целях повышения защищённости маркировки от воспроизведения и введения кодирования с целью автоматической идентификации принадлежности предмета к определённой группе.

В разработанных маркировочных составах также присутствуют соединения, идентификация которых предполагает применение следующих экспертных инструментально-аналитических методов: рентгенофлуоресцентный анализ, спектрометрия комбинационного рассеяния (Рамановская); энергодисперсионная электронная микроскопия.

Результаты проведенных экспериментальных исследований показали высокую эффективность выбранных инструментальных методов выявления и идентификации маркировок, содержащих различные химические маркеры.

Образцы маркировок были исследованы на защищенность от несанкционированного воспроизведения. Исследование проводилось специалистами Главного управления криминалистики Следственного комитета России. Образцы исследовались с использованием неразрушающих и разрушающих физико-химических методов анализа. По результатам исследований сделан вывод о высокой степени многоуровневой защиты маркировочных составов от несанкционированного воспроизведения.

Приоритет разработок, используемых в технологии охранно-идентификационной химической маркировки, защищен четырьмя патентами Российской Федерации (RU 2544047, RU 2594933, RU 2595716, RU 2605922).

Разработанная технология успешно используется для охранно-идентификационной маркировки музейных предметов, хранящихся в Государственном Эрмитаже, Театральном музее им. А.А.Бахрушина и в Краснодарском музее им. Е.Д.Фелицына.

Перспективой дальнейшего использования разработанной технологии является создание на ее основе Государственной системы охранной маркировки культурных ценностей, находящихся в музейном, библиотечном и архивном фондах Российской Федерации.

СИНТЕЗ ХРОМОФОРОВ ЦИАНОХРОМОНОВОГО РЯДА

К.А. Чудов, К.С. Левченко, Н.О. Порошин, Г.Е. Адамов, Е.В. Зиновьев,
П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников

*АО «ЦНИТИ «Техномаш»,
ул. Ивана Франко, д.4, 121108, Москва, Россия*

Появление множества источников данных, постоянно растущие потребности в скорости в отдельно взятом канале передачи приводят к взрывному, экспоненциальному росту трафика в сетях абонентского доступа, что с неизбежностью ведет к созданию сетей пятого поколения (5G). В таких сетях огромную роль играют системы модуляции/демодуляции и мультиплексирования/демультиплексирования потоков со скоростями данных выше 10 Гбит/с (до 100 ГГц).

Электрооптические модуляторы применяются в гражданском, военном и космическом сегментах в устройствах радиофотоники, в оптической связи (telecom, 1,3, 1,5мкм) и оптической обработки сигналов; в оптических межсоединениях для центров обработки данных (Datacom, 0,84мкм) и межчиповой/внутричиповой передачи данных (computercom), систем связи поколения 5G. Разработка новых функциональных электрооптических материалов с улучшенными характеристиками позволит выполнять модуляцию на частотах в десятки и даже сотни гигагерц при минимальном вкладе модулятора в шумовые параметры системы, что особенно важно для малосигнальных радиочастотных применений. Учитывая высокую востребованность таких материалов в передовых перспективных разработках, в т.ч. военных, и отсутствие отечественных производителей, развитие данного направления является критическим с точки зрения обеспечения суверенитета страны

В настоящее время большинство существующих модуляторов работают на основе ниобата лития, позволяющего модулировать сигнал с частотой до 20ГГц, что является недостаточным. Необходимые значения в современных условиях - 80-100 ГГц.

В качестве альтернативы неорганическим кристаллам, лежащим в основе таких модуляторов, могут использоваться органические полимерные нелинейно-оптические материалы с квадратичным откликом на приложенное электрическое поле высокой интенсивности. Уже сейчас такие материалы применяются в фотонике и оптоэлектронике, в частности, при создании широкополосных и высокоскоростных цифровых информационных

волоконно-оптических систем связи с электрооптической модуляцией сигнала посредством модуляторов Маха-Цандера (рисунок 1) [1-9].

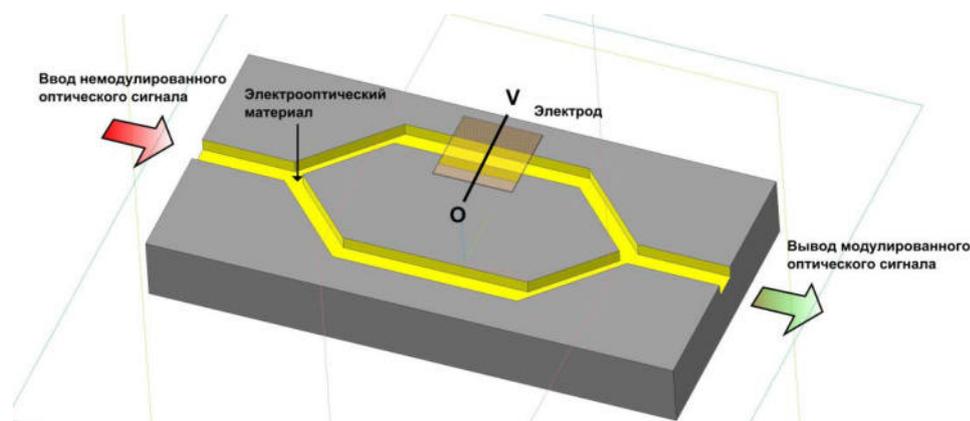
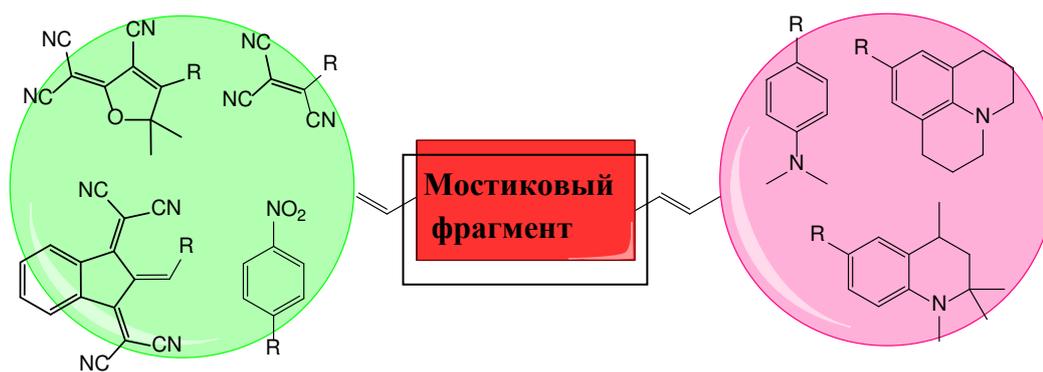


Рисунок 1 – Схематическое изображение электрооптического модулятора Маха-Цандера

Среди преимуществ полимерных материалов стоит отметить большие значения нелинейной электрической восприимчивости, быстрый отклик, исключительное химическое разнообразие – возможность вводить в состав материала различные функциональные группы и этим варьировать физико-химическими свойствами, а также сравнительную простоту получения и обработки. На основе органических полимеров в настоящее время создаются материалы с квадратичными нелинейно-оптическими характеристиками, которые существенно превосходят соответствующие параметры неорганических материалов. Например, электрооптический коэффициент r_{33} для LiNbO_3 равен 30 пм/В, в то время как тот же показатель для ряда органических материалов достигает значений 300 пм/В и выше. В мире активно ведутся разработки подобных устройств. Передовыми в данной сфере являются такие страны как США, Япония, Китай, Корея [1-9].

Актуальность развития этого направления обуславливается отсутствием отечественных производств модуляторов на основе органических электрооптических полимерных материалов. В России не существует промышленного производства электрооптических полимерных материалов, что приводит к отставанию в области технологий высокоскоростных цифровых информационных волоконно-оптических систем.

Функциональность органических электрооптических полимерных материалов обуславливается наличием в них активных хромофоров, представляющих собой так называемые *push - pull* системы. Хромофоры состоят из электроноакцепторного и электронодонорного фрагментов, разделенных -сопряженным мостиком (рисунок 2).



Акцепторный фрагмент

Донорный фрагмент

Рисунок 2 – Схематическое изображение молекулы хромофора

В качестве акцепторных фрагментов наиболее часто встречаются производные 2-(3-циано-5,5-дизамещенных фуран-2(5Н)-илиден)малонитрила [1-5], этилен-1,1,2-трикарбонитрила [6], 2,2'-(1Н-иден-1,3(2Н)-диилилен)дималонитрила, нитробензола [7,2] и др. (рисунок 2).

В качестве донорных фрагментов используются производные анилинов, фенолов, тетрагидрохинолинов и юлоллидина и др.

В настоящей работе рассмотрен подход к новым хромофорам, построенным на основе акцепторного 3-цианохромона, синтез которых представлен на схеме 1.

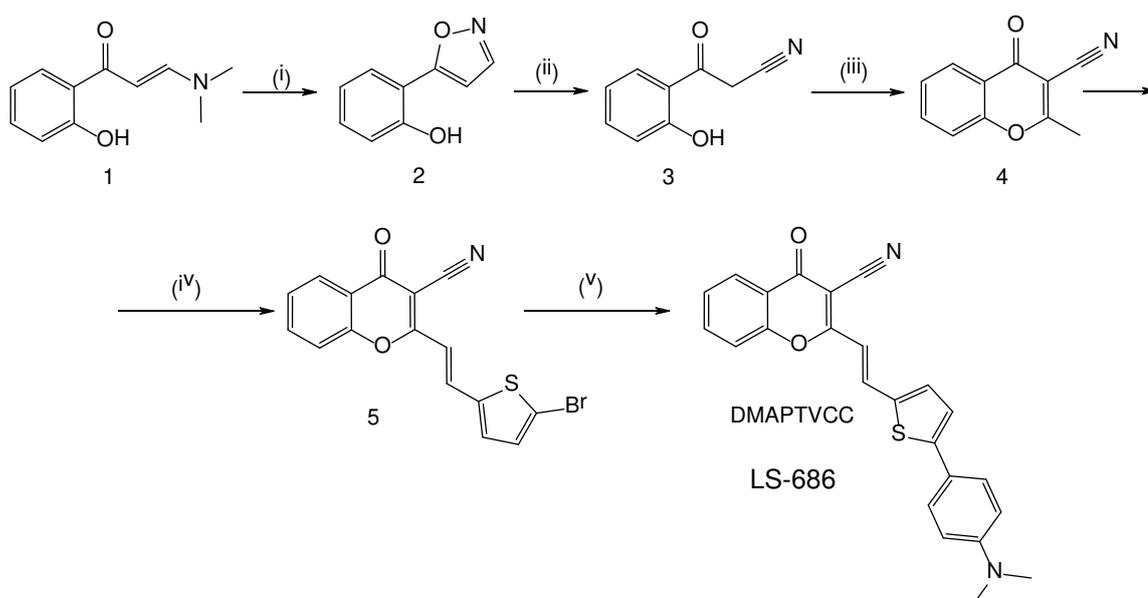


Схема 1

На схеме 1 приведен синтез хромофоров на основе 3-цианохромонового акцепторного фрагмента. i) $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; EtOH, кипячение 2,ч; ii) NaOH, EtOH,

H₂O, 25°C, 12ч; iii) As₂O₃, нагревание, 30 мин; iv) 5-бромтиофенкарбальдегид, EtOH, пиридин (кат.), 25 °C; v) 4-диметиламинофенил бороновая кислота, [Pd(PPh₃)₂]Cl₂, Na₂CO₃*10H₂O, CH₃CN, кипячение 1 ч.

Синтез исходных компонентов (3-4) осуществлялся согласно разработанному нами ранее методу [8].

Транс 2-[-2-(5-бромтиофен-2-ил)-винил]-4-оксо-4Н-хромен-3-карбонитрил (**5**) был получен реакцией Кнёвенагеля 2-метил-3-цианохромена (**4**) с 5-бромтиофенкарбальдегидом в присутствии каталитических количеств пиридина. Реакция протекает при небольшом нагревании в среде этанола в течение 30-40 мин, при этом продукт был выделен с выходом 90%. Это указывает на высокую активность метильной группы в положении 2, обусловленную сильными акцепторными свойствами 3-цианохромонового фрагмента. Целевой (Е)-2-(2-(5-(4-(диметиламино)фенил)тиофен-2-ил)винил)-4-оксо-4Н-хромен-3-карбонитрил (LS-686) был получен реакцией кросс сочетания соединения **5** с 4-диметиламинофенилбороновой кислотой в присутствии Na₂CO₃*10H₂O и каталитических количеств [Pd(PPh₃)₂]Cl₂. Спектральные свойства LS-686 представлены на рисунке 3.

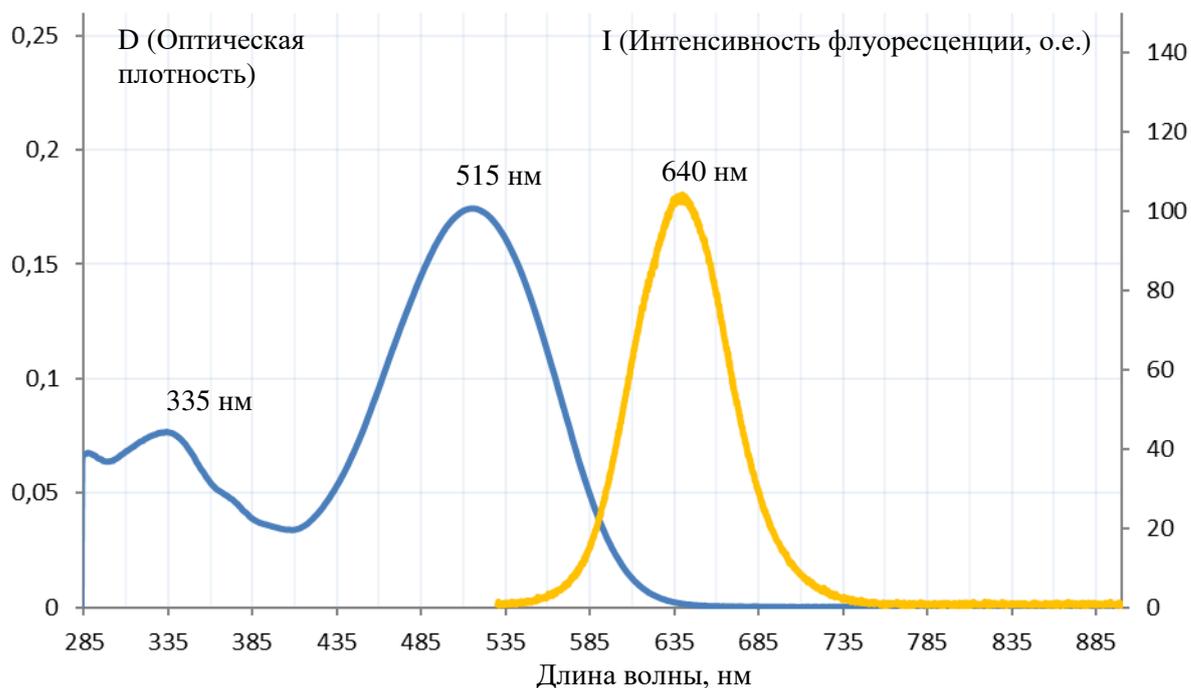


Рисунок 3 – Спектр LS-686 поглощения (1) в хлорбензоле с концентрацией 0,01 мг/мл (1) и флуоресценции (2) с концентрацией 0,005 мг/мл в хлорбензоле при длине волны возбуждающего излучения на 515 нм

Для соединения характерно наличие слабой флуоресценции на длине волны 640 нм. Соединение имеет два максимума поглощения при длине волны 335 нм и 515 нм и обладает прозрачностью в области 0,84 мкм.

Таким образом, нами был разработан подход к новым хромофорам на примере соединения LS-686, содержащего в качестве акцептора 3-цианохромоновый фрагмент, исследованы его спектральные свойства и установлено, что производные 3-цианохромонов могут быть использованы в качестве эффективных акцепторных компонент молекулы хромофора. А полученное соединение LS-686 является перспективным кандидатом для использования в качестве основы электрооптических модуляторов.

Литература

1. Qiu, F. Efficiently poled electro-optic polymer modulators/ F. Qiu, S. Yokoyama// *Optics Express*. – 2016. – Vol. 24, Issue 17. – pp. 19020-19025.
2. Liu, J. Recent advances in polymer electro-optic modulators /J. Liu, G. Xu, F. Liu, I. Kityk, X. Liua, Z. Zhen. // *RSC Adv*. – 2015. – Vol. 5. – p. 15784.
3. Bale, D. H. Dielectric Dependence of the First Molecular Hyperpolarizability for Electro-Optic Chromophore/ D. H. Bale, B. E. Eichinger, W. Liang, X. Li, L. R. Dalton, B. H. Robinson, P. J. Reid. // *J. Phys. Chem. B*. – 2011. – Vol. 115. – pp. 3505–3513.
4. Pereverzev, Y. V. Guest-Host Cooperativity in Organic Materials Greatly Enhances the Nonlinear Optical Response./ Y. V. Pereverzev, K. N. Gunnerson, O. V. Prezhdo, P. A. Sullivan, Y. Liao, B. C. Olbricht, A. J. P. Akelaitis, A. K.-Y. Jen, L. R. Dalton. // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – Vol. 112. – pp. 4355-4363.
5. Li, C. The new anisopleural spindle-like nonlinear optic (NLO) chromophores with the D-D'- π -A'-A or D-A'- π -D'-A structure: their interesting optical behavior and DFT calculation results/ C. Li, M. Li, Y. Li, Z. Shi, Z. Li, X. Wang, J. Sun, J. Sun, D. Zhang, Z. Cui. // *J. Mater. Chem. C*. – 2016. – Vol. 4. – pp. 8392-8398.
6. Faccini, M. Photostable nonlinear optical polycarbonates/ M. Faccini, M. Balakrishnan, M. B. J. Diemeer, R. Torosantucci, A. Driessen, D. N. Reinhoudt, W. Verboom. // *J. Mater. Chem*. -2008. – Vol. 18. – pp. 5293–5300.
7. Michela, S. High-performance electro-optic modulators realized with a commercial side-chain DR1-PMMA electro-optic copolymer. / S. Michela, J. Zyssa, I. Ledoux-Raka, C. T. Nguyena. // *Organic Photonic Materials and Devices XII, Proceedings of SPIE*. – Vol. 7599. – p. 759901.
8. Levchenko, K.S. Facile syntheses of 2-substituted 3-cyanochromones. / K.S. Levchenko, I.S. Semenova, V.N. Yarovenko, P.S. Shmelin, M.M. Krayushkin. // *Tetrahedron Letters*. – 2012. – Vol. 53 – pp. 3630 – 3632.

МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРИ АКТИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА ОБЪЕКТЫ С НЕИЗВЕСТНОЙ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОЙ СПОСОБНОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТИ

В. Н. Бодров¹, Н.В. Прудников², В.А. Грудинин²

¹*ФГБОУ ВО Национальный исследовательский университет «МЭИ»,
ул. Красноказарменная, д.14, 11250, Москва, Россия*

²*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 дальнейшим развитием метода спектральной пирометрии, который позволяет перейти от проблемы определения термодинамической температуры в локальной точке пирометрируемой поверхности к определению одномерного пространственного распределения мгновенных значений температуры при неизвестных оптических параметрах пирометрируемой поверхности.

Спектр собственного теплового излучения конденсированных сред является одним из источников информации о физико-химических свойствах и теплофизических характеристиках излучающей поверхности. Изменения, происходящие на поверхности в процессе нагрева, сопровождаются изменениями излучательной способности поверхности, что находит свое отражение в изменении спектра собственного излучения. Это обстоятельство позволяет использовать изменения в спектре излучения исследуемого объекта, для анализа процессов, происходящих на поверхности при изменении температуры. Однако для однозначной интерпретации получаемых спектральных характеристик необходимо знать температуру, при которой был получен тот или иной спектр теплового излучения. Поэтому при исследовании спектров собственного излучения, необходимо одновременно определять температуру поверхности, при которой эти изменения происходят.

Известно, что методы традиционной пирометрии не позволяют определить точные значения термодинамической температуры в условиях, когда излучательная способность пирометрируемой поверхности неизвестна, либо изменяется в процессе эксперимента [1-3]. Однако, необходимость совершенствования традиционных технологий, разработка принципиально новых технологий термообработки, а также разработка новых и малоизученных материалов, требуют принципиально новых подходов и методов пирометрии,

позволяющих получать достоверные данные о температурных режимах в условиях, когда коэффициент излучения пирометрируемой поверхности либо неизвестен, либо изменяется в процессе эксперимента.

В качестве характерных примеров можно указать на проведение исследований характеристик и параметров материалов при экстремально высоких температурах и исследование температурных режимов быстропротекающих процессов. Так, при импульсном лазерном нагреве изменяются не только физические и физико-химические свойства поверхности материалов, влияющие на оптические параметры поверхности, но и часто сопровождается изменением фазового состояния отдельных областей исследуемых объектов. В этих условиях практически невозможно однозначное определение термодинамической температуры, используя традиционные методы.

В последние десятилетия за рубежом и в нашей стране успешно развивается новое направление пирометрии, которое включает в себя методы, получившие название «спектральная пирометрия» [4]. В НИУ «МЭИ» и МЦАИ РАН были получены результаты, которые позволили определить термодинамическую температуру путем «глубокой» статистической обработки информации, содержащейся в спектре собственного теплового излучения [5,6]. Было доказано, что пассивными методами можно получить одновременно информацию, как о локальной термодинамической температуре, так и о форме спектральной зависимости коэффициента излучения [7-9].

Дальнейшим развитием разработанного ранее метода определения *локального мгновенного значения температуры*, является переход к определению *одномерного пространственного распределения мгновенных* (без пространственного сканирования) *значений* термодинамической температуры при неизвестных и изменяющихся параметрах пирометрируемой поверхности.

Отличительная особенность нового подхода к проблеме определения пространственного распределения температуры сводится к следующему. При локальном определении температуры тепловое излучение собирается измерителем с небольшого участка (отдельного элемента) исследуемой поверхности. При определении пространственного распределения температуры излучение одновременно собирается с совокупности нескольких элементов поверхности, линейно расположенных на пирометрируемой поверхности. При этом излучение каждого из элементов поверхности, проходя через диспергирующий элемент измерителя, разлагается в свой (индивидуальный) спектр, совокупность которых направляется на соответствующие участки фоточувствительного матричного фотоприемника. В результате на матричном фотоприемнике формируется совокупность пространственно разнесенных спек-

тров теплового излучения, по которым и определяется термодинамическая температура каждого из элементов поверхности.

Экспериментальное подтверждение метода осуществлялось путем проведения измерения распределения температуры вдоль протяженных объектов в видимом и дальнем ИК-диапазонах длин волн.

Схема построения измерителя пространственного распределения температуры в видимой области спектра представлена на рисунке 1. Излучение пирометрируемого объекта проходя через входную оптическую систему, состоящую из двух объективов, формирует на выходе параллельный поток теплового излучения. Сформированный поток падает на пропускающую штриховую дифракционную решетку, которая расщепляет поток на три составляющих – три дифракционных максимума. В эксперименте была использована одномерная пропускающая дифракционная решетка с прямоугольным профилем штрихов и плотностью 500 штрихов на 1 мм.

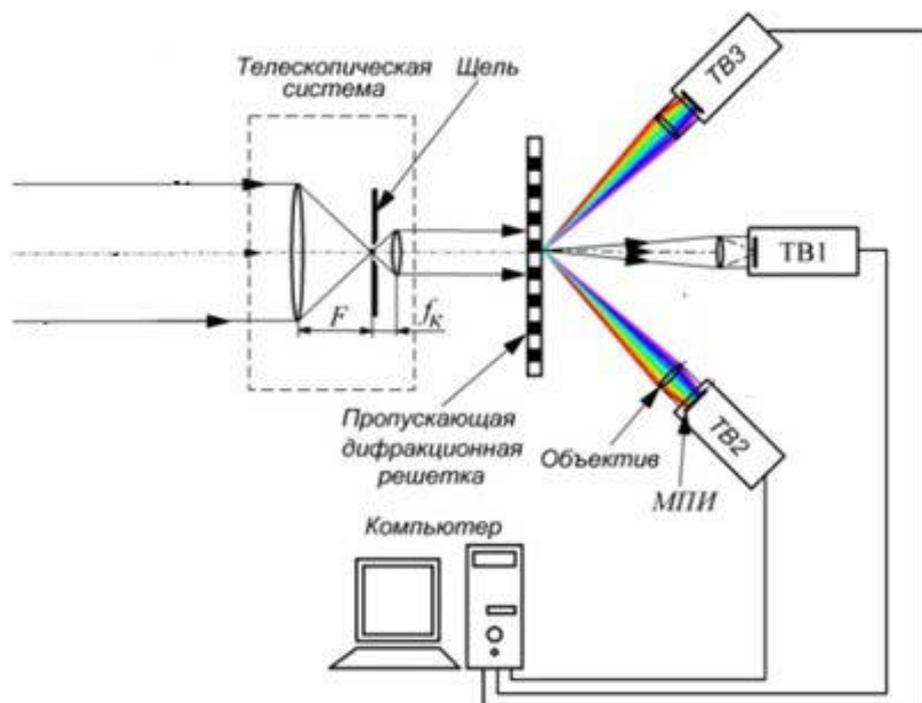


Рисунок 1 – Схема, используемая при экспериментах в видимой области спектра

Между объективами в плоскости промежуточного изображения устанавливалась полевая диафрагма-щель, большая сторона которой ориентирована параллельно штрихам дифракционной решетки. Такую щель можно рассматривать как совокупность выстроенных в линию элементарных независимых источников излучения. Каждые такой элемент щели несет информацию о тепловом излучении соответствующего участка исследуемой пирометриру-

емой поверхности. Ширина щелевой диафрагмы определяет ширину области, «вырезаемую» на пирометрируемой поверхности и определяет спектральную разрешающую способность.

Излучение дифракционного максимума нулевого порядка не изменяет своего первоначального направления и, попадая в ТВ камеру 1, используется для наблюдения пирометрируемым объектом. Дифракционные максимумы \pm первого порядка, отклоняясь от исходного направления, формируют два симметрично расположенных спектра теплового излучения, которые поступают на приемные телевизионные камеры ТВ-2 и ТВ-3 и воспринимают спектры теплового излучения как изображения. Таким образом, на фоточувствительной поверхности матриц формируется изображение совокупности спектров.

Изображение исследуемого участка протяженного объекта должно быть ориентировано параллельно штрихам дифракционной решетки и столбцам фотоприемных матриц камер ТВ-2 и ТВ-3. Такое взаимное расположение элементов позволяет располагать тепловые спектры вдоль соответствующих строк матриц. Для регистрации видеоизображений использовались ТВ камеры типа Видеоскан-415, построенные на базе ПЗС матриц типа *ICX415AL* фирмы «Sony». Сигналы изображений оцифровывались и вводились в компьютер.

Перед измерениями производилась амплитудная калибровка измерителя и привязка совокупности спектров к шкале длин волн. Амплитудная калибровка осуществлялась при помощи модели АЧТ типа *M360* фирмы «*Mikron Infrared*». Калибровка необходима для компенсации искажений теплового спектра, вносимых оптическими элементами. Привязка шкалы длин волн тепловых спектров осуществлялась при помощи трех узкополосных интерференционных светофильтров с центральными длинами волн 700, 800, 900 нм. Таким образом, столбцам фоточувствительных матриц ставилось в соответствие значение длин волн. При измерениях фильтры удалялись.

Для проверки работоспособности метода в видимой области спектра определялось пространственное распределение термодинамической температуры вдоль накаливаемой графитизированной вольфрамовой нити. Был изготовлен экспериментальный вакуумный макет с нитью длиной 150 мм и диаметром 0,150 мм. При напряжении 5,4 В макет потреблял мощность 10 Вт.

На рисунке 2 представлены изображения: накаливаемой области вольфрамовой нити; совокупности полученных спектров и пространственное распределение термодинамической температуры вдоль нити. Полученные квазинепрерывные спектры разбивались на горизонтальные полосы, объединяющие несколько соседних строк фоточувствительной матрицы. Число таких

полос определялось требуемым количеством точек в пространственном распределении температуры. Внутри каждой полосы спектральные значения интенсивности при каждой длине волны усреднялись и по ним определялась температура.

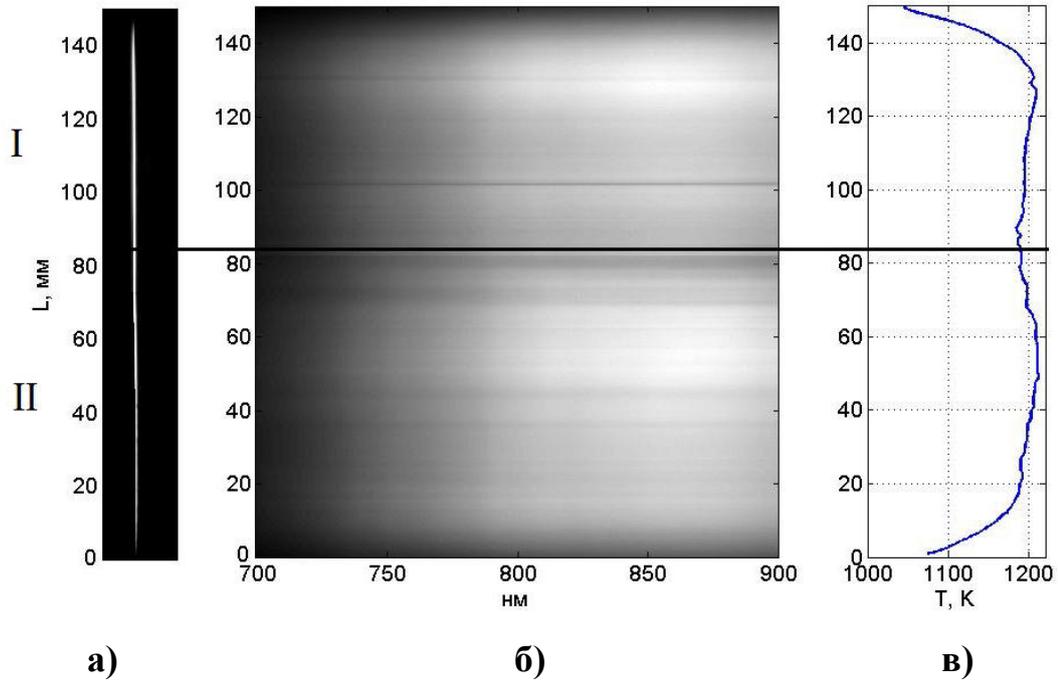


Рисунок 2 – Результаты экспериментов с вольфрамовой нитью:

- а) вид светящейся области накаливаемой вольфрамовой нити;
- б) изображение совокупности полученных спектров;
- в) пространственное распределение температуры вдоль нити

Для спектра в каждой полосе попарно перебирались значения длин волн λ_i, λ_j и находились соответствующие пары значений интенсивности, и для каждой пары в приближении Вина определялось значение температуры T_{ij} спектрального отношения по известной формуле:

$$T_{ij} = \frac{C_2}{\Lambda_W} (\ln[M(\lambda_1, T)\lambda_1^5] - \ln[M(\lambda_2, T)\lambda_2^5])^{-1}, \quad (1)$$

Здесь C_2 – вторая пирометрическая константа; $\Lambda_W = \frac{\lambda_i \lambda_j}{\lambda_i - \lambda_j}$ – величина, которую в пирометрии принято называть эквивалентной длиной ны; $M(\lambda_i, T), M(\lambda_j, T)$ – значения спектральных плотностей мощности пирометрируемой поверхности при длинах волн λ_i и λ_j .

Непрерывный спектр позволяет получить огромный массив значений температуры, который разделялся по группам с равным значением методиче-

ской погрешности измерения температуры. Для каждой группы строились температурные гистограммы, из которых определяется наиболее вероятное значение (математическое ожидание) температуры. По совокупности полученных наиболее вероятных значений определяется усреднённое значение температуры для выбранного элемента поверхности. Полученное значение рассматривается как промежуточный результат, позволяющий определить форму спектральной зависимости коэффициента излучения путем сопоставления экспериментальной спектральной зависимости и изотермы Планка, соответствующей найденной усредненной температуре.

При монотонном характере спектральной зависимости излучательной способности проводится коррекция получаемых результатов с целью устранения, возникающей при этом систематической ошибки определения температуры. Применялся способ, основанный на поиске оптимальных параметров функции, аппроксимирующей экспериментальное спектральное распределение плотности потока фотонов с использованием метода наименьших квадратов. В качестве аппроксимирующей функции выступает спектральная плотность мощности, излучаемая выбранным элементом поверхностью. Применялся линейный тип аппроксимации спектральной зависимости коэффициента излучения функцией вида

$$M(\lambda, T) = \varepsilon(\lambda)M_P(\lambda, T) = [a + b\lambda]C_1/[\lambda^5(\exp(C_2/\lambda T)-1)], \quad (2)$$

где $M(T, \lambda)$, $M_P(\lambda, T)$ – значение спектральной плотности мощности реального объекта полученного по уравнению Планка.

Аппроксимация проводится по значениям спектральных отношений, вычисленных из экспериментально полученного спектра, путем подбора в (2) параметров a , b и T . Из критериев минимизации расхождений, позволяющих правильно подобрать параметры a , b и T , использовался критерий наименьших квадратов:

$$\min[\Delta(a, b, T)] = \sum_{i=0}^{n-1} \sum_{j=i}^n \left[\frac{(a+\lambda_i b)M_P(T, \lambda_i)}{(a+\lambda_j b)M_P(T, \lambda_j)} - \frac{M_{\text{эксп}}(T_{\text{П}}, \lambda_i)}{M_{\text{эксп}}(T_{\text{П}}, \lambda_j)} \right]^2, \quad (3)$$

Здесь $M_{\text{эксп}}(T_{\text{П}}, \lambda_i)$, $M_{\text{эксп}}(T_{\text{П}}, \lambda_j)$ - экспериментальные значения спектральной плотности мощности пирометрируемой поверхности, полученные при соответствующих длинах волн λ_i и λ_j и при температуре $T_{\text{П}}$. Для проведения расчетов была разработана программа в среде *Matlab*, которая позволяла производить автоматический расчет всего массива температур.

Полученное после коррекции наиболее вероятное значение T_{ij} принималось за термодинамическое значение температуры для одного из элементов

протяженного пирометрируемого объекта. Затем процедура повторялась для следующего элемента поверхности и т.д.

Полученное пространственное распределение температуры вдоль вольфрамовой нити изображено на рисунке 2, в. На краях нити наблюдались характерные спады температуры, обусловленные теплоотводом. В средней части нетрудно видеть, небольшой спад температуры, который был обусловлен неравномерной толщиной графитового покрытия вольфрама. Неравномерность толщины покрытия легко наблюдалась под микроскопом

Измерения одномерного пространственного распределения температуры проводились так же со слабо нагретыми объектами в дальней ИК-области спектра. Объектом исследования была поверхность пальца.

Схема ИК измерителя температурного поля близка к схеме, которая представлена на рисунке 1. Отличие схем заключается в использовании оптических элементов, предназначенных для работы в дальнем ИК-диапазоне (8-14 мкм), в частности, вместо пропускающей дифракционной решетки использовалась отражательная решетка. В качестве приемника ИК изображения использовался неохлаждаемый тепловизионный микроболометрический модуль типа ХТМ-640.

Для того, чтобы корректно использовать метод спектральных отношений в дальней ИК-области спектра, необходимо переходить от приближения Вина к использованию строгого уравнения Планка[10]. Такой переход приводит к трансцендентному уравнению:

$$\frac{M(\lambda_i, T)}{M(\lambda_j, T)} = \frac{\lambda_j^5 \left(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda_j T_{ij}}\right) - 1 \right)}{\lambda_i^5 \left(\exp\left(\frac{C_2}{\lambda_i T_{ij}}\right) - 1 \right)}. \quad (4)$$

Решение данного уравнения осуществлялось численно при помощи метода Ньютона.

Основные этапы расчетов повторяют приведенные выше. Отличие состоит, главным образом, в том, что необходимо обрабатывать существенно большие объемы данных по сравнению с методом спектральных отношений, который был рассмотрен выше.

На рисунке 3 представлено тепловизионное изображение человеческого пальца и температурное распределение вдоль его центральной части. Видно, что температура внутренней поверхности пальца ниже температуры тела человека. Причем температура спадает к кончику пальца и приближается к комнатной температуре.

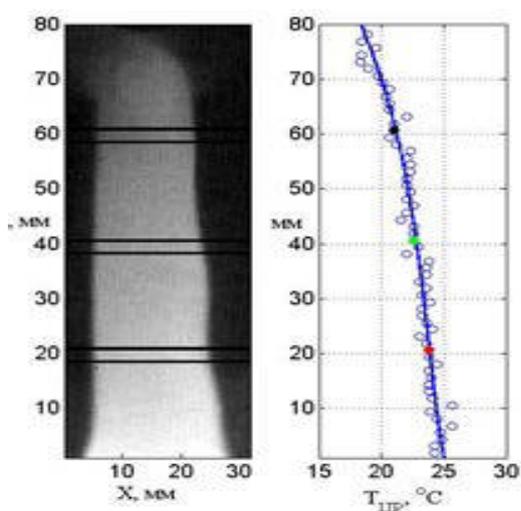


Рисунок 3 – Тепловизионное изображение человеческого пальца и одномерное распределение термодинамической температуры

Контроль полученных результатов проводился с помощью термопары в трех точках. Контрольные точки выбирались в пределах зон, отмеченных на тепловом изображении пальца. Контрольные значения температуры хорошо укладываются на экспериментально полученной кривой одномерного пространственного распределения термодинамической температуры.

Представленный метод позволяет решить проблему определения мгновенных значений одномерного пространственного распределения термодинамической температуры от экстремально высоких значений, наблюдаемых, например, при мощном импульсном воздействии, до низких комнатных температур. Значимость полученных результатов заключается в том, что термодинамические значения температурного распределения могут быть получены как в стационарных условиях при неизвестной излучательной способности (коэффициенте излучения) пирометрируемой поверхности, так и в изменяющихся в процессе эксперимента условиях, а также при исследовании быстропротекающих тепловых процессов.

Литература

1. Свет Д. Я. Оптические методы измерения истинных температур. – М.: Наука, 1982 г. – 296 с.
2. Zhang Z. M., Tsai B. K., Machin G. Radiometric temperature measurements. I. Fundamentals. Experimental methods in the physical sciences. V. 42 – Amsterdam: Elsevier, 2010.
3. Zhang Z. M., Tsai B.K., Machin G. //Radiometric Temperature Measurements, Volume 43: II. Applications//

4. Магунов А. Н. Спектральная пирометрия. М.: Изд-во Физматлит, 2012 г. – 248 с.
5. Рассел М.М. //Опτικο-электронное устройство дистанционного определения температуры// Диссертационная работа на соискание степени кандидата технических наук по специальности 05.11.07, Москва, 2012.
6. Бодров В.Н. // Спектр теплового излучения и температура// журнал "Теплофизика высоких температур", том 44, №4. 2010.
7. Лебедев С. В.// «Спектральное устройство определения температуры и излучательной способности пирометрируемой поверхности»// Диссертационная работа на соискание степени кандидата технических наук по специальности 05.11.07. Москва, 2013.
8. Бодров В. Н., Лебедев С. В. // Определение температуры по спектру излучения при монотонной характеристике излучательной способности, 4-я всероссийская и стран-участниц КОOMET конференция по проблемам термометрии «Температура-2011», 2011.
9. Бодров В. Н., Прудников Н.В., Грудинин В.А. // Спектрально статистический метод определения экстремально высоких температур при отсутствии информации об оптических и физико – химических характеристиках поверхности.// Российский химический журнал // Том LX. Вып.2.№ 4. 2016. – С. 80-89.
10. Казаков В. А.// «Метод и спектральное устройство определения пространственного распределения термодинамической температуры»// Диссертационная работа на соискание степени кандидата технических наук по специальности 05.11.07. Москва, 2014.

РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ТЕКСТИЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В.Б. Иванов¹, С.Б. Бибиков², И.Д. Капаева³, Е.В. Солина¹

¹*ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, д.4, 119991, Москва, Россия*

²*ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН
ул. Косыгина, д.4, 119334, Москва, Россия*

³*ФГБОУ ВО Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина
(Технологии. Дизайн. Искусство)
ул. Садовническая, д.33, стр.1, 117997, Москва, Россия*

Необходимость экранирования от электромагнитного излучения высокой и сверхвысокой частоты (СВЧ) электронных устройств, специальной техники и персонала обусловлена рядом практических задач, включая:

– защиту человека от вредного воздействия СВЧ-излучения, что становится особенно актуальным в связи с расширением областей использования и ростом числа стационарных и мобильных излучателей;

– необходимость решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств;

– защиту от незаконного доступа компьютерных систем, обрабатывающих информацию, особенно конфиденциального и закрытого характера;

– снижение радиолокационной заметности объектов военного и гражданского назначения.

Сложность этой задачи обусловлена рядом дополнительных требований, связанных с необходимостью обеспечить приемлемые гигиенические характеристики материалов, особенно тех из них, которые могут непосредственно контактировать с человеком, а также высокую устойчивость к физико-химическим воздействиям.

Для получения текстильных и других волокнистых материалов, предназначенных для отражения или поглощения электромагнитного излучения, используют четыре основных подхода: (1) введение электропроводящих нитей, (2) нанесение покрытий из металлов или электропроводящих соединений металлов, включая и дублирование пленками с покрытиями из металлов или электропроводящих соединений металлов, (3) нанесение наночастиц металлов или их электропроводящих соединений, (4) введение микро- или наноразмерных углеродных частиц.

В таблице 1 приведены конкретные примеры, иллюстрирующие возможности и недостатки этих подходов.

Таблица 1 – Методы получения радиопоглощающих текстильных материалов

№ п/п	Метод получения	Пример реализации	Преимущества	Недостатки	Ссылка
1	Введение электропроводящих нитей	Углеродные нити	Высокие защитные свойства	Высокое отражение Только технические ткани	1
		Металлические нити	Высокие защитные свойства	Высокое отражение	2
		Наноструктурированный микропровод в стеклянной изоляции	Высокие защитные свойства	Высокое отражение	3
2	Нанесение электропроводящих покрытий	Слои из сульфидов, оксидов или металлов	Высокие защитные свойства	Токсичные соединения Высокое отражение	4
		Слои из металлов методом магнетронного напыления	Высокие защитные свойства	Большие затраты энергии Высокое отражение Плохие гигиенические свойства	5,6
3	Нанесение нано- и микрочастиц металлов	Металлический висмут на хлопчатобумажной ткани	Универсальность. Защита от радиации	Средние защитные свойства Наличие сточных вод	7,8
4	Введение микро- и наноразмерных углеродных частиц	Покрытие из плоских углеродных частиц на минеральных волокнах	Высокая термостойкость	Средние защитные свойства Плохие гигиенические свойства	9-12

Нами предложено использовать для получения радиопоглощающих текстильных материалов принцип пигментной печати, широко используемый в текстильной промышленности. Метод пигментной печати обеспечен наличием усовершенствованных в течение многих лет промышленных технологий, современного оборудования и широкой линейки текстильных вспомогательных веществ (ТСВ), в первую очередь связующих,

позволяющих достичь высокого потребительского качества материалов. В качестве активного наполнителя представляется целесообразным использовать плоские углеродные частицы толщиной порядка 1-10 нм и поперечными размерами порядка 1-3 мкм. Размер таких частиц соответствует размерам обычных пигментов, что позволяет надеяться на использование оборудования и ТСВ, применяемых для пигментной печати. Кроме того, такие частицы, получаемые при физико-химической обработке графита, намного более доступны по сравнению с нанотрубками и графенами.

В качестве многослойных (15-30 слоев) (**УЧ-1**) и малослойных (≤ 10 слоев) (**УЧ-2**) углеродных частиц использовали препараты, производимые ООО «НаноТехЦентр» в виде водных паст. Связующим служили промышленные продукты марок Флир М, Helizarin Binder FWT и Tubicoat PU 80, а загустителем – Tubivis DL 600.

Фиксацию печатного состава осуществляли термически при 100-160 °С (в зависимости от связующего) или под действием СВЧ-излучения с частотой 2.45 ГГц и мощностью 100 Вт.

Измерения коэффициентов отражения и прохождения СВЧ-излучения проведены в волноводном тракте прямоугольного сечения. Мода излучения H_{10} , частота 8.5 ГГц.

Непосредственно измерялись модули коэффициента отражения от волноводной ячейки прямоугольного сечения с открытым фланцем, согласованной с трактом, т.е. работающей в «излучающем» режиме, с уровнем обратного отражения ниже -30 дБ, нагруженную на измеряемый образец, а также модуль коэффициента прохождения электромагнитного излучения (ЭМИ) через образец, размещённый таким образом, чтобы полностью перекрыть сечение волноводного тракта. Величины проводимости ρ_s и ϵ' находили путём решения обратной задачи по данным радиофизических измерений. Для оценки степени анизотропии электрических свойств образцов измерения проводились для двух взаимно перпендикулярных поляризационных положений каждого образца.

Измерения цветометрических характеристик в системе CIE Lab-76 в режиме 45°/0°, угол наблюдения 10°, источник света D65, осуществляли с использованием спектрофотометра ColorFlex (Hunter Lab, США).

Устойчивость окраски определяли по ГОСТ 9733.4 (стирка), 9733.5 (дистиллированная вода) и 9733.27 (сухое трение).

В таблице 2 приведен ряд примеров, характеризующих способность полученных материалов поглощать и отражать электромагнитное излучение.

Из полученных данных следует, что защитное действие, характеризуемое абсолютной величиной коэффициента прохождения ($K_{пр}$),

увеличивается с ростом содержания УЧ. В приведенных примерах верхняя граница концентраций УЧ определяется максимальным содержанием в используемых препаратах (11 мас.%). Нижняя граница (0,87 мас.%) обусловлена минимальным уровнем экранирующего действия (порядка -5 дБ), когда защитный эффект можно считать практически значимым.

Таблица 2 – Радиотехнические характеристики образцов материалов с разработанным покрытием

№ обр.	Тип и содержание углеродных частиц в печатном составе	Марка и содержание загустителя (связующего)	$K_{пр}$, дБ	$K_{отр}$, дБ	ρ_s , Ом/см ²
1	УЧ-2 (3.7 мас.%)	Флир М (66 мас.%)	-11.0 () -11.4(⊥)	-3.0 () -2.6(⊥)	8.96
2	УЧ-2 (1.8 мас.%)	Флир М (66 мас.%)	-4.3 () -2.2(⊥)	-7.6 () -13.7(⊥)	1.61
3	Уч-1 (1.7 мас.%)	Флир М (66 мас.%)	-7.6 () -5.2 (⊥)	-4.3 () -6.0 (⊥)	4.03
4	УЧ-1 (0.87 мас.%)	Флир М (66 мас.%)	-4.5 () -5.8 (⊥)	-5.9 () -5.8(⊥)	3.06
5	УЧ-1 (0.43 мас.%)	Флир М (66 мас.%)	-0.8 () -0.9 (⊥)	-18.4 () -16.2(⊥)	0.45
6	УЧ-2 (5.5 мас.%)	Флир М (50 мас.%)	-14.6	-1.8	72.5
7	УЧ-2 (3.6 мас.%)	Флир М (67 мас.%)	-15.8	-1.6	56.4
8	УЧ-2 (2.8 мас.%)	Флир М (75 мас.%)	-8.2	-2.8	140
9	УЧ-2 (2.7 мас.%)	Tubivis DL 600 (1.4 мас.%)	-5.5	-5.7	317
10	УЧ-2 (2.7 мас.%)	Tubivis DL 600 (1.4 мас.%)	-5.7	-5.5	317
11	УЧ-2 (1.0 мас.%)	Tubivis DL 600 (0.2 мас.%)	-12.7	-7.1	10.2
12	Плоские углеродные частицы толщиной 3.5-7 нм и размером в слоевой плоскости 400-5000 нм (образец сравнения)	Отсутствует	от -3.3 до -15.5	-	-

Разработанное покрытие не уступает по величине $K_{пр}$ образцу сравнения (образец № 12). Однако этот образец имеет толщину 5 мм, а ткань

с разработанным покрытием – лишь 0,25 мм, т.е. в 20 раз меньше. Следовательно, по радиотехническим характеристикам разработанный материал значительно превосходит ближайший аналог.

Разработанные покрытия характеризуются высокой устойчивостью к физико-химическим воздействиям (таблица 3). В этом отношении они также существенно превосходят аналог (образец № 12).

Таблица 3 – Устойчивость образцов материалов с разработанным покрытием к физико-химическим воздействиям

№ обр.	Тип и содержание углеродных частиц в печатном составе	Физико-химическое воздействие		
		Стирка № 1	Дист. вода	Сухое трение
1	УЧ-2 (3.7 мас.%)	4/5/5	5/5/5	-/4
2	УЧ-2 (1.8 мас.%)	4/5/5	5/5/5	-/4
3	УЧ-1 (1.7 мас.%)	4/5/5	5/5/5	-/4
4	УЧ-1 (0.87 мас.%)	4/5/5	5/5/5	-/3
6	УЧ-2 (3.7 мас.%)	4/4/4-5	4/4/4	-/4
7	УЧ-2 (1.8 мас.%)	4/4/4	4/4/4	-/4
8	УЧ-2 (0.87 мас.%)	4/4/4	4/4/4	-/4
12	Плоские углеродные частицы толщиной 3.5-7 нм и размером в слоевой плоскости 400-5000 нм (образец сравнения)	2/2/3	3/4/4	-/2

Таблица 4 – Колористические характеристики образцов материалов с разработанным покрытием

№ обр.	Тип и содержание углеродных частиц в печатном составе	L*	a*	b*
1	УЧ-2 (3.7 мас.%)	33.56	0.17	-2.27
2	УЧ-2 (1.8 мас.%)	37.11	0.10	-1.72
3	УЧ-1 (1.7 мас.%)	40.55	0.19	-1.03
4	УЧ-1 (0.87 мас.%)	38.63	0.28	-1.09
5	УЧ-1 (0.43 мас.%)	37.83	0.51	-1.84
6	УЧ-2 (3.7 мас.%)	35.14	0.32	-0.65
7	УЧ-2 (1.8 мас.%)	32.24	-0.08	-1.37
8	УЧ-2 (0.87 мас.%)	33.57	0.15	-1.48
9	УЧ-2 (2.7 мас.%)	37.98	0.22	0.32
10	УЧ-2 (2.7 мас.%)	35.07	0.45	0.23
14	УЧ-2 (1.0 мас.%)	24.70	2.06	-10.21

Материалы с разработанным покрытием имеют серый цвет, тон от светлого до темного, в зависимости от типа углеродных частиц и их содержания в покрытии (таблица 4). Однако цвет можно изменять, дополнительно нанося печатные составы с обычными пигментами желаемого цвета. Так, например, используя синий пигмент можно получить оттенки от голубого до темно-синего (таблица 4, образец № 14), а применяя его сочетания с желтым пигментом – от светло-салатового до темно-зеленого.

Литература

1. Пат. RU 2289642 D03D 15/00. Антистатическая ткань.
2. Пат. RU 2229544 D03D 15/00. Металлизированные нити.
3. Пат. RU 2411315 D03D 15/00. Ткань для защиты от электромагнитных излучений.
4. Пат. RU 2102801 D03D 15/00. Композиционный материал для защиты от электромагнитного излучения.
5. Пат. RU 2398045 D03D 15/00. Способ модификации поверхности текстильного материала.
6. Пат. RU 2505256 A41D, D03D 15/00. Способ получения электропроводящего текстильного материала.
7. Торшин А.С. Производство тканых полотен с применением наночастиц висмута для защиты от воздействия СВЧ-излучения. / А.С. Торшин, А.Е. Третьякова, В.В. Сафонов. // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. 2016.- № 1. – С. 180-182
8. Пат. 20 100 210 161 US, B05D05/00, B32B5/02..
9. Пат. 2411462 EP H01Q 17/00; H05K 9/00; C08K 7/04; C08K 7/06. Electromagnetic Field Absorbing Composition.
10. Пат. RU 00080959 (U1); МПК6: G01R 1/18 G12B 17/00. Материал для поглощения электромагнитных излучений.
11. Пат. RU 002243980 МПК6: C08L 23/00, C08L 25/06, C08L 27/06, C08K 3/04, C08J 9/24, G12B 17/02, H01Q 17/00. Композиционный материал для экранирования электромагнитного излучения и способ его получения.
12. Пат. RU 2526838 МПК6: H05K 9/00. Термостойкое радио-поглощающее покрытие на минеральных волокнах.

СИНТЕЗ НОВЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ ЦИАНОКУМАРИНОВОГО РЯДА

К.А. Чудов, К.С. Левченко, Н.О. Порошин, Е. В. Зиновьев,
Г.Е. Адамов, П.С. Шмелин, Е.П. Гребенников

*АО «ЦНИТИ «Техномаш»,
ул. Ивана Франко, д.4, 121108, Москва, Россия*

Современное развитие информационных технологий требует существенного увеличения пропускной способности каналов передачи данных (оптической связи, оптической обработки сигналов, оптических межсоединений для центров обработки данных, межчиповой/внутричиповой передачи данных, систем связи нового поколения 5G). Большинство используемых в настоящее время модуляторов на основе ниобата лития позволяют работать с частотами ≈ 10 ГГц. Альтернативой ниобату лития могут служить электрооптические полимеры, содержащие органические хромофоры. Они позволяют достигать полосы частот $\sim 80-100$ ГГц, отличаются быстрым откликом, сравнительной простотой их получения и обработки, а также высокими значениями нелинейной электрической восприимчивости.

Разработка подобных материалов является комплексной задачей и требует учёта целого ряда взаимосвязанных характеристик. Так, высокий дипольный момент молекул хромофора улучшает их способность выстраиваться в электрическом поле, однако рост полярности соединений будет неизбежно снижать растворимость в полимерной основе. Компромисс приходится искать между степенью нелинейности оптических свойств и термической стабильностью, либо степенью нелинейности и оптической прозрачностью в области $0,8-1,6$ мкм [1].

Для эффективного использования полимеров в электрооптических модуляторах требуется оптимальный набор всех вышеназванных характеристик. Расширение ряда доступных соединений в этой связи является, безусловно, актуальной задачей.

Структура хромофоров, используемых для создания нелинейно-оптических композитов включает донорный и акцепторный фрагменты, связанные π -электронным мостиком. Перспективным в качестве акцептора представляется фрагмент кумарина, являющегося основой многих красителей, фотоактивных, фотохромных и флуоресцентных соединений [2, 3].

В данной работе был получен хромофор на основе 3-цианокумарина. Представитель нового класса хромофоров **4** был получен по схеме 1.

На первой стадии 4-метил-3-цианокумарин (**2**) синтезировали из *o*-гидроксиацетофенона (**1**) взаимодействием его с ацетатом аммония. Реакция протекала при нагревании в течение 3 часов без растворителя.

Последующая конденсация полученного продукта **2** с 5-бромтиофенкарбальдегидом протекала в этаноле в присутствии пиперидина в качестве катализатора.

Продукт **3** был выделен с выходом более 90%, что, по всей видимости, связано с активацией метильной группы соединения **2** акцепторным 3-цианокумариновым фрагментом. Конечный продукт **4** был получен реакцией кросс-сочетания бромпроизводного **3** с диметиламинофенилбороновой кислотой в присутствии $[Pd(PPh_3)_2]Cl_2$ и десятиводного карбоната натрия.

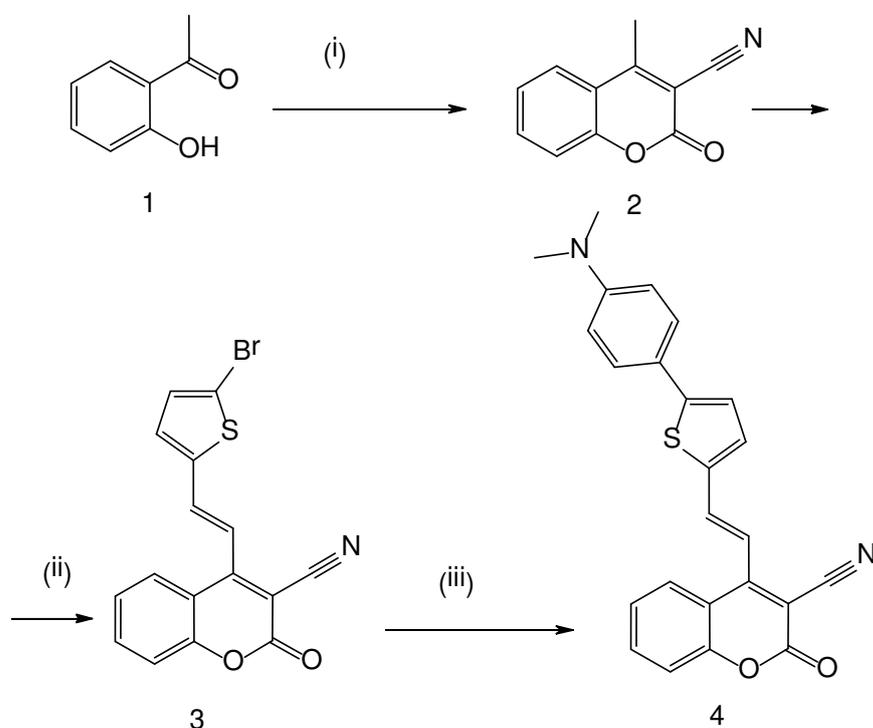


Схема 1 – Схема синтеза хромофоров кумаринового ряда. i) $AcONH_4$, $130^\circ C$, 3ч.; ii) 5-бромтиофенкарбальдегид, EtOH, пиперидин (кат), $25^\circ C$; iii) 4-диметиламинофенил-бороновая кислота, $[Pd(PPh_3)_2]Cl_2$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, CH_3CN , кипячение 1 ч

Из спектра поглощения (рисунок 1) видно, что соединение имеет два максимума 365 нм и 532 нм, и обладает хорошей прозрачностью в области 840 нм. При этом у соединения отсутствует флуоресценция.

Спектральные характеристики полученного соединения **4** сопоставимы со свойствами известных хромофоров класса трициановинилдифениланилина (TCVDPA) (рисунок 2) [4], отличительной особенностью которых является повышенная фотостабильность и хорошая прозрачность в областях длин волн 840 нм (datacom) и 1310 и 1550 нм (telecom) [5,6].

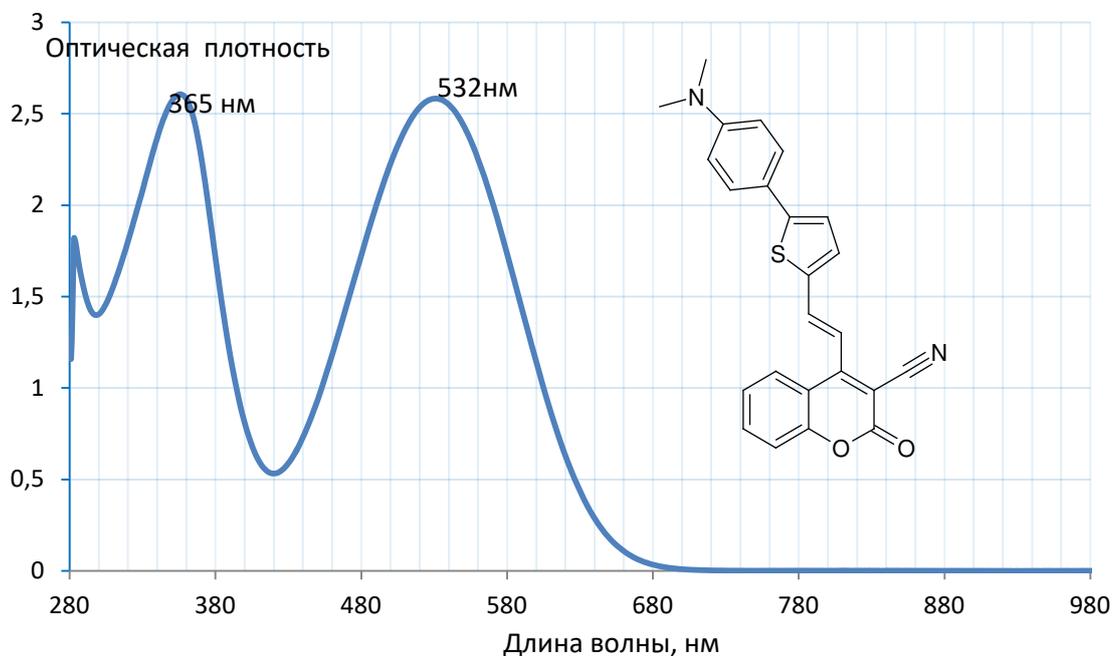


Рисунок 1 – Спектр поглощения соединения 4 в хлорбензоле с концентрацией 0,01 мг/мл

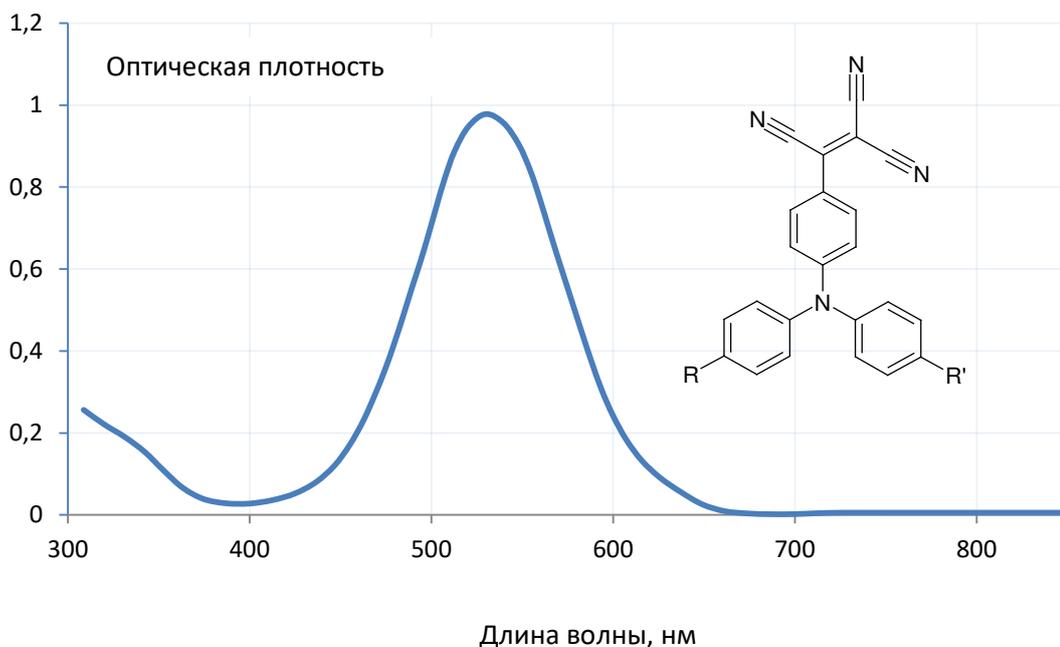


Рисунок 2 – Общая формула и спектры поглощения TCVDPA в хлористом метиле

Сравнение спектров двух соединений из разных классов показывает наличие у них общей полосы поглощения в области 530 нм. При этом отличительной особенностью спектра цианокумарина **4** является дополнительный ярко выраженный максимум поглощения в области 365 нм.

Следует подчеркнуть, что в синтезированном соединении, в отличие от TCVDPA донорный и акцепторные фрагменты разнесены π -электронным винилтиофеновым мостиком, увеличивающим линейные размеры молекулы, что должно способствовать повышению дипольного момента и величины нелинейного оптического отклика.

Таким образом, в работе был получен представитель нового класса хромофоров на основе производных 3-цианокумаринов, содержащих донорный фрагмент в положении 4, изучены его спектральные характеристики. Сопоставление свойств полученного хромофора **4** и представителя класса TCVDPA хромофоров позволяет сделать вывод о перспективности его дальнейшего изучения и возможного использования в электрооптических модуляторах.

Литература

1. Moylan, C. R. Nonlinear Optical Chromophores with Large Hyperpolarizabilities and Enhanced Thermal Stabilities / C. R. Moylan, R. J. Twieg, V. Y. Lee, S. A. Swanson, K. M. Betterton, R. D. Miller // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – Vol. 115. – P. 12599-12600
2. Hori, Y. Photoactive Yellow Protein-Based Protein Labeling System with Turn-On Fluorescence Intensity / Y. Hori, H. Ueno, S. Mizukami, K. Kikuchi // J. Am. Chem. Soc. – 2009. – Vol. 131. – 16610 p.
3. Zhang, Q. Sol-gel conversion based on photoswitching between noncovalently and covalently linked netlike supramolecular polymers / Q. Zhang, D.-H. Qu, X. Ma, H. Tian // Chem. Commun. – 2013. – Vol. 49. – P. 9800-9802.
4. Galvan-Gonzalez, A. Systematic behavior of electro-optic chromophore photostability. / A. Galvan-Gonzalez, M. Canva, G. I. Stegeman, R. Twieg, K. Pong Chan, T. C. Kowalczyk, X. Q. Zhang, H. S. Lackritz, S. Marder, S. Thayumanavan. // Opt. Lett. – 2000. – Vol. 25. – P. 332-334.
5. Faccini, M. Photostable nonlinear optical polycarbonates. / M. Faccini, M. Balakrishnan, M. B. J. Diemeer, R. Torosantucci, A. Driessen, D. N. Reinhoudt, W. Verboom. // J. Mater. Chem. – 2008. – Vol. 18. – P. 5293-5300.
6. Murali, B. Photodefinition of channel waveguide in electro-optic polymer. / B. Murali, M. B. J. Diemeer, A. Driessen, M. Faccini, W. Verboom, D. N. Reinhoudt A. Borreman, M. J. Gilde // Proceedings Symposium IEEE/LEOS Benelux Chapter, Ghent. – 2004. – P. 75-78.

АВТОНОМНЫЙ ЯДЕРНО-ОПТИЧЕСКИЙ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ НЕЙТРОННЫХ ПОТОКОВ В ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

П.Б. Басков¹, В.В. Сахаров¹, И.В. Мосягина¹, В.А. Степанов²

¹АО «Ведущий НИИ химической технологии» Госкорпорации «Росатом»,
Каширское шоссе, д.33, 115409, Москва, Россия

²Обнинский институт атомной энергетики – филиал ФГБОУ ВО
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Студгородок, д.1, 249040, Обнинск Калужской обл., Россия

Для обеспечения нейтронной диагностики на реакторах с температурой в пределах первого контура свыше 600 °С (реакторы с гелиевым теплоносителем, новые типы реакторов) необходим переход от электрического принципа работы датчиков нейтронов к радиационно-люминесцентному на основе развития современных принципов построения ядерно-оптических систем. Ядерно-оптический преобразователь (ЯОП) является основной частью газового оптического детектора нейтронов и предназначен для обеспечения автономного канала нейтронного контроля на ядерных энергетических установках (ЯЭУ) при температурных воздействиях до 1000 °С. Основными функциональными элементами ЯОП являются:

– радиатор (актинид-содержащий материал, обеспечивающий (n,f) - конвертацию нейтронного потока в поток высокоэнергетических осколков деления (реакции *n*-вынужденного деления ²³⁵U, ²³⁸U, ²³²Th));

– «рабочий» газ (смесь инертных газов, при прохождении через которую осколки деления вызывают возбуждение молекул с последующей релаксацией и испусканием фотонного потока);

– волоконно-оптический транслятор (многоячеистое протяженное оптическое волокно, обеспечивающее передачу фотонного сигнала из камеры деления на регистрирующую аппаратуру, которая расположена вне реакторной зоны).

Очевидно, одной из важнейших задач в работе стало решение проблемы эксплуатационной прочности функциональных элементов ЯОП в связи с экстремальными внешними воздействиями: температура в зоне диагностики 600-800 °С, радиационные поля до 10¹⁷ н/(см²·с) и 10² Гр/с, вибрация до 200 Гц.

В материаловедении функциональных материалов активное развитие в последнее время получило направление по структуризации объема, как на

макро-масштабе, так и на микро- и наноразмерных уровнях [1-3]. В области радиолюминесценции уникальные результаты по своей радиационной прочности показали объекты, имеющие нанокристаллическое строение. Для пленочных материалов отличительные прочностные характеристики имеют образцы, в объеме которых организована аморфно-нанокристаллическая структура [2,4].

В АО «ВНИИХТ» разработана концепция получения новых функциональных материалов радиационного приборостроения, заключающаяся в механо-технологическом их «дроблении» с обеспечением плоскостной (2D) и объемной (3D) организации путем процессов полинаслаивания и контролируемого роста нанокристаллов в аморфном объеме наноразмерных слоев. Технологическим базисом формирования многокомпонентных оксидных покрытий является совмещение процессов модифицированного парофазного осаждения, ионно-обменного синтеза, низкотемпературной термодеструкции растворов ВИК-карбоксилатов и полинаслаивания.

Физическое обоснование разрабатываемой методологии заключается в максимизации возможностей «самозалечивания» материала посредством различных типов диффузионных процессов (зернограничной, плоскостной, объемной и др.) для возникающих структурных дефектов. Этот фактор снижает вероятность накопления и коагуляции дефектов, возникающих в материале вследствие деградиционных внешних механических нагрузок, термо- и радиационного воздействий. Структурные дефекты за счет диффузии достигают областей возможной аннигиляции (на границах зерен, межслоевых поверхностях и др.), тем самым предотвращается механическое разрушение материала.

Известно, что общей закономерностью для скорости миграции дефектов в материале является выражение: $1/\tau_{\text{анн}} \approx D/L^2$, где $\tau_{\text{анн}}$ - время перемещения дефекта до области аннигиляции (либо - коагуляции с другими дефектами), D - коэффициент диффузии дефекта, L - расстояние до области аннигиляции (либо - коагуляции). При неоднородной организации структуры коэффициент D является величиной аддитивной и включает в себя диффузию в объеме кристаллической и аморфной сплошной среды (D_1 и D_2), движение по границам зерен (при нанокристаллической организации) (D_3) и миграцию по межслоевым «поверхностям» (D_4) при полислоистости структуры, причем $D_1 < D_2 \ll D_3 < D_4$ [5,6]. Для повышения скорости аннигиляции индуцированных дефектов необходима реализация диффузионных механизмов с D_4 и D_3 . Это возможно путем организации аморфно-нанокристаллического и полислоистого объема материала.

Разработаны технологические решения по структурной организации на микро- и наномасштабе волоконно-оптических (ВО) и пленочных радиаторных материалов. Традиционно ВО-материалы представляют собой систему из прозрачной кварцевой оболочки и сердцевины. Для уменьшения однородного объема в ОВ («дробления») многократно осуществлялся процесс наполнения кварцевой опорной трубы функциональными волокнами и повторной перетяжки системы. В результате получена многоячеистая ВО-структура (рисунок 1), каждый элемент которой состоит из оболочки и легированной сердцевины, однако размеры их составляют ~ 5 мкм, что позволяет возникающим в объеме радиационно-индуцированным дефектам выходить на межячеистую поверхность и аннигилировать.



Рисунок 1 – Фотография многоячеистого волоконно-оптического материала-транслятора

Технология структурного «дробления» на наномасштабе объема пленочных покрытий была также применена для радиаторных функциональных материалов, которые предназначены для преобразования регистрируемого потока нейтронов в поток осколков деления ядер урана, тория и др. актиноидов.

Учитывая специфику применения радиаторов, важнейшей проблемой при их разработке становится повышение долговечности. В процессе эксплуатации деградации материала способствуют не только высокоинтенсивные потоки ионизирующих излучений, «выгорание» функциональных изотопов (протекание (n,f)- реакций на ядрах ^{235}U), но и объемное трекообразование.

Трек представляет собой область объемных дефектов (до 30-50 нм) материала, вызванных прохождением через материал (U_3O_8) высокоэнергетичных (до 100 МэВ) осколков деления ядер (^{235}U). Повышение возможностей «самозалечивания» радиаторного материала является одной из ключевых составляющих увеличения ресурса работы камеры деления в целом. Технологическое решение основано на получении полислоного

аморфно-нанокристаллического радиаторного материала из растворов ВИК-карбоксилатов актиноидов, в котором максимально реализуются возможности стока и аннигиляции радиационных и трековых дефектов, а также предотвращается температурно-индуцированный рост кристаллитов (за счет многослойности структуры). В результате испытаний показано, что ресурс работы таких радиаторов увеличен в 1,5-2 раза по сравнению с монослойными образцами, а температурная прочность достигает 800 °С.

В целом разработанная концепция функциональных материалов применительно к проблеме электронезависимой регистрации нейтронных потоков позволила решить следующие научно-практические проблемы:

– разработана технология радиаторных материалов, способных к эксплуатации при температурах 500-800 °С;

– созданы основы теоретической модели ядерно-нейтронного оптического преобразования, учитывающей основные реакторные состояния детекторов, излучательные и отражательные способности материалов в экстремальных условиях;

– разработана конструкция и технология получения волоконно-оптического многоячеистого транслятора, в котором максимизированы возможности «самозалечивания» радиационно-индуцированных дефектов.

Решение этих проблем должно быть основой конструкторско-технологического решения ядерно-оптического преобразователя (ЯОП) с высокими значениями амплитуды полезного сигнала: отношения фотонного сигнала ЯОП к тепловому фотонному «шуму». При этом для всех температур должен быть определен низший порог чувствительности оптического преобразования по нейтронному потоку.

Литература

1. Н. В. Классен, В. Н. Курлов, С. Н. Россоленко, О. А. Кривко, А. Д. Орлов, С. З. Шмурак. Сцинтилляционные волокна и наносцинтилляторы для улучшения пространственного, спектрметрического и временного разрешения радиационных детекторов // Известия РАН. Серия физическая, 2009, том 73, № 10. – С. 1451–1456.

2. Н.А. Шурыгина, А.М. Глезер, Е.Н. Блинова. Роль структурных параметров нанокристаллов в механическом поведении аморфно-нанокристаллических сплавов // Научные ведомости. Серия: Математика. Физика. 2012. № 23(142). Вып.29. – С. 206-214.

3. Сахаров В.В., Басков П.Б., Берикашвили В.Ш., Ивкина О.В., Косов Д.Е., Мосягина И.В., Фролов Н.Н., Шарипова М.А. Оксидная наноразмерная модификация поверхности неорганических материалов // Наноинженерия. 2011. № 6. – С.15-25.

4. И.А. Овидько, А.Б. Рейзис. Перемещение зернограницных дислокаций и диффузия в нанокристаллических твердых телах // Физика твердого тела. 2001. том 43. Вып.1. – С.35-38.

5. Сахаров В.В., Мосягина И.В., Басков П.Б., Степанов В.А. Физико-материаловедческая комбинаторика пленочно-стекловолоконных материалов для радиационно-люминесцентного детектирования нейтронных потоков» // Вопросы радиационной безопасности. 2016.№ 2(82). – С.55-63.

6. Х. Мерер. Диффузия в твердых телах: монография /пер. с англ. - Издательство: Интеллект, 2011. – 536 с.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА В ПРИРОДООХРАННЫХ, ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ (ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ) ТЕХНОЛОГИЯХ

И.Н. Абросимов¹, В.В. Кузнецов¹, Осинцев О.Н.¹, Н.И. Абросимов²

²ФГБОУ ВО Московский технологический университет,
проспект Вернадского, д.78, 119454, Москва, Россия

²ФГБУ Научно-исследовательский центр «Планета»,
Большой Предтеченский пер., д.7, 123242, Москва, Россия

Ультразвук (УЗ) создает акустические деформации в упругой среде, которой являются газообразные, жидкие и твердые материалы. В газах и жидкостях распространяются только продольные волны с вектором упругих смещений, совпадающим с направлением распространения.

В твердых упругих материалах могут распространяться как продольные, так и поперечные, поверхностные, изгибные волны. Условия возникновения и распространения этих волн зависят от кристаллографической симметрии материалов и геометрической формы объектов. От интенсивности УЗ зависит линейный или нелинейный характер колебаний. Линейный режим характеризуется обратимостью свойств упругой среды, а нелинейный режим может изменять временно или постоянно свойства упругой среды.

Частотный диапазон УЗ колебаний лежит в пределах от десятков килогерц до сотни мегагерц и широко применяется в различных научных и технических областях. В твердых материалах УЗ колебания используются для управления оптическим излучением [1,2] с целью создания устройств активной оптики различного назначения, в том числе и для бесконтактного возбуждения УЗ колебаний [3,4]. Так же УЗ используется для обработки материалов и изделий [5,6] и динамического центрирования вала в кинематических опорах вращения [7]. Применение динамического центрирования приводит к замене непрерывного контактирования поверхностей вала и отверстия циклическим контактом их поверхностей, что приводит к уменьшению трибологических шумов [8]. Циклическое контактирование цилиндрических поверхностей в опорах вращения характеризуется дискретизацией трибологических шумов в соответствии с теоремой отсчетов Котельникова.

Эффективность оптических, структурных и кинематических преобразований удобно оценивать с использованием принципа суперпозиции

элементов симметрии. Понятие симметрии свойственно не только кристаллографической структуре материалов и геометрическим формам объектов, но и физическим сигналам. Сигналы, свойственные акустическим, электрическим и магнитным полям, имеют предельные симметрии цилиндрической группы $\infty/m\bar{3}m$, ∞/m , ∞/m . Сигналы, реализуемые акустическими колебаниями, имеют наибольшую универсальность, так как способны создавать упругие воздействия в изотропных и анизотропных средах. С помощью УЗ колебаний можно создавать пространственно-временные распределения с линейной и цилиндрической симметрией. Анализ их параметров проводится с помощью цилиндрических и тригонометрических производящих функций [9].

Взаимодействие электромагнитного излучения с УЗ колебаниями можно осуществлять на бегущих и стоячих волнах в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом спектральных диапазонах. Взаимодействие оптического излучения с плоскими и цилиндрическими УЗ колебаниями на резонансных частотах описывается производящими функциями следующего вида:

$$A \sin \omega_n t \cdot \cos k_n z \quad (1)$$

$$A \sin \omega_n t \cdot J_n(k_n r) \quad (2)$$

где A – амплитуда колебаний, ω_n – резонансные частоты, k_n – волновые числа, z и r – координаты, J_n – функция Бесселя первого рода n -го порядка.

Их пространственное распределение приведено на рисунках 1а и 1б.



Рисунок 1а

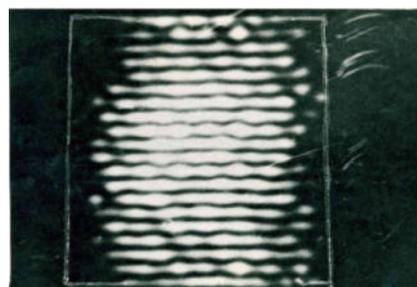


Рисунок 1б

Временное распределение показано на рисунках 2а и 2б.

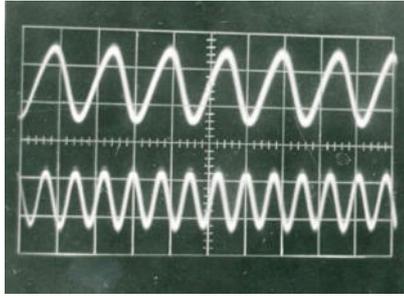


Рисунок 2а

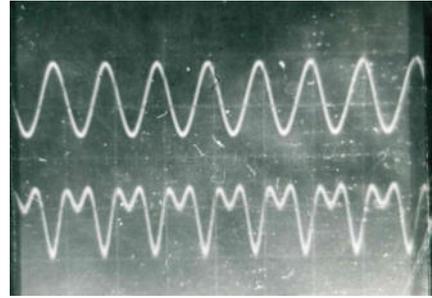


Рисунок 2б

С помощью УЗ колебаний осуществляется акустооптическое взаимодействие, что позволяет осуществить фазовую, амплитудную и поляризационную модуляции, а также преобразовывать частотный спектр модулированного излучения изменением состояния поляризации. Уровень пространственных и частотно-временных искажений выше в модуляторах с прямоугольным распределением, что связано с их более низкой симметрией. Уровень искажений в модуляторах с линейной симметрией достигает 33%, а с цилиндрической симметрией не превышает 1% [10] при согласовании траектории оптического луча с апертурами оптических элементов. Малый уровень искажений позволил реализовать бесконтактное возбуждение акустических колебаний на дистанционных объектах посредством модулированного оптического излучения [4]. Волновые и корпускулярные методы дистанционного возбуждения акустических колебаний являются направлением радиационной акустики [3].

С помощью интенсивного УЗ можно изменять структуру материала и в некоторых случаях уменьшать остаточные напряжения в твердых материалах. Эффективность внесения и снятия остаточных напряжений в результате воздействия ультразвука зависит от модулей упругости твердых тел [6].

На рисунках 3а и 3б приведены изображения остаточных напряжений в коаксиальных цилиндрах, созданных УЗ колебаниями значительной интенсивности.

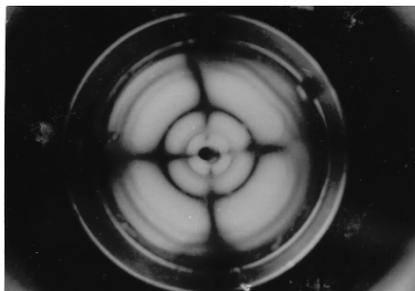


Рисунок 3а

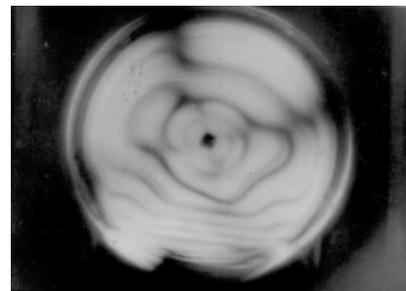


Рисунок 3б

Прецизионные возможности акустических волн широко используются в технике. В основном они реализуются с помощью применения кварцевых

резонаторов для решения различных научно-технических задач. Такой подход можно использовать для обработки отверстий в цилиндрических изделиях. В этом случае изделие является коаксиальным акустическим резонатором, работающим на осесимметричных модах колебаний. Этот способ можно применить для создания технологий доводки отверстий и динамического центрирования вала в опорах вращения [5,7].

Мода акустических колебаний в коаксиальном цилиндре должна иметь симметрию цилиндрической предельной группы равная ∞ . Акустические колебания имеют пульсирующий характер с фазами сжатия и растяжения. Эти колебания в фазе сжатия приводят в соприкосновение поверхность цилиндрического отверстия с поверхностью вала, центрируя их с осью вращения. В фазе растяжения эти поверхности размыкаются. Эта операция на УЗ частотах осуществляется в каждом периоде колебаний. Схематическое и фотографическое изображения пространственного распределения акустических колебаний на цилиндрической моде показано на рисунке 4а, а диаграмма контактирования поверхностей вала и отверстия приведена на рисунке 4б.

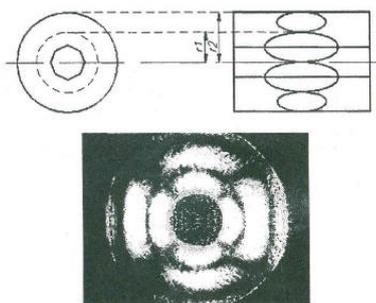


Рисунок 4а

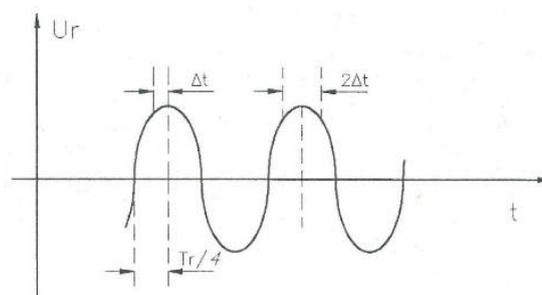


Рисунок 4б

Время контактирования Δt много меньше периода УЗ колебаний T_r . В зависимости от амплитуды УЗ колебаний можно полностью или частично компенсировать радиальный зазор. Важным фактором динамического центрирования является значение колебательного ускорения a_r , которое зависит от частоты и амплитуды УЗ колебаний. Отношение амплитудного значения колебательного ускорения к значению земного ускорения g определяет коэффициент перегрузки. Физически он определяет жесткость контактирования цилиндрических поверхностей вала и отверстия. Замена непрерывного контактирования циклическим приводит к уменьшению трения и позволяет преобразовать спектр трибологических шумов из звукового в УЗ диапазон частот, где биологическая слышимость незначительна. Замена непрерывного дискретным контактированием поверхностей позволяет улучшить кинематические и трибологические параметры опор вращения.

Важными объектами применения УЗ являются технологии, основанные на взаимодействии акустических колебаний с жидкой средой, в том числе

водой и ее растворами. Вода является основной и самой распространенной жидкой упругой средой. Вода представляет собой гидрид кислорода (H_2O). Результаты исследований ученых позволили получить информацию о структурных и физических свойствах воды. На рисунке 5 приведена структура димера воды.

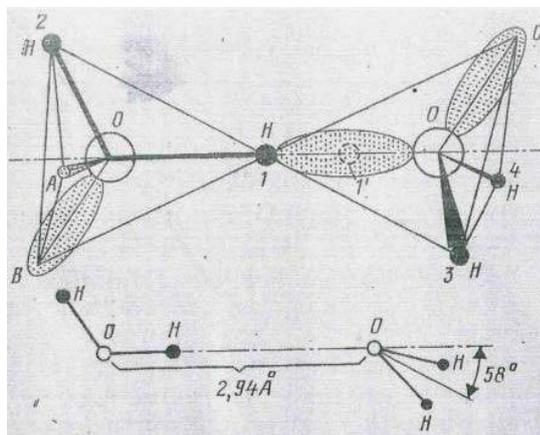


Рисунок 5 – Структура димера воды

Две молекулы H_2O соединены водородной связью с помощью атома водорода, обозначенного цифрой 1. Схема димера воды отражает для протона два равновесных состояния 1Н.

Закономерности поведения воды отличны от других гидридов. Свойства гидридов элементов, представленных на рисунке 6, должны меняться монотонно при переходе от тяжелых элементов к более легким, т.е. в последовательности $H_2Po \rightarrow H_2Te \rightarrow H_2Se \rightarrow H_2S \rightarrow H_2O$, что и происходит, но только с первыми четырьмя гидридами.

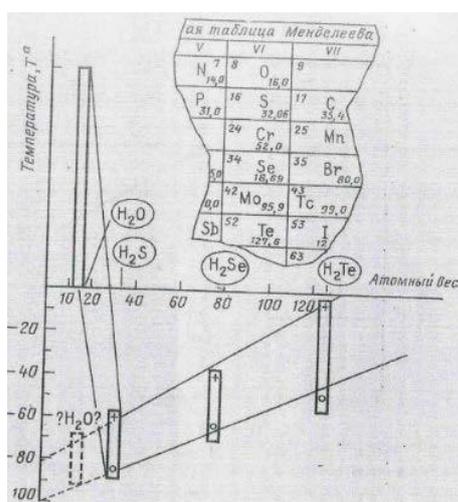


Рисунок 6 – Зависимость температур кипения (+) и плавления (o) гидридов элементов шестой группы таблицы Менделеева от атомного веса

Поведение воды не подчиняется закономерной зависимости, свойственной другим гидридам. Особенностью воды так же является ее аномальное поведение в области фазового перехода между жидким и твердым состояниями.

Вода не является однородной жидкостью. В нормальных условиях вода состоит из молекул гидрида кислорода и растворенного воздуха. Теоретически плотность воды составляет 1000 кг/м^3 . Плотность воздуха – около 1 кг/м^3 , а количество молекул в этом объеме составляет $2,7 \times 10^{25}$. В нормальных условиях количество растворенного воздуха в литре воды лежит в пределах нескольких миллилитров, т.е. составляет доли процента. Размеры пузырьков воздуха или газов, растворенных в воде, составляют примерно 10^{-7} м и меньше. Пузырьки такого размера устойчиво сохраняются в невозмущенной жидкости, а пузырьки больших размеров имеют тенденцию к всплытию к поверхности. Считают, что при возбуждении водной среды УЗ или гидродинамическими колебаниями возникает кавитация, которая может приводить к ионизации, тепловому нагреву и оптическому излучению пузырьков. Для объяснения механизма сонолюминесценции существует две теории: электрическая и тепловая [11]. Первая объясняет эффект свечения возникновением ионизации при циклических колебаниях пузырьков, вторая теория – нагревом до температур, приводящих к оптическому излучению, в соответствии с законами спектральной плотности излучения черного тела.

Концентрация растворенного воздуха в воде и других жидкостях зависит от давления и температуры. При повышении температуры концентрация растворенного воздуха в жидкостях уменьшается. Температурную зависимость концентрации растворенного воздуха можно оценивать по сонолюминесцентному эффекту. На рисунке 7 приведена температурная зависимость сонолюминесценции воды в интервале от 0 до $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [12].

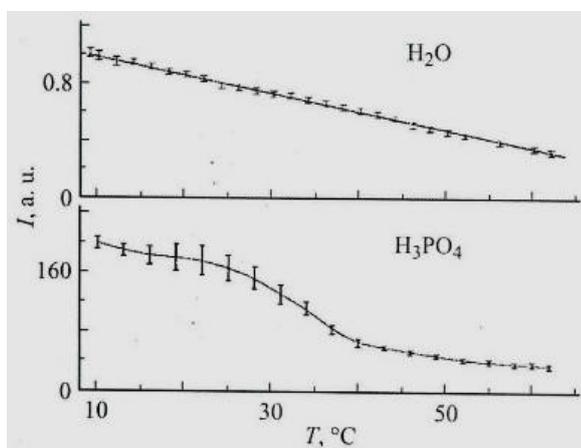
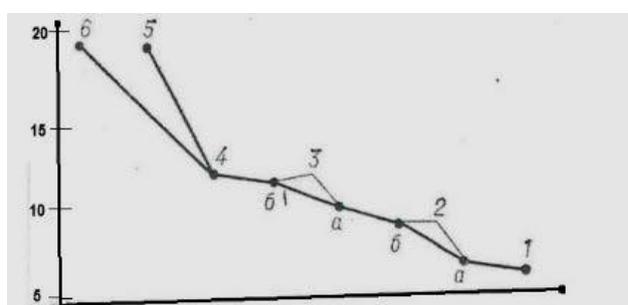


Рисунок 7 – Зависимость интенсивности сонолюминесценции воды и 85% раствора фосфорной кислоты от температуры

Эффект сонолюменисценции в жидких средах позволяет использовать это явление в природоохранных, биомедицинских и физико-химических технологиях. Сонолюменисценция возникает при кавитации жидкой среды и сопровождается динамическими изменениями интенсивности свечения в спектральных диапазонах излучения, свойственных растворенным газам. Растворенные газы содержатся в воде речных и морских водоемов, подземных источниках, в источниках питьевой воды и в составе крови человека и животных. То есть жидкие среды, вода и ее растворы содержат газовые составляющие, которыми может быть воздух или другие газовые компоненты. На рисунке 8 изображена схема кислородной емкости крови у разных классов позвоночных [13].



1 – круглоротые; 2 – рыбы: а – хрящевые, б – когтистые; 3 – земноводные: а – хвостатые, б – бесхвостые; 4 – пресмыкающиеся; 5 – птицы; 6 – млекопитающие

Рисунок 8 – Кислородная емкость крови у разных классов позвоночных (по оси ординат – количество кислорода (мл) в 100 мл крови)

Уменьшение кислорода в морской воде может быть объяснением некоторых случаев гибели животных. Уменьшение концентрации растворенного в воде воздуха или кислорода получило название гипоксии воды. Гипоксия воды является наиболее опасным фактором для жизнедеятельности биологических видов с кислородной формой жизни, способным нарушить биоразнообразие гидросферы. Случаи массового выброса рыб и морских млекопитающих являются наиболее вероятной причиной гипоксии воды, которая является результатом загрязнения водной среды. [14] Определенная аналогия наблюдается и для человека в горной местности, когда недостаток кислорода может вызвать головокружение.

УЗ используется в медицине для диагностики и лечения ряда заболеваний. Имеют место случаи лечения УЗ онкологических заболеваний крови [15]. Возможно, положительный эффект лечения вызван возникновением сонолюменисценции в гемоглобине крови, содержащей кислород, спектр которого находится в ультрафиолетовом диапазоне и имеет энергию квантов излучения $h\nu$, в пределах от единицы до десятков эВ.

Сонолюменисценция так же может быть использована в природо-охранных технологиях для оценки и прогнозирования концентрации газов в подземных источниках и водоемах. Газы, попадающие в водоемы, и подземные источники могут приводить к аварийным ситуациям. Например, 8 августа 1986 года в Камеруне на озере Ниос произошла катастрофа: облако углекислого газа вырвалось из воды, что привело к гибели 1746 человек и 20 тыс. голов домашнего скота [16].

Представляет интерес применение сонолюменисценции для оценки сейсмического состояния земной среды. Исследования состава и концентрации газов в термальных подземных водах может быть полезным явлением при диагностике сейсмической активности в районах, подверженных землетрясениям [17].

На рисунке 9 показано содержание радона в термальных водах на территории Ташкента, перед землетрясением, произошедшим 26.04.1996 г. На рисунке 10 показаны изменения концентрации гелия в почвенных водах на испытательном полигоне.

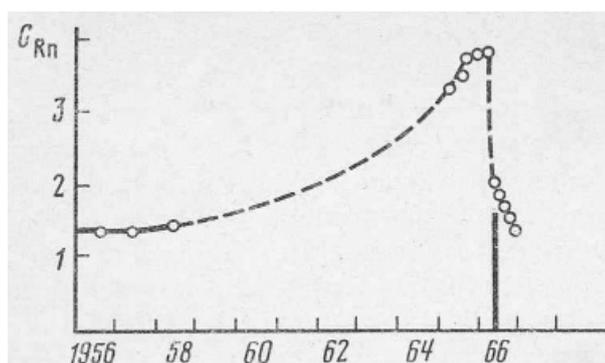


Рисунок 9 – Содержание радона в термальных водах перед землетрясением

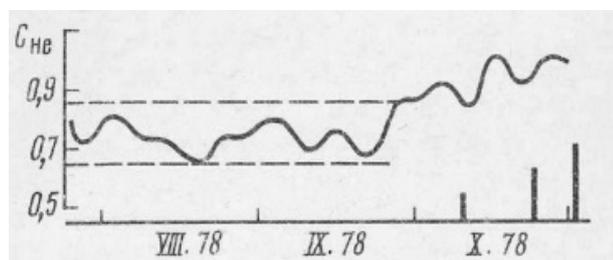


Рисунок 10 – Концентрация гелия в почвенных водах

Не менее важное значение имеет измерение концентрации и состава растворенного воздуха в питьевой воде. Загрязнение воды посторонними примесями приводит к уменьшению концентрации газов в воде. Обычно состав и концентрация растворенных газов в воде определяются газовыми

компонентами атмосферы. В результате загрязнения посторонними примесями происходит уменьшение концентрации газов. Причем наибольшим изменениям подвергаются каталитически активные составляющие газового комплекса, к которым относятся разновидности кислорода O_1 , O_2 и O_3 .

Результаты экспериментальных исследований релаксационных характеристик сонолюменисцентного излучения при воздействии УЗ колебаний осуществлялись в непрерывном и радиоимпульсном режимах. УЗ колебания значительной интенсивности в воде осуществлялись с помощью сферического излучателя на частоте 700 кГц. Графики зависимости сонолюменисцентного излучения во временном интервале приведен на рисунках 11 [18].

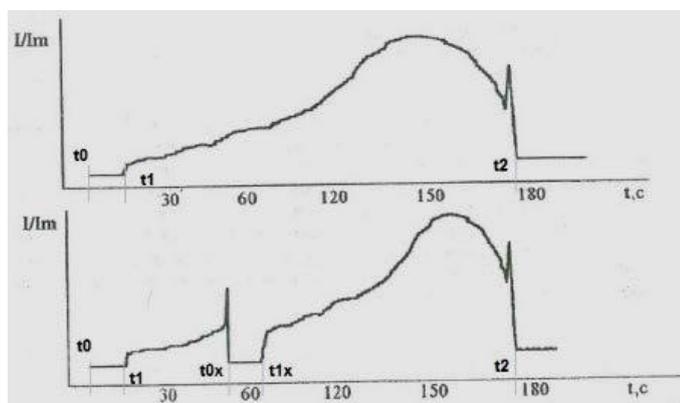


Рисунок 11 – Графики зависимости сонолюменисцентного излучения во временном интервале

На невозмущенную водную среду подавались УЗ колебания. На верхнем графике (рисунок 11) УЗ колебания подавались в момент времени t_0 . Через интервал времени t_1 появлялось свечение, которое монотонно нарастало до максимума. Затем, при неизменных условиях, наблюдалось плавное снижение интенсивности сонолюменисценции с последующим ее выключением в момент времени t_2 . На нижнем графике (рисунок 11) изображен аналогичный режим работы, но в период монотонного роста сонолюменисцентного излучения УЗ колебания прекращались в момент времени t_{x0} . Это приводило к прекращению сонолюменисценции в момент t_{x0} . При включении УЗ колебаний в момент времени t_{x1} интенсивность сонолюменисценции восстанавливалась на прежнем уровне без задержки, т.е. водная среда в интервале выключения продолжала оставаться в неравновесном состоянии.

Таким образом, переходная характеристика сонолюменисценции имеет интервал временной задержки и интервал монотонного нарастания до максимума, заканчивающегося временным интервалом уменьшения интенсивности свечения. Характер ее поведения схож с начальными

стадиями формирования тока ионных приборов [19]. На рисунке 12 приведена релаксационная характеристика электрохимического водного раствора H_2SO_4 под действием УЗ колебаний.

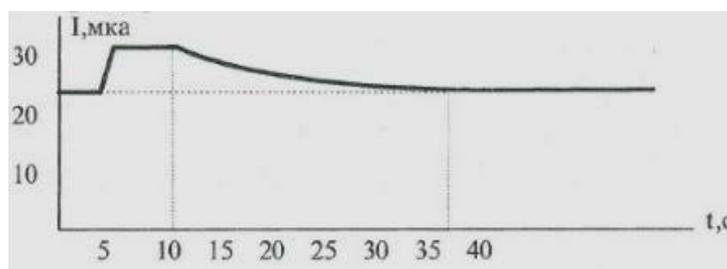


Рисунок 12 – Релаксационная характеристика электрохимического водного раствора H_2SO_4 под действием УЗ колебаний

Применение УЗ колебаний приводило к заметному приращению тока в электрохимическом элементе.

Литература

1. Моделирование акустооптической сканирующей линзы / Труды совещания «Оптические и сканирующие устройства и измерительные приборы на их основе», г. Барнаул, 1980 г.
2. Абросимов И.Н., Евтихеев Н.Н. / Авторское свидетельство (19) SU (11) 1566875 А1, 01.02.1988. Акустооптический дефлектор.
3. Лямшев Л.М. /Радиационная акустика //«Наука.Физматлит», 1996. – 505 с.
4. Абросимов И.Н., Абросимов Н.И. / Эффективность применения цилиндрических производящих функций при дистанционном зондировании гидросферы и литосферы // Научные труды XIII Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информатики и экономики. Приборостроение», Москва, 2010 г. – С.79-83.
5. Абросимов И.Н., Евтихеев Н.Н. / Авторское свидетельство (19) SU (11) 1433642 А1, 30.10.1988 (Бюллетень №40) «Способ доводки цилиндрических отверстий во втулках».
6. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Точинский Е.Г. /Применение производящих функций при исследовании упругих напряжений и деформаций // XXIX Уральская конференция «Физические методы неразрушающего контроля (Янусовские чтения), 22-23 ноября 2016 г.
7. Абросимов И.Н., Абросимов Н.И., Башкатов И.П., Точинский Е.Г. / Центрирование вала на осесимметричных модах акустических колебаний //

Научные труды X Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы приборостроения, информатики и экономики. Приборостроение», Москва, 2007 г. – С. 6-7.

8. Абросимов И.Н., Николаев П.Н., Осинцев О.Н. / Вибрационное снижение трения и акустических шумов в опорах вращения // «Перспективы развития науки и образования. Сборник научных трудов по материалам международной научно-практической конференции, 28 февраля 2015 г., часть 11», Тамбов, 2015 г. – 8 с.

9. Справочник по специальным функциям с формулами, графиками и математическими таблицами. Под ред. М. Абрамовиц и И. Стиган. Перевод с англ. – М.: Наука 1979. – 832 с.

10. Абросимов И.Н., Кузнецов В.В., Осинцев О.Н. / Анализ параметров электромагнитного излучения, модулированного сигналами с периодическим и цилиндрическим пространственными распределениями // Труды международной научно-технической конференции «Информатика и технологии. Инновационные технологии в промышленности и информатике», Москва, 2017 г.

11. М.А. Маргулис / Звукохимические реакции и сонолюменисценция // - М.: Химия, 1986. – 288 с.

12. Г.Л. Шарипов, А.М. Абдрахманов, Л.Р. Загретдинова / Многопузырьковая сонолюменисценция фосфорной кислоты // ЖТФ, 2010, том 80, вып.11.

13. Биологический энциклопедический словарь/ – М. : «Советская энци-клопедия», 1986 г. – 831 с.

14. Журнал “Science news”, выпуск от 10.02.1996 №149. – 88 с.

15. Г. Тер Хаар / Биофизика ультразвуковых эффектов и их применение //«Применение ультразвука в медицине. Физические основы», под ред. К. Хилла. – М.: Мир, 1989. – С. 433-553.

16. Экспедиция на озеро Ниос / Наука и жизнь, № 9, 1990. – 56 с.

17. В. Л. Барсуков, А. А. Беляев, В. С. Серебрянников / Вестники беды (о поиске средств геохимического прогноза землетрясений) // – М.: Наука, 1989. – 136 с.

18. М.И. Абросимов, Н.И. Абросимов, А.И. Башкатов, А.И. Гудилин / Место акустических методов диагностики воды в природоохранных и ресурсосберегающих технологиях // «Акустика на пороге XXI века. Сборник трудов VI сессии Российского акустического сообщества 14-16 октября 1997 года», Издательство московского государственного горного университета, 1997, Москва. – С. 433-438

19. Каганов И. Л. / Ионные приборы // М., Энергия, 1972г. – 157 с.

О НАПРАВЛЕНИЯХ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ ОБНАРУЖЕНИЯ ОПАСНЫХ ВЕЩЕСТВ

В.Г. Бутенко¹, А.А. Михайлов^{1,2}, Д.А. Ноздря²

¹*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*

²*ООО НПФ «ИНКРАМ»*

ул. Люблинская, д.151, офис 222, 109341, Москва, Россия

Актуальность научных исследований в области разработки методов обнаружения различных опасных веществ (токсичных химикатов, отравляющих и взрывчатых веществ) подтверждается все более растущей угрозой их применения или применением в военных и гражданских конфликтах (наглядным примером этого является применение химического оружия на территории боевых действий в Сирии), а также возрастающим риском техногенных аварий и катастроф при их промышленном производстве и эксплуатации.

Одним из основных способов борьбы с последствиями воздействия опасных веществ на окружающую среду и персонал является надежная индикация (обнаружение) следов их наличия и применения, для чего необходимы поиск и разработка новых современных методов, а также средств их обнаружения, основанных на различных физических принципах.

Существующие в настоящее время методы и приборы для обнаружения опасных веществ имеют существенные недостатки, связанные не только со значительной стоимостью приборов, но и с ограниченными возможностями по обнаружению многих опасных веществ. Так, не существует надежных приборов, позволяющих обнаруживать такие токсичные химикаты (ТХ), как фосген и несимметричный диметилгидразин (гептил). Значительные проблемы возникают при индикации иприта существующими приборами, а также при обнаружении ВВ. Поэтому продолжают постоянные поиски новых методов и приборов для обнаружения опасных веществ.

Основные технологии индикации опасных веществ.

Опасные вещества могут быть обнаружены несколькими способами, которые включают следующие основные технологии:

- ионизация и спектрометрия ионной подвижности;
- пламенная фотометрия;
- электрохимия;

- колориметрия;
- поверхностно-акустические волны;
- полупроводниковые детекторы;
- хемилюминесценция.

Ионизация и спектрометрия ионной подвижности.

Токсичные вещества и пары ВВ в воздухе пробы ионизируются радиоактивным источником и образовавшиеся ионы движутся с помощью электрического поля к детектору ионов. Время пролета пропорционально размеру и форме ионизированных химических веществ и используется для идентификации веществ. Время анализа составляет от нескольких секунд до нескольких минут. Большинство IMS-детекторов используют радиоактивный источник для ионизации. Наиболее ярким представителем приборов на основе спектрометрии ионной подвижности является индикатор LCD 3.2E фирмы Smith Detection (США) (рисунок 1).



Рисунок 1 – Индикатор LCD 3.2E

Чувствительность этих детекторов к ТХ, заявляемая производителями достаточно низкая: иприт – 1 мг/м^3 , фосген – 20 мг/м^3 . По чувствительности к гептиллу данные отсутствуют. Аналогичные по характеристикам детекторы ТХ на основе спектрометрии ионной подвижности в РФ не производятся.

Детекторы ВВ на основе спектрометрии ионной подвижности производятся многими фирмами. В РФ также производятся детекторы ВВ на основе спектрометрии ионной подвижности, например, «Пилот» (рисунок 2), «Эхо», «Кербер».



Рисунок 2 – Портативный обнаружитель паров ВВ «Пилот»

Чувствительность к ВВ, заявляемая производителями, составляет 10^{-13} г/см³, или 10^{-9} мг/м³, что для обнаружения паров ВВ совершенно недостаточно и большинство этих приборов работает только на обнаружение следов ВВ.

Пламенная фотометрия.

Пламенная фотометрия основана на регистрации излучения атомов при горении водородно-воздушного пламени. Серо- и фосфорсодержащие соединения, введенные в обогащенное водородом пламя, разлагаются, что приводит к возбужденным состояниям молекул S₂ и НРО, которые излучают в определенных спектральных областях. Излучение детектируется фотоумножителями, сигнал с которых пропорционален концентрации детектируемых веществ. ВВ таким методом не обнаруживаются. Примером портативного детектора с использованием этой технологии является индикатор АР4С, производимый фирмой Proengin SA (Франция) (рисунок 3).



Рисунок 3 – Индикатор АР4С

Электрохимия.

Электрохимический способ индикации ТХ основан на прохождении электрохимической реакции на катализаторе и измерении тока, протекающего через раствор электролита. Существует большое количество видов сенсоров и методов электрохимического анализа. Сенсоры для анализа фосгена, несимметричного диметилгидразина (НДМГ) практически отсутствуют или имеют чрезвычайно низкий ресурс работы. В качестве представителя электро-химических методов можно указать газоанализатор «Аметист», выпускаемый ООО НПФ «ИНКРАМ» (Россия) (рисунок 4).



Рисунок 4 – Газоанализатор «Аметист»

Электрохимический метод обнаружения ТХ используется в основном в промышленности для обеспечения промышленной безопасности и экологического контроля. Работы по технологии производства электрохимических сенсоров, исследованиям свойств электрохимических катализаторов, пригодных для производства приборов, не публикуются.

Колориметрия.

Колориметрический метод основан на прохождении химической реакции, которая приводит к изменению цвета индикатора. Изменение цвета может быть обнаружено визуально или с помощью спектрофотометров. Колориметрический метод является одним из дешёвых и популярных методов индикации ТХ. Для ВВ этот метод выполнен в виде тест-полосок и применяется для идентификации типа вещества при наличии большого количества следов (от 10 нг для тринитротолуола, 1 мкг для гексогена, 10 мкг для тетранитропентаэритрита).

Оборудование для реализации колориметрического метода выпускается в виде полосок бумаги, колориметрических трубок и т.д. Наиболее известным и распространённым представителем данного метода является прибор ВПХР (рисунок 5), который выпускается до сих пор и является основным прибором химической разведки, стоящим на вооружении армии.



Рисунок 5 – Прибор ВПХР

В качестве примера колориметрического индикатора ВВ можно привести химический индикатор ВВ «Поиск-ХТ» (рисунок 6), который позволяет проводить экспресс-анализ проб на наличие ВВ, их обнаружение и идентификацию по их следовым количествам на поверхностях упаковок, на одежде и руках человека, а также на других подозрительных объектах.



Рисунок 6 – Химический индикатор ВВ «Поиск-ХТ»

В качестве примера реализации колориметрического метода для измерения концентрации гептила и амила можно привести газоанализаторы типа «СФГ-М» (рисунок 7), разработанные в конце 1990-х годов в НПО «Химавтоматика». Однако, сложности с метрологическим обеспечением и сохранностью колориметрических лент вызвали повсеместное снятие этих приборов со снабжения.



Рисунок 7 – Газоанализатор фотоколориметрический СФГ-М

Поверхностные акустические волны.

Детекторы на поверхностных акустических волнах (ПАВ) состоят из пьезоэлектрических кристаллов, покрытых пленкой, предназначенной для поглощения ТХ из воздуха. Датчики ПАВ обнаруживают изменения в свойствах ультразвуковых акустических волн, возбуждаемых на поверхностях кристаллов. Целевые газы абсорбируются на химически селективных поверхностях, которые вызывают изменение в резонансной частоте пьезоэлектрического кристалла. ПАВ детекторы могут использовать от двух до шести пьезоэлектрических кристаллов, которые покрыты различными полимерными пленками. Каждая полимерная пленка поглощает преимущественно конкретный класс летучего соединения. Например, одна полимерная пленка будет предназначена для поглощения воды, в то время как

другие полимерные пленки предназначены для преимущественного поглощения других веществ.

Массивы этих датчиков используются одновременно для определения идентификации. Практическая реализация этого метода пока не эффективна вследствие огромного числа ложных срабатываний.

Полупроводниковые технологии.

Полупроводниковые детекторы основаны на изменении электрической проводимости или емкости при адсорбции газа на поверхности металлической/окисной пленки, покрывающей полупроводник. Эти датчики являются слабо селективными и реагируют на подавляющее большинство веществ, находящихся в окружающем воздухе. Соотношение чувствительности к веществам зависит от типа легирующего состава.

В таблице 1 представлены полупроводниковые датчики фирмы «Figaro» (Япония), которые выпускаются для промышленных применений. Эти датчики основаны на оксиде олова (SnO_2), как чувствительного слоя на полупроводниковой подложке.

Таблица 1 – Полупроводниковые сенсоры Figaro

Основной измеряемый газ	Диапазон измеряемой концентрации	Модель Тип	Применение
Угарный газ	0–1000 ppm	TGS 2442	Сигнализатор утечки газов в жилых помещениях, в котельных и на транспорте
Аммиак	0–300 ppm	TGS 826	Детекторы утечки холодильного агента, системы вентиляции
Алкоголь	0–1000 ppm	TGS 3820	Детекторы алкоголя
Пары растворителей	0–5000 ppm	TGS 2620	Детекторы алкоголя и растворителей
Примеси в воздухе	0–30 ppm	TGS 2600	Контроль качества воздуха в помещении
Галогены	0–3000 ppm	TGS 832	Детекторы утечки холодильного агента
Сероводород	0–100 ppm	TGS 825	Промышленные детекторы газа

Исследования полупроводниковых сенсоров с новыми чувствительными слоями ведутся многие годы. Для сенсоров, чувствительных к Cl_2 , NO_2 , NH_3 , ведутся исследования с чувствительными слоями на базе In_2O_3 , WO_3 [22].

В таблице 2 представлены лучшие на сегодня данные по чувствительности полупроводниковых сенсоров с легирующими слоями In_2O_3 WO_3

Таблица 2 – Данные по чувствительности полупроводниковых сенсоров

Измеряемый газ	$C_{\text{мин}}$, ppm (сигнал/шум = 2)
O ₃	0,35
NO ₂	70
CL ₂	38
HCl	50

Представленные данные получены при использовании чистого воздуха с добавлением микроконцентраций анализируемых веществ. К сожалению, указанные сенсоры также чувствительны к углеводородам, что делает их практически не применимыми в условиях реальной атмосферы. Недаром, единственно успешным примером использования полупроводниковых сенсоров на озон является измерение озона в верхних слоях атмосферы, где отсутствуют другие примеси.

Чувствительность к органическим веществам, оксиду и диоксиду углерода полностью отсутствует у МДП-сенсоров, что даёт возможность использовать их для обнаружения ТХ и ВВ.

Примером попытки создания портативного детектора с использованием этой технологии является Portable Odor Monitor, который производился Sensidyne, Inc. (США), однако сейчас полностью снят с производства.

Попытки создать матрицы сенсоров с анализом откликов сенсоров на различные вещества методами распознавания образов остаются на этапах экспериментальных образцов. Такие матрицы требуют частой перекалибровки по всем измеряемым веществам. Существуют различные работы по использованию нанотрубок и графена для повышения чувствительности и стабильности полупроводниковых сенсоров, однако и здесь нет никакой повторяемости результатов и реальных изделий. В подавляющем большинстве случаев полупроводниковые сенсоры используются для бытовых целей (метан, оксид углерода).

Хемилюминесценция.

Метод хемилюминесценции применяется для обнаружения азотсодержащих ВВ. Метод основан на хемилюминесценции спиртового раствора люминола (C₈H₇N₃O₂) под действием молекул NO₂ и регистрации этого излучения. Молекулы NO₂ образуются за счет термораспада ВВ. Единственным представителем этого класса приборов являются индикаторы типа E3500 (рисунок 8), выпускаемые фирмой Scintrex Trace Corp (Канада). Данные об измеряемых концентрациях ВВ не приводятся. Эти приборы до

сих пор активно используются при обнаружении ВВ. Главным их недостатком является небольшое время жизни рабочего раствора люминола и ограниченный диапазон рабочих температур.



Рисунок 8 – Индикатор взрывчатых веществ E3500

На основании вышеизложенного можно отметить, что в настоящее время для обнаружения и индикации опасных веществ применяются выполненные в различных конструктивных исполнениях приборы, основанные на ионизационных методах, совмещенных со спектрометрией ионной подвижности. Однако, этим приборам и методу в целом присущи принципиальные ограничения, а именно: низкий ресурс работы до замены фильтров, невозможность одновременного обнаружения 2-х и более веществ, сильное влияние окружающей среды, невозможность непрерывной работы в течение длительного времени без обслуживания. Кроме того, эти приборы обладают очень высокой стоимостью и требовательны к квалифицированному техническому обслуживанию и высокой квалификации оператора. Особенно это верно для приборов экспресс-обнаружения следов ВВ. Таким образом, существует актуальная необходимость создания малогабаритных, надежных, недорогих детекторов ТХ и следов ВВ на основе новых физических принципов.

При этом за основу из предлагаемых в настоящей статье технологий могут быть взяты МДП-сенсоры. МДП-сенсоры обладают высокой чувствительностью к предполагаемым продуктам разложения ТХ, в том числе термического, таким как: хлор, сероводород, тиолы (меркаптаны), аммиак. Высокую чувствительность МДП-сенсора можно использовать и для обнаружения и классификации значительного числа сложно определяемых веществ, таких как иприт, несимметричный диметилгидразин (гептил), фосген, тетраоксид азота (амил).

На сегодняшний день в мире основными устройствами для контроля ТХ являются приборы на основе электрохимических сенсоров и фотоколориметрических методов. При этом существующие электрохимические

сенсоры обладают меньшей чувствительностью к ТХ по сравнению с МДП-сенсорами, а работоспособные сенсоры фосгена практически отсутствуют. Фотоколориметрический метод обладает высокой чувствительностью и средним быстродействием, но при этом не может обеспечить создание малогабаритного и простого в обслуживании прибора.

Кроме того, МДП-сенсоры обладают высокой чувствительностью к предполагаемому продукту термического разложения ВВ – диоксиду азота (NO_2), что можно использовать для создания перспективного обнаружителя безоболочечных ВВ. NO_2 -группа содержится в большинстве доступных ВВ и может быть выделена путём термического разложения следов ВВ. Такой метод позволит создать малогабаритный детектор с низкой стоимостью и нетребовательный к обслуживанию для экспресс-обнаружения и идентификации малых количеств ВВ без предварительной подготовки пробы при большой скорости детектирования. Детектор может быть, как автономным средством обнаружения ВВ, так и являться составной частью портативных приборов, в том числе входящих в состав роботизированных комплексов разведки и уничтожения ВВ.

МДП-сенсоры обладают стабильностью характеристик на протяжении долгого периода времени. Новые принципы позволят создать малогабаритные, нетребовательные к обслуживанию детекторы ТХ и ВВ. Несмотря на очевидные преимущества МДП-сенсоров в чувствительности, надёжности и стабильности характеристик в мире на сегодняшний день не существует газочувствительных детекторов ТХ и ВВ на основе МДП-технологии.

ГРАНИЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ МДП-СТРУКТУР В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ КАК ФИЗИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ ОБНАРУЖЕНИЯ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Д.А. Рябухин¹, М.О. Этрекова²

¹ФГБУ «Центральный научно-исследовательский испытательный институт инженерных войск» МО РФ,

ул. Карбышева, д.2, 143430, Нахабино Московской области, Россия

²ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Каширское шоссе, д.31, 115409, Москва, Россия

В настоящее время обнаружение инженерных боеприпасов (ИБ) и взрывоопасных предметов (ВОП) сводится к регистрации ряда косвенных признаков, таких как материал корпуса, тип датчика цели, геометрические параметры и т.п. На рисунке 1 представлены основные средства, применяемые при разведке минно-взрывных заграждений, работающих на различных физических принципах.



Подповерхностный
обнаружитель
ППО-2 (Индукционный,
георадар)



Миноискатель селективный
переносной индукционный
ИМП-С2
(Индукционный)



Переносной искатель
неконтактных взрывных
устройств
ИНВУ-3М (Нелинейная
радиопокация)



Переносной искатель
проводных линий управления
взрывными устройствами
ПИПЛ
(Индукционный)

Рисунок 1 – Основные средства, применяемые при разведке минно-взрывных заграждений

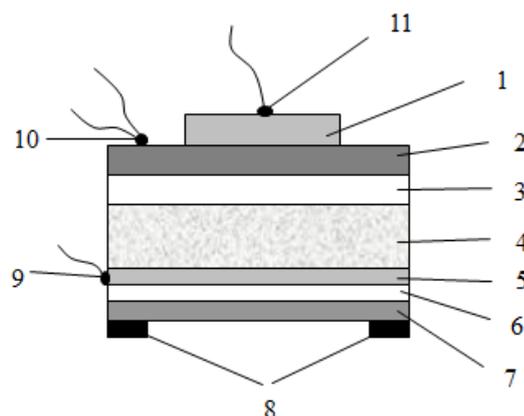
Современные средства разведки минно-взрывных заграждений не позволяют исключить множество частных случаев, приводящих к ложным срабатываниям и, как следствие, к минимальной боевой эффективности используемых средств. Очевидно, что комплексирование поисковых каналов, регистрирующих различные параметры ИБ и ВОП, существенно повысит эффективность ведения инженерной разведки. Однако полностью исключить ложные срабатывания, регистрируя косвенные признаки ИБ и ВОП, невозможно. Необходима регистрация общего для всех взрывных устройств признака – наличия взрывчатого вещества (ВВ).

На сегодняшний день существует множество методов обнаружения низких концентраций паров ВВ и продуктов их термического разложения ($\sim 10^{-13} - 10^{-15}$ г/см³). В части аппаратной реализации методов обнаружения ВВ по его парам наиболее активно применяются различные спектрометрические методы газового анализа. Все они сложны в реализации и обслуживании, имеют высокую стоимость, не способны работать при отрицательных температурах окружающей среды, а также в условиях постоянного фона паров ВВ.

Альтернативой спектрометрам различного рода являются детекторы, в качестве чувствительных элементов (ЧЭ) которых используются материалы, обладающие специфическими физическими свойствами, существенно меняющимися в различных газовых средах (в том числе, содержащих пары и продукты термического разложения ВВ) [2].

В реальных боевых условиях концентрация паров ВВ в воздухе достаточно высока, и их обнаружение по принципу «да» - «нет» не будет нести никакой смысловой нагрузки [1]. Для реализации механизма определения наличия ИБ и ВОП на фоне паров ВВ, отличном от нуля, необходимо фиксировать изменение их концентрации (очевидно, что в непосредственной близости взрывного устройства концентрация паров ВВ будет выше).

В условиях постоянного фона паров ВВ способны работать детекторы, принцип работы которых сочетает в себе явление перколяции молекул ВВ в каталитически активных металлах и поверхностные эффекты полупроводников. Данным условиям в полной мере удовлетворяют МДП-структуры (электрическая емкость и сопротивление которых изменяются соответственно изменению давления насыщенных паров). На рисунке 2 представлена структурная схема МДП-сенсора.

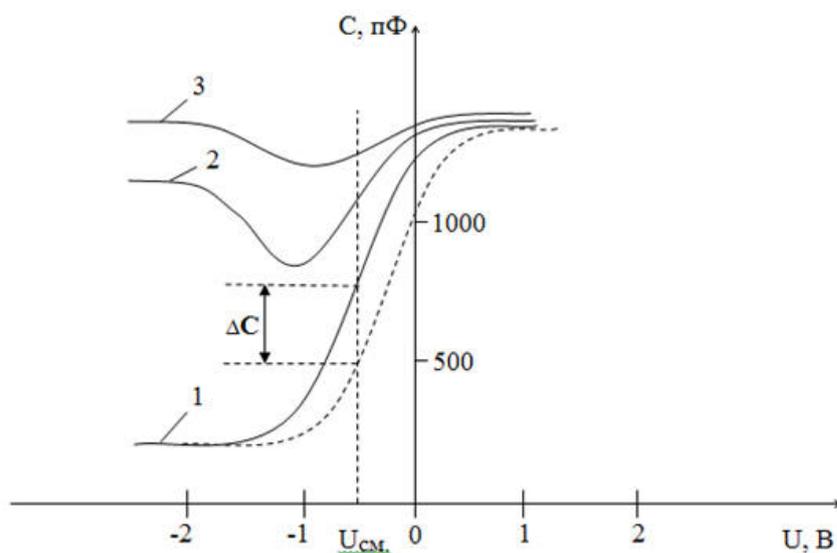


1 – пленка Pd; 2 – пленка Ta_2O_5 ; 3 – слой SiO_2 ; 4 – пластина кремния; 5 – металлический электрод; 6 – изолирующая пластина; 7 – пленочный нагреватель; 8 – электрические контакты нагревателя; 9, 11 – электрические контакты МДП-конденсатора; 10 – терморезистор

Рисунок 2 – Структурная схема МДП-сенсора

Данный чувствительный элемент может представлять собой как МДП-конденсатор, так и МДП-резистор, полученный методом лазерного напыления каталитически активного металла на поверхность диэлектрика, сформированного на полупроводнике.

На рисунке 3 представлена вольт-фарадная характеристика МДП-конденсатора при различных температурах, которая под воздействием детектируемого газа, смещается вправо.

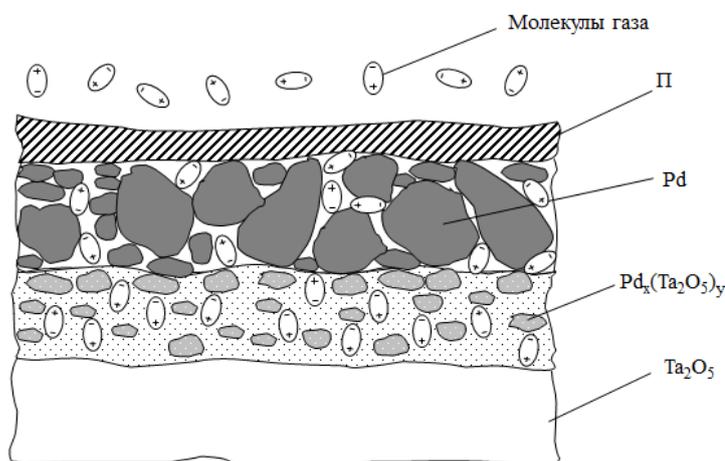


1 – 100 °С, 2 – 150 °С, 3 – 200 °С, пунктирная кривая показывает вид С-*U*-характеристики при воздействии исследуемого газа. $U_{см}$ – напряжение «смещения»

Рисунок 3 – Вольт-фарадная характеристика МДП конденсатора при различных температурах

Также следует отметить, что скорость перколяции молекул исследуемого газа через слой каталитически активного металла напрямую

зависит от давления насыщенных паров взрывчатого вещества. В зависимости от скорости заполнения молекулами детектируемого газа, области с переменной стехиометрией между диэлектриком и металлом будет зависеть скорость изменения ёмкости МДП-конденсатора. На рисунке 4 представлена структура приповерхностной части МДП-конденсатора.



П – поверхностная пленка толщиной около 2 нм, состоящая из различных газов и паров, содержащихся в атмосферном воздухе; Pd – мелкодисперсная пленка палладия; Pd_x(Ta₂O₅)_y – переходный слой с переменным стехиометрическим составом толщиной около 10 нм; Ta₂O₅ – пленка окисла толщиной около 100 нм

Рисунок 4 – Структура приповерхностной части МДП-конденсатора

На рисунке 5 представлен график зависимости емкости МДП-конденсатора от времени анализа газовой взвеси.

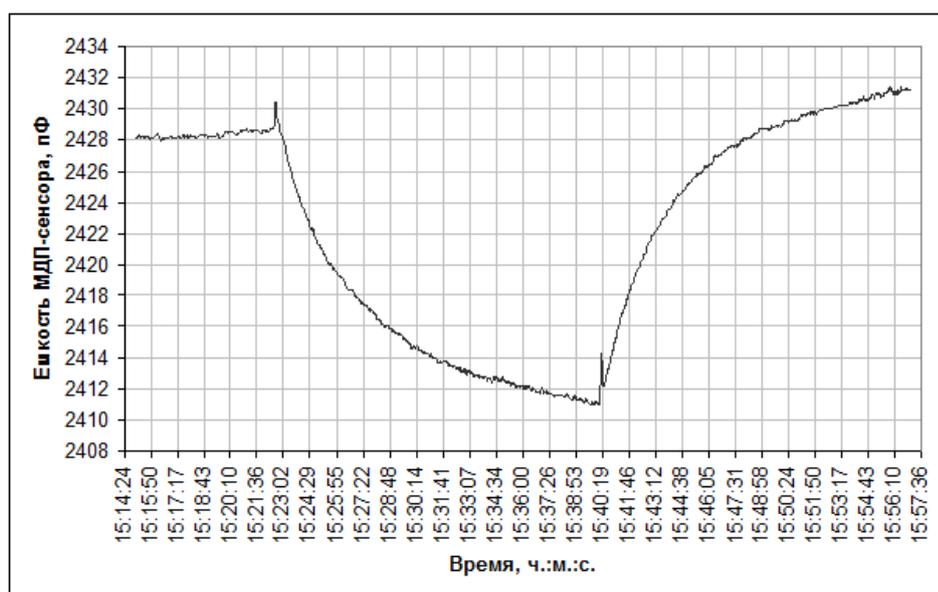


Рисунок 5 – График зависимости емкости МДП-конденсатора от времени анализа газовой взвеси

Чётко виден момент появления пробы с частицами ВВ возле газоанализатора. По характеру изменения ёмкости МДП конденсатора можно оценить концентрацию молекул детектируемого газа. При удалении пробы от газоанализатора происходит релаксация сенсора, после чего он опять готов к работе.

Таким образом, миниатюрные высокочувствительные МДП-сенсоры могут рассматриваться как чувствительные элементы портативных детекторов паров взрывчатых веществ, способных эффективно функционировать в условиях постоянного фона паров ВВ.

Литература

1. К оценке возможности обнаружения взрывчатых веществ и устройств, содержащих их [Текст]: статья / Петренко Е.С. / Специальная техника. - 2001. - № 1

2. Портативные детекторы паров взрывчатых веществ. Особенности современных устройств и состояние рынка [Текст]: статья / Горбачев Ю.П. / Транспортная безопасность и технологии. - 2008. - № 4

МЕТОДЫ ОЦЕНКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОРАЖАЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ СО СРЕДСТВАМИ ИНДИВИДУАЛЬНОЙ БРОНЕЗАЩИТЫ И ВЫРАБОТКА СИСТЕМЫ КРИТЕРИЕВ ИХ СТОЙКОСТИ

Е.А. Яковлева, И.В. Соколов, А.В. Виноградов

*ФГБУ «Центральный научно-исследовательский испытательный институт инженерных войск» МО РФ,
ул. Карбышева, д.2, 143430, Нахабино Московской области, Россия*

Защитная боевая экипировка – самая важная часть снаряжения современного солдата. Именно она защищает его жизненно важные органы от пуль стрелкового оружия, осколков снарядов, мин и гранат, позволяет действовать решительней, смелее, спасает не только от смертельных ранений.

Для выполнения задач по проделыванию проходов в минно-взрывных заграждениях (МВЗ), разминированию местности и объектов личный состав групп разминирования оснащается индивидуальными средствами защиты, представляющими собой боевую экипировку сапера – отдельный сегмент средств индивидуальной бронезащиты (СИБ), к которому предъявляются особые требования по защищенности и эргономике с учетом антагонистической среды, определяемой характером и условиями выполнения задач.

Анализ характера ранений, полученных при ведении боевых действий, показывает чрезвычайную значимость противоосколочной защиты в структуре бронезащиты сапера, т.к. частота осколочных ранений составляет 56,8 % при летальности 68,2 % по сравнению с пулевыми ранениями [1] (рисунок 1).

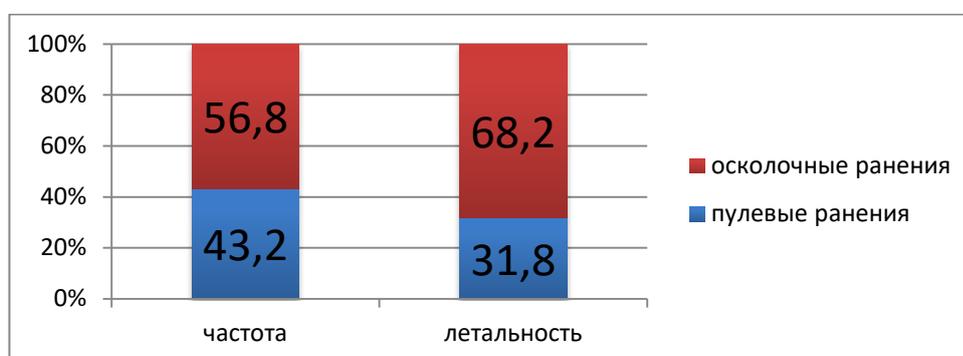


Рисунок 1 – Статистика ранений, полученных военнослужащими в некоторых вооружённых конфликтах

Согласно ГОСТ Р 50744-95 под противоосколочной стойкостью понимается свойство бронеодежды обеспечивать защиту от осколков, образующихся при взрыве гранат, мин, снарядов и других взрывных боеприпасов, и устройств [8].

Существует ряд методов определения противоосколочной стойкости, рассмотрим основные из них.

Методы определения противоосколочной стойкости.

Для оценки взаимодействия поражающих элементов и средств индивидуальной бронезащиты используются экспериментально-аналитические методы и теоретические методы (таблица 1).

Таблица 1 – Методы исследования противоосколочной стойкости средств индивидуальной бронезащиты

№ п/п	Виды методов	Метод	Методика
1	Экспериментально-аналитический метод, использующий статистический подход (лабораторные испытания)	Определение скорости 50%-ного непробития (имитатор осколка стальной шарик массой 1,05 г и диаметром 6,35 мм) [8,9]	Методики испытаний противоосколочной стойкости Российского центра испытаний средств защиты при ОАО «НИИ стали» [15], Объединенного испытательного центра боевой экипировки военнослужащего при АО «ЦНИИТОЧМАШ» [16] и др.
2	Экспериментально-аналитический метод использующий статистический и системный подходы (лабораторные испытания)	Определение скорости 50%-ного непробития (имитатор осколка FSP разных масс, имеющий форму компактного цилиндра с двумя скосами на переднем торце - наиболее часто используемый осколок массой 1,02 г, диаметром 5,38 мм и высотой 6,35 мм) [10,11,13]	Методики испытаний противоосколочной стойкости испытательных лабораторий и центров США
		Определение степени тяжести заброневого контузионной травмы [12]	Измерение глубины выемки в баллистическом пластине от удара поражающего элемента
3	Экспериментально-аналитический метод использующий системный подход (натурные испытания)	Определение наличия пробитий средств индивидуальной бронезащиты при подрыве осколочного боеприпаса на определенном расстоянии	Методики государственных испытаний средств индивидуальной бронезащиты на стойкость к поражающим элементам инженерных боеприпасов
		Определение степени тяжести заброневого контузионной травмы	Медицинская экспертиза
4	Теоретический метод моделирования	Имитационное моделирование	Построение динамических моделей взаимодействия ударника и преграды с помощью программных комплексов Solid Works, ANSYS LS-DYNA и др.

Показатель противоосколочной стойкости - скорость 50%-ного непробития $V_{50\%}$, является расчетно-аналитическим, в его основе лежит определение предельной скорости, ниже которой поражающий элемент уже не в состоянии пробить бронеструктуру навывлет. Скорость 50%-ного непробития $V_{50\%}$ или баллистический предел представляет собой скорость соударения, при которой вероятность пробивания бронеструктуры равна 50% [6].

Для определения противоосколочной скорости $V_{50\%}$ применяется статистический подход, использующий показатель ударной скорости, имеющий вероятностный характер и соответствующий скорости осколка в момент соударения с бронеструктурой не менее чем в 20-ти зачетных попаданиях в зоне смешанных результатов, где в интервале скоростей 20 м/с находятся результаты с пробитием и непробитием защиты. Поиск этой зоны выполняется за счет варьирования ударной скорости с шагом 20 м/с по схеме «вверх-вниз». Монотонный характер изменения вероятности непробития образца (при увеличении скорости поражающего элемента вероятность непробития уменьшается) дает возможность накопления количества непробитий и пробитий и сокращения количества опытов [3].

Использование в качестве ударника шарика и FSP-имитатора одинаковой массы дает разницу показателя скорости 50%-ного непробития $V_{50\%}$ не более 5%, а при определении показателя $V_{50\%}$ однотипных защитных структур данными имитаторами осколков полученные результаты отличаются на величину от 60 до 90 м/с, при этом степень пробития FSP осколками в 2-3 раза выше, чем у осколков в форме шарика за счет наличия режущих граней [4].

Метод оценки противоосколочной стойкости с определением скорости 50%-ного непробития широко применяется как в России, так и в зарубежных странах, и характеризует, в большей степени, качество бронематериала. Стандарты испытаний США кроме того предусматривают определение степени тяжести заброневого контузионной травмы, и в результате дают оценку противоосколочной стойкости.

Метод определения скорости 50%-ного непробития подразумевает возможность влияния на результаты испытаний за счет различных способов измерения ударной скорости, сложности в получении определенного значения скорости при варьировании ударной скорости и различных критериев непробития в методиках разных лабораторий. Кроме этого, при определении показателя скорости 50%-ного непробития $V_{50\%}$ используется поправка к средней скорости ΔV , физический смысл которой до конца не ясен [2], а табличные значения несколько отличаются от расчетных при одинаковых значениях количества пробитий и срединного отклонения (R_V). Таким образом, разброс значений показателя $V_{50\%}$ может достигать до 80-100

м/с, а полученные в различных испытательных лабораториях результаты могут различаться, что затрудняет их сравнительный анализ. Также метод оценки противоосколочной стойкости является недостаточным для качественной оценки защиты от осколков инженерных боеприпасов и взрывоопасных предметов - показатель противоосколочной стойкости $V_{50\%}$ и наличие специального класса защитной структуры бронеодежды С2 по ГОСТ Р 50744-95 не дает информации о стойкости средств защиты сапера от осколков штатных инженерных боеприпасов и безопасных для сапера расстояниях от конкретного взрывоопасного предмета, как это указано для основных классов защиты от пуль стрелкового оружия [8].

Сегодня для оценки стойкости средств индивидуальной бронезащиты сапера проводят натурные испытания путём подрыва штатных боевых инженерных боеприпасов на определенных расстояниях от биоманекенов или биообъектов в испытываемых средствах. Критерием стойкости является отсутствие пробитий поражающими элементами подкладки бронеодежды. Заброневая контузионная травма оценивается путем медицинской экспертизы. Результатом проведенных испытаний является получение информации о стойкости средства индивидуальной бронезащиты к определенному осколочному боеприпасу на определенном от него расстоянии при подрыве.

Такие испытания, как правило, дорогостоящие, т.к. для получения надежных результатов требуется значительное количество опытов с подрывом большого количества образцов.

В последнее время чаще стали применяться методы имитационного моделирования, позволяющие наглядно оценить стойкость защитной структуры при воздействии поражающего элемента. Метод имитационного моделирования может использоваться как в исследовательских целях, так и при предварительной оценке противоосколочной стойкости для уменьшения количества натуральных опытов.

Факторы, определяющие стойкость бронематериалов к воздействию поражающих элементов для обеспечения защищенности сапера.

Оценка защищенности сапера требует комплексного подхода с учетом видов поражающих элементов и условий выполнения задач по преодолению МВЗ. В целях оценки защитных свойств его боевой защитной экипировки к воздействию инженерных боеприпасов и определения безопасных расстояний при выполнении задачи по разминированию местности и объектов и сокращении средств на проведение испытаний требуется совершенствование научно-методического аппарата оценки противоосколочной стойкости.

Защитные свойства разрабатываемых средств индивидуальной защиты сапера определяются показателем противоосколочной стойкости 50%-ного

непробития $V_{50\%}$. Однако общеизвестный и широко применяемый на международном уровне метод оценки противоосколочной стойкости по критерию $V_{50\%}$ не учитывает площадного характера взаимодействия с потоком поражающих элементов, многообразие их форм и массоэнергетических показателей (рисунок 2) [7].

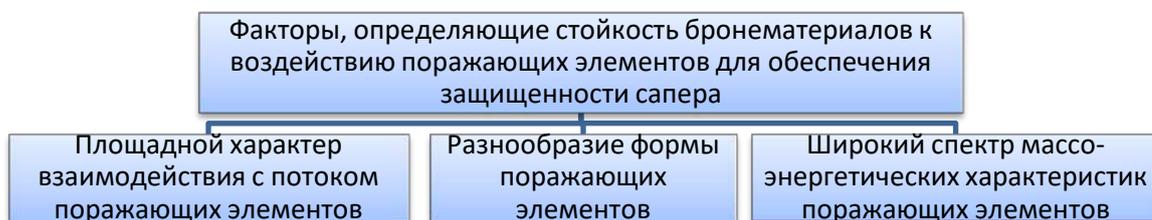
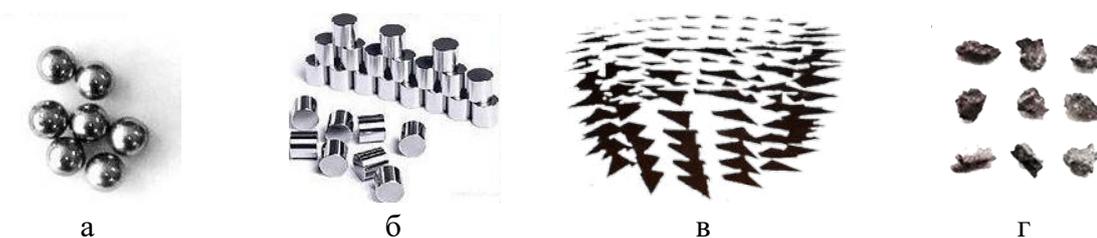


Рисунок 2 – Факторы, значимые для определения противоосколочной стойкости индивидуальных средств защиты сапера

В условиях ведения боевых действий и, особенно в локальных вооружённых конфликтах, часто применяются инженерные боеприпасы и самодельные взрывные устройства, которые имеют поражающие элементы различной формы и массы (рисунок 3) [14].



а - шарики; б - ролики; в – плоские режущие полуготовые элементы; г – осколки неправильной формы

Рисунок 3 – Типы поражающих элементов

Форма осколков естественного дробления отличается от формы ударника в виде шарика наличием острых углов и граней, что при оценке противоосколочной стойкости снижает показатель $V_{50\%}$ на 27,1-27,9 м/с для осколков массой 0,5-1,1 г и свыше 100 м/с для осколков массой 1,9-2,1 г [5].

Сапер работает непосредственно с взрывоопасными предметами в зоне сплошного поражения, поэтому при подрыве инженерных боеприпасов имеет место одновременное плотное множественное неравномерное осколочное воздействие, которое влияет на их защитные свойства, но никак не учитывается при определении класса защитных структур бронеодежды.

Для выявления особенностей взаимодействия бронеструктур с потоком поражающих элементов и соответствия их стойкости расчетным значениям по методике $V_{50\%}$ произведено имитационное моделирование взаимодействия

потока стандартных имитаторов и плоских режущих осколков с баллистическим тканевым пакетом и керамической пластиной – бронеструктурами, наиболее часто используемыми в СИБ для обеспечения круговой защиты и защиты области жизненно важных органов (ЖВО).

На первом этапе разработана модель взаимодействия стандартного имитатора осколочка в форме шарика диаметром 6,35 мм и массой 1,05 г из стали ШХ15 с баллистическим тканевым пакетом 20 слоев арамидной ткани (кевлара), имеющим расчетный эквивалент по скорости $V_{50\%}=550$ м/с. Поражающему элементу также задана скорость 550 м/с (рисунок 4).

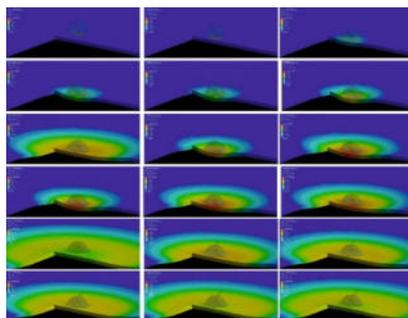


Рисунок 4 – Результаты имитационного моделирования взаимодействия баллистического тканевого пакета и имитатора осколочка (шарика)

Расчет показал непробитие испытываемой структуры.

Моделирование взаимодействия той же структуры с потоком плоских поражающих элементов из стали ШХ15 треугольной формы и массой, равной массе стандартного имитатора, показала 100%-е пробитие всеми поражающими элементами за счет двадцатикратного возрастания напряженности в структуре материала бронепакета. Также наблюдался процесс прорезания острым углом тканевой структуры (рисунок 5).

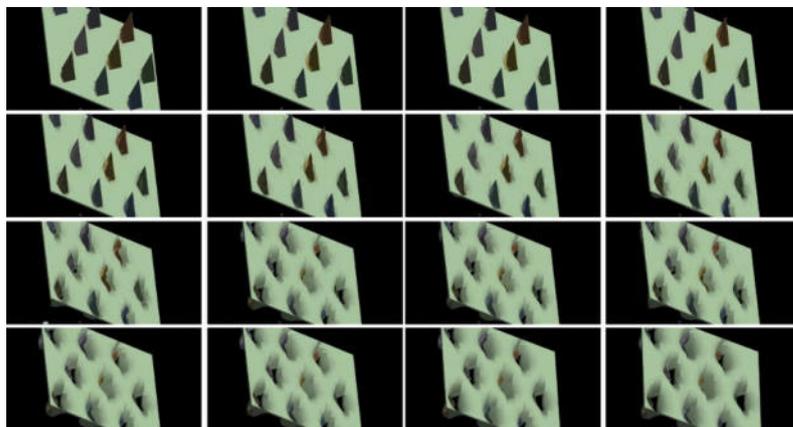


Рисунок 5 – Результаты имитационного моделирования взаимодействия баллистического тканевого пакета и потока плоских режущих осколков (пластин)

Это доказывает, что расчетный показатель противоосколочной стойкости не учитывает площадной характер одновременного взаимодействия с потоком осколков, а также их форму и возможные вариации массы.

Проверка броневой структуры на основе керамики (оксид алюминия) размером 100x100мм и толщиной 15 мм на стойкость к потоку шариков (стандартных имитаторов) со скоростью 750 м/с показала ее достаточную сопротивляемость и, как итог, непробитие (рисунок 6).

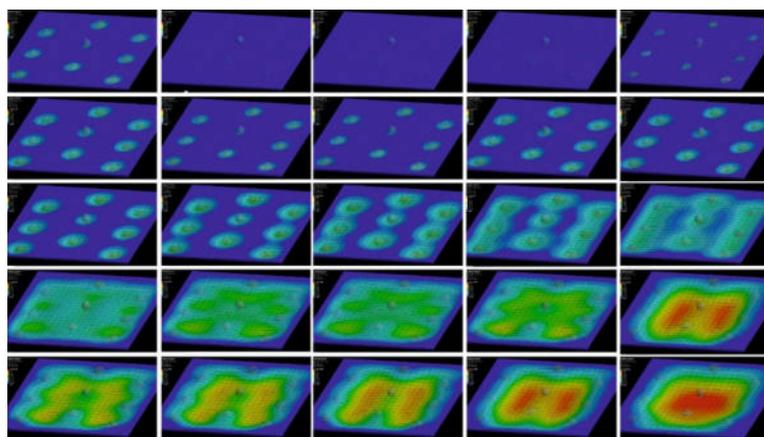


Рисунок 6 – Результаты имитационного моделирования взаимодействия броневой керамики (Al_2O_3) и потока имитаторов осколков (шариков)

При этом наблюдались абсолютно упругий удар, незначительное пластическое деформирование броневой структуры, приводящее к повышению заброневого давления на площади в 1 дм² более 150 МПа.

Моделирование взаимодействия керамической броневой панели с потоком плоских поражающих элементов треугольной формы также показало достаточную ее стойкость и отсутствие пробития с одновременным возникновением упругих продольных волн (рисунок 7).

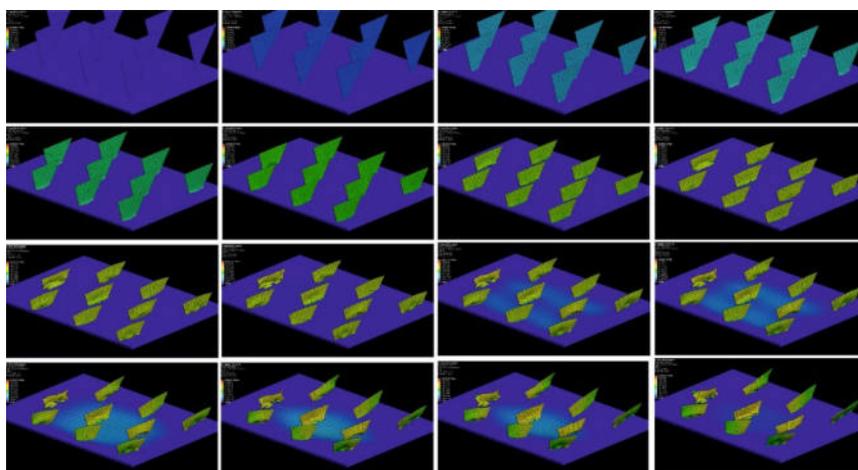


Рисунок 7 – Результаты имитационного моделирования взаимодействия броневой керамики (Al_2O_3) и потока плоских режущих осколков (пластин)

Результаты проведенного имитационного моделирования подтверждают недостаточность метода определения скорости 50%-ного непробития для объективной оценки стойкости бронематериалов к воздействию поражающих элементов инженерных боеприпасов.

Зонирование средств индивидуальной бронезащиты при определении защищенности сапера.

При подрыве боеприпаса поток осколков воздействует на всех саперов, находящихся в зоне поражения, при этом высока вероятность попадания осколков в различные зоны средств индивидуальной бронезащиты. Также необходимо отметить различную значимость зон бронезащиты в структуре защиты сапера, обуславливающую уязвимость жизненно важных органов. В связи с этим предлагается дополнить натурный метод испытаний противоосколочной стойкости исследованием воздействия поражающих элементов инженерных боеприпасов различного типа относительно зон защиты (рисунок 8).

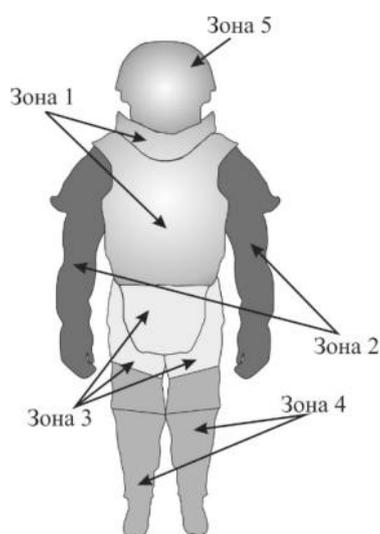


Рисунок 8 – Схема расположения зон поражения защитного костюма

Такой подход к оценке стойкости к воздействию поражающих элементов инженерных боеприпасов различного типа позволит определить следующие характеристики:

- количество пробитий поражающим элементом P относительно зоны защиты по типу подрываемого боеприпаса (единиц на зону), где P – номер зоны;
- общее количество пробитий зон защитного костюма N_S поражающими элементами по типу подрываемого боеприпаса в зависимости от расстояния до эпицентра взрыва (S, m);

– количество взаимодействий с поражающими элементами k_p относительно зоны защиты по типу подрываемого боеприпаса (единиц на зону);

– общее количество взаимодействий с поражающими элементами всех зон защитного костюма K_S по типу подрываемого боеприпаса в зависимости от расстояния от эпицентра взрыва.

Для оценки степени стойкости индивидуальных средств защиты сапера предлагается расчет следующих параметров:

значение числа взаимодействий с поражающими элементами всех зон защитных структур фронтальной части костюма K_S по типу подрываемого боеприпаса в зависимости от расстояния до эпицентра взрыва, исходя из следующего соотношения:

$$K_S = \sum_{p=1}^5 k_p \quad (1)$$

значение числа пробития защитных структур фронтальной части костюма N_S по типу подрываемого боеприпаса в зависимости от расстояния до эпицентра взрыва, исходя из следующего соотношения:

$$N_S = \sum_{p=1}^5 n_p, \quad (2)$$

коэффициент стойкости костюма к боеприпасу:

$$R = \frac{N_S}{K_S} \quad (3)$$

коэффициент концентрации пробития для каждой зоны R_p :

$$R_p = \frac{n_p}{K_S} \quad (4)$$

коэффициент концентрации пробития для каждой зоны $R_{\text{отн.}}$ относительной всех зон костюма:

$$R_{\text{отн.}} = \frac{n_p}{N_S} \quad (5)$$

Все коэффициенты лежат в диапазоне от 0 до 1. Чем ближе значение коэффициента к 1, тем больше пробитий в данной зоне, и тем меньше защищенность сапера в средстве индивидуальной бронезащиты. При нулевом значении коэффициентов концентрации пробитие соответствующих зон отсутствует. Данные параметры характеризуют степень уязвимости зон индивидуальных средств бронезащиты и защищенность сапера, использующего их, от воздействия поражающих элементов. Защищенность

определяется по совокупности значений коэффициентов концентрации пробития зон R_p при соответствующих коэффициентах R и $R_{\text{рoтн}}$. (таблица 2).

Таблица 2 – Критерии защищенности сапера от поражающих элементов инженерных боеприпасов

Номер зоны	Значение коэффициента концентрации пробития для каждой зоны R_p	Значение коэффициента стойкости костюма к боеприпасу R	Значение коэффициента концентрации пробития $R_{\text{рoтн}}$
1	0	0 ≤ R ≤ 0,26	0
2	≤ 0,5		0 ≤ $R_{\text{рoтн}}$ ≤ 1,9
3	≤ 0,3		0 ≤ $R_{\text{рoтн}}$ ≤ 1,15
4	≤ 0,5		0 ≤ $R_{\text{рoтн}}$ ≤ 1,9
5	0		0

Для повышения объективности оценки защитных свойств средств индивидуальной бронезащиты сапера предлагается использование следующей системы критериев:

- использование для входного контроля при оценке средств индивидуальной бронезащиты сапера в качестве показателя противоосколочной стойкости значение стойкости скорости надежного непробития $V_{95\%}$;
- использование в качестве критерия непробития при определении кондиционного пробития для оценки скорости надежного непробития $V_{95\%}$ отсутствие повреждения подкладки средства индивидуальной бронезащиты;
- применение имитационного моделирования для оценки противоосколочной стойкости средств индивидуальной бронезащиты с учетом площадного характера одновременного взаимодействия с потоком поражающих элементов, многообразием их форм и массоэнергетических показателей;
- использование количественной оценки воздействия плотного потока осколков инженерных боеприпасов различных форм и масс относительно зон защиты при использовании натурального метода оценки противоосколочной стойкости.

Подобный комплексный подход при оценке противоосколочной стойкости позволит на основании результатов испытаний говорить не только о стойкости индивидуальных средств бронезащиты к осколкам штатных инженерных боеприпасов на безопасных дистанциях, но и о технологичности разрабатываемых средств защиты – рациональности распределения защитных бронеструктур по зонам.

Литература

1. Опыт советской медицины в Великой Отечественной войне 1941-1945 гг. [Текст]: книга – Том I / Смирнов Е., Гирголав С., Орбели Л. – М.: Государственное издательство медицинской литературы, 1952. – 426с.
2. К вопросу совершенствования показателя V50 и методики его оценки [Текст]: статья / Бойко В.П., Гвоздев А.Е., Маркелов Е.Б., Сухоруков В.Е. / Тезисы докладов научно-практического симпозиума «Актуальные проблемы проектирования, изготовления, и испытания средств бронезащиты» – [Новое изд.]. – Ялта, 2016. – 76 с.
3. Материалы и защитные структуры для локального и индивидуального бронирования [Текст]: книга / Григорян В.А., Кобылкин И.Ф., Маринин В.М., Чистяков Е.Н.. – М.: изд. РадиоСофт, 2008. – 406 с.
4. Особенности взаимодействия осколков различной формы с защитными структурами [Текст]: статья / Гавриков И.С. / Тезисы докладов научно-практического симпозиума «Актуальные проблемы проектирования, изготовления, и испытания средств бронезащиты» – [Новое изд.]. – Ялта, 2016. – 76 с.
5. Основные направления совершенствования методического аппарата оценки защитных свойств средств индивидуальной бронезащиты [Текст]: статья / Бойко В.П. / Тезисы докладов XIV международной научно-практической конференции «Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты»– [Новое изд.]. – Ялта, 2015. – 102 с.
6. Динамика удара [Текст]: /Зукас Дж. А., Николас Т., Свифт Х. Ф., Грещук Л. Б. / — М: Мир, 1985. — 296 с.
7. Параметрический и факторный анализ, определяющий облик и характеристики перспективной бронезащиты сапера [Текст]: статья / Яковлева Е.А., Соколов И.В., Матвейкин С.В. /Тезисы докладов научно-практического симпозиума «Актуальные проблемы проектирования, изготовления, и испытания средств бронезащиты»– [Новое изд.]. – Ялта, 2016. – 76 с.
8. ГОСТ Р 50744-2013
9. ГОСТ Р 55623-2013
10. MIL-P-46593
11. NIJ Standart 0101.04 - Ballistic Resistance of Personal Body Armor
12. NIJ Standart 0101.06 – Ballistic Resistance of Body Armor
13. STANAG-2120
14. Инженерные боеприпасы / [Эл. ресурс] / <http://saper.isnet.ru/mines.html>
15. Российский Центр Испытаний При ОАО «НИИ Стали» / [Эл. ресурс]/ <http://www.niistali.ru/products/test-centers/areas-of-accreditation-individual-protection-means/>
16. Объединенный испытательный центр БЭВ / [Электронный ресурс] / <http://www.cniitm.ru/state-testing-center/united-test-center-bev/>

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ТРАНСФОРМАЦИИ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ 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*

Ядром промышленных технологий переработки энергетических материалов (спецхимии) является технологическая операция смешения порошковых и полимерных химических соединений, которая сопровождается высокой степенью экологической и промышленной опасности, низким уровнем выхода однородной готовой смеси и значительными объемами опасных отходов производства.

Представляемые в статье результаты первых экспериментальных исследований новых методов переработки энергетических материалов на основе использования диоксида углерода в сверхкритическом агрегатном состоянии (флюиде) и методов резонансно-акустического воздействия на энергетические материалы демонстрируют возможность решения накопленных на предприятиях спецхимии за прошедший столетний период их деятельности ряда крупных производственных, технологических и экологических проблем.

Широкие возможности варьирования свойствами и структурой энергетических материалов при создании порохов, твердых ракетных топлив, взрывчатых и пиротехнических составов с различными свойствами, ставят перед технологами достаточно сложные технические проблемы, связанные с необходимостью промышленного производства различной продукции спецхимии без генерации каких-либо производственных издержек.

Для технического обеспечения такого экономически выгодного и безопасного промышленного производства энергетических составов требуют решения вопросы, связанные с созданием:

- механизмов смешивания ультрадисперсных порошков с «нулевой» текучестью и высокой опасностью;
- способов получения однокомпонентной смеси с минимальными затратами при усреднении больших объемов порошков, в том числе гранулированных материалов с различными свойствами;

- экономичных технологий ввода малых количеств жидких добавок в сплошной слой сыпучих материалов;
- способов приготовления композиций из материалов, склонных к образованию агломератов;
- оптимальных технологий смешивания компонентов с разницей их содержания в смеси в соотношениях 1:100, 1:1000, 1:10000 и более.

Попытки формирования энергетических структур с новыми свойствами с помощью стандартных приемов перемешивания и типового оборудования с принудительными элементами смешения гетерогенных систем не обеспечивают полную однородность смешения высоковязких сред.

В этой связи, достаточно актуальна разработка новых технологий, которые бы, кроме высокого качества распределения высокодисперсных компонентов в высоковязких полимерах, обеспечивали бы одновременно безопасность технологических процессов и условия для их полной автоматизации.

Поэтому, при выборе новых технологий смешения энергетических материалов объективными и универсальными критериями оценки их эффективности должны быть:

- высокая степень объемной однородности смеси высоковязких полимерных композиций и порошковых компонентов при минимальных временных, сырьевых и энергетических затратах на ее изготовление;
- экологическая и промышленная безопасность технологической операции смешения, исключающей образование производственных издержек.

Оценка существующих технологий спецхимии по данным критериям дает возможность своевременно определить момент отказа от использования устаревших технологий, а при поиске новых технических решений выбранные критерии позволяют спрогнозировать относительный успех конкретного нововведения.

С учетом принятых условий, был проведен комплекс работ с целью оценки возможности применения на операциях смешения высоковязких полимерных композиций и субмикронных порошков новых технологий, обладающих, согласно научным публикациям и техническим отчетам [1-5], уникальными техническими возможностями и высокими экономическими параметрами.

Для проведения первых экспериментальных работ на базе опытного производства промышленного предприятия были разработаны новые технологические схемы и изготовлено необходимое оборудование и

установки для смешения энергетических материалов с использованием низкочастотной акустической энергии высокой интенсивности и сверхкритической флюидной технологии (СКФТ).

Экспериментальная установка для переработки компонентов, полуфабрикатов, высокоэнергетических наполненных композиций по СКФ технологии с объемом реактора 320 мл обеспечивала создание давления до 35 МПа (350 кгс/см²), температуру до 150 °С и расход диоксида углерода в пределах от 5 до 200 г/мин.

Для оценки возможности переработки высокочувствительных субмикронных компонентов с применением резонансно-акустического воздействия (РАВ) использовался волновой смеситель, обеспечивающий трехмерное пространственное течение массы и наибольшую интенсивность смешения компонентов за счет электродинамической инициации ударно-волновых колебаний при одновременном перемешивании и резонансно-акустическом воздействии. Созданная установка позволяет реализовать в смесительном объеме реактора разнонаправленные сдвиговые напряжения за счет:

- низкочастотной вибрации емкости реактора с параметрами: частота колебаний от 30 до 100 Гц, амплитуда колебаний – до 10 мм, сила резонансно-акустического воздействия – 100 G;

- перемешивания смеси механической мешалкой с частотой вращения от 0 до 500 мин⁻¹);

- импульсного ударно-волнового воздействия (со стороны днища емкости реактора) на объем смеси (частота подачи импульсов от 0,5 до 1,5 Гц, количество импульсов кратные 250).

Исследованиям на созданных установках подвергались как отдельные образцы энергетических материалов (взрывчатые вещества, порошки металлов, полимеры), так и их смесевые композиции.

Анализ качества распределения порошкообразных компонентов (окислителей) в объеме полимерной композиции, а также изучение их поверхностных морфологических структур проводился с использованием методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с получением микрофотографий.

В образцах, изготовленных по СКФ и РАВ технологиям, наблюдается достаточно равномерное распределение порошкообразных компонентов различной дисперсности (рисунки 1,2). Видно, что поверхность частиц разных фракций не подвергалась каким-либо изменениям в процессе смешения, лунок от выпавших кристаллов не обнаружено.

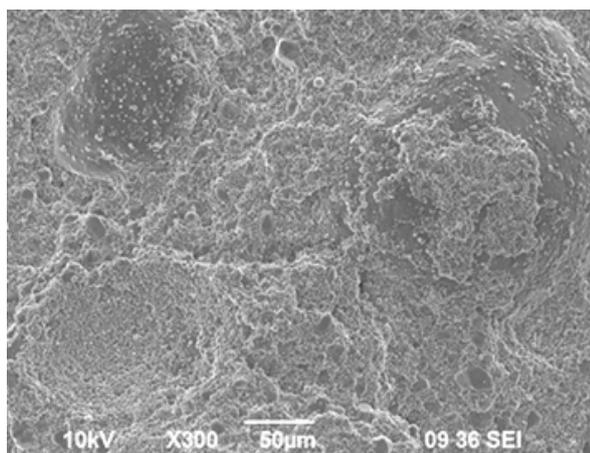


Рисунок 1 – Микрофотография смеси энергетических материалов, изготовленной с применением СКФ технологии

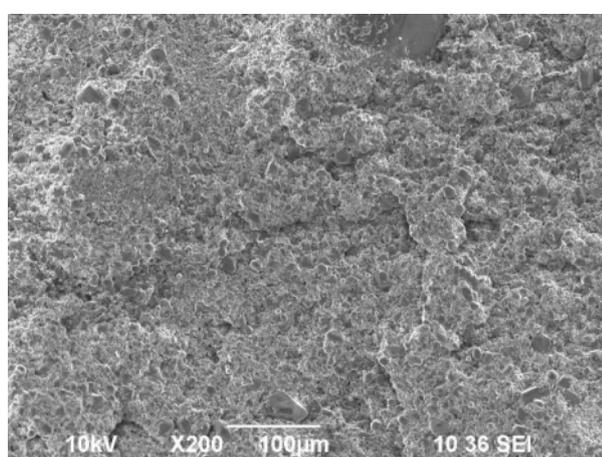


Рисунок 2 – Микрофотография смеси энергетических материалов, изготовленной с применением РАВ технологии

В образцах, изготовленных по традиционной технологии, присутствует большое количество оголенных частиц мелкодисперсного окислителя, лунки от выпавших более крупных частиц, а также наблюдается некоторое ухудшение равномерности распределения кристаллических компонентов в объеме связующего (рисунок 3).

Таким образом, использование СКФ и РАВ технологий положительно влияет на равномерность распределения высокодисперсных компонентов в полимерах и позволяет исключить зоны связующего с нераспределенным ультрадисперсным порошком и появление микротрещин.

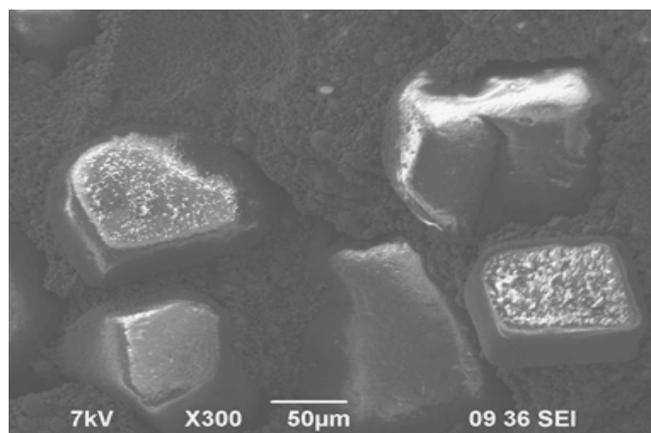


Рисунок 3 – Микрофотография смеси энергетических материалов, изготовленной с применением традиционной технологии смешения

Химический анализ проб энергетических составов, отобранных из разных мест объема реактора, показал равномерность распределения ключевых компонента смеси. Экспериментально подтверждена возможность равномерного распределения субмикронного порошка окислителя с удельной поверхностью $S_{уд} = 15,0-18,0 \text{ м}^2/\text{г}$ с максимально возможной концентрацией (более 80,0%) в объеме жидко-вязкого полимера за счет применения СКФ технологии, что не достигается традиционными технологиями.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования СКФ технологии для исключения агломерации высокодисперсных порошкообразных компонентов при смешении с полимерными композициями различной вязкости.

Сравнительный анализ характеристик исходных и обработанных по новым технологиям образцов энергетических материалов проводился с использованием системы WATER SBREESE с определением хроматографических пиков, молекулярно-массовых характеристик (ММХ) и степени дисперсности (n).

Структурный состав высокомолекулярных полимерных связующих после переработки по новым и стандартным технологиям был исследован методом инфракрасной (ИК) спектроскопии по величине относительной интегральной интенсивности полос поглощения двойных связей.

Термическая стабильность образцов компонентов и полуфабрикатов после переработки изучалось ампульно-хроматографическим методом по величине газовыделений.

Для исследования процессов термического разложения образцов взрывчатых веществ и полуфабрикатов на их основе использовался термографический анализатор (SDT Q600).

Оценка степени безопасности новых технологий проведена на основе исследования стандартными методами параметров чувствительности компонентов и полуфабрикатов к механическим и тепловым воздействиям.

Результаты экспериментальных исследований и опытной отработки новых технологий показывают, что какие-либо изменения термической стабильности, поверхностных структур порошкообразных компонентов, молекулярно-массовых и структурных характеристик, количества двойных связей высокомолекулярных полимерных связующих и смесей на их основе, способных повлиять на физико-химические свойства исходных компонентов и энергетических систем в целом, отсутствуют.

Полученный уровень реологических и физико-механических характеристик натуральных образцов высокоэнергетических рецептур твердых топлив и образцов топливных композиций с высокими теплотворными параметрами находится на уровне, характерном для образцов, изготовленных по штатной технологии.

Показано, что СКФ технология обеспечивает также и сокращение длительности технологического процесса смешения в 1,5-3,0 раза по сравнению с традиционными технологиями переработки энергетических материалов.

Минимальное время приготовления составов методом РАВ составило 65 мин, максимальное -105 мин, в то время как традиционным методом время смешения составляет 240 мин, т.е. использование резонансно-акустического воздействия позволяет сократить время смешения состава примерно в 2,5 раза.

Результаты проведенных исследований являются основой для разработки новых технологических схем формирования энергетических структур на базе сверхкритической флюидной технологии (СКФТ) и физических методов резонансно-акустического воздействия (РАВ), которые, в полной мере соответствуют установленным выше критериями и исключают риски возникновения производственных и экологических издержек.

Таким образом, экспериментальная отработка новых технологий показала эффективность их использования для подготовки горючих и взрывоопасных компонентов и высокоэнергетических смесей на их основе, в том числе высоковязких.

Внедрение новых методов переработки энергетических материалов не только обеспечивает полную однородность смешения и безопасность процесса, но и кардинальным образом может изменить традиционный облик технологий производства дымных и пироксилиновых порохов, а также

газогенерирующих составов, промышленных взрывчатых составов и пиротехнических композиций.

Литература

1. Р.Ф. Ганиев, С. Р. Ганиев, В.П. Касилов и др., Волновые технологии в инновационном машиностроении./ - Изд. 2-е, перер. и доп. – М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». - 2012. – 92 с.

2. Материалы VI Научно-практической конференции с международным участием «Сверхкритические флюиды (СКФ): фундаментальные основы, технологии, инновации».- Тезисы докладов, 4-7 июля 2011, пос. Листвянка, Иркутской обл.

3. Д. Ю. Залепугин, Н. А. Тилькунова, И. В. Чернышова и др. Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов. – журнал «Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика», том 1, № 1. 2006.

4. Злотин С.Г., Кучуров И.В, Жарков М.Н. «Научно-теоретическое и опытно-экспериментальное обоснование выбора оптимальных параметров воздействия сверхкритических флюидов на свойства индивидуальных компонентов, промежуточных смесей и композиций энергетических конденсированных систем, выработка требований к аппаратурному составу и разработка конструкторской документации на опытную экспериментальную установку смещения». НТО. - 2016.

5. Епифанов В.Б. и др. «Исследование влияния резонансно-акустического воздействия на безопасность переработки энергетических конденсированных систем». НТО. - 2014.

НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ АДДИТИВНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Александр В. Щегольков, Алексей В. Щегольков

*ФГБОУ ВО Тамбовский государственный технический университет,
ул. Советская, д.106, 392000, Тамбов, Россия*

Повышение эффективности возобновляемой энергетики связано с применением новых инновационных технологий и материалов. К таким материалам относятся материалы, способные накапливать теплоту фазового перехода [1-3]. Одним из направлений в индустрии солнечной энергетики, где могут быть эффективно использованы теплоаккумулирующие материалы, является фотовольтоника. Это относится к теплоаккумулирующим материалам, способным запасать тепловую энергию фазового перехода. В этом случае способ применения теплоаккумулирующих материалов позволит получить новые функциональные возможности для устройств фотовольтоника (накопление тепловой энергии) и стабилизации температурного режима (что является важным, так как повышение температуры солнечного фотоэлемента свыше 100 °С приводит к снижению его эффективности). Данный вариант применения позволяет на одной и той же установке получать как электрическую, так и тепловую энергию. В этом случае повышается экономическая и энергетическая эффективность. Однако, материалы, способные накапливать теплоту фазового перехода, теряют свою форму, то есть плавятся, и из твердого состояния переходят в жидкое. Это обстоятельство затрудняет их применение и приводит к необходимости использовать вспомогательные корпуса и теплообменные элементы. Существует ряд работ, в которых исследуются возможности улучшения теплофизических свойств материалов способных накапливать тепловую энергию в фазовом переходе [4-11]. Физико-механические свойства, которые будут способствовать формоустойчивости, не исследуются. В этом отношении актуальным является исследование вопросов наномодифицирования парафинов и композитов на их основе с целью применения для нужд солнечных энергетических установок. Для реализации аддитивных технологий с применением наномодифицированных материалов необходимо получить материал со стабильными теплофизическими и физико-механическими свойствами.

Аспекты реализации тепловых аккумуляторов с применением аддитивной технологии.

Для реализации аддитивной технологии получения тепловых аккумуляторов на основе наномодифицированных материалов могут быть использованы стандартные 3D принтеры, которые используются для получения пластиковых изделий. Известны эффективные технические приемы применения 3D технологии для создания сложных изделий, имеющих каналы для жидкости [4,5]. Для получения теплового аккумулятора используется послойное наплавление FDM (Fused Deposition Modeling). После расчетов, связанных с режимами теплового аккумулятора, создается файл для печати в формате STL, позволяющем сегментировать виртуальную модель на слои. Расходный материал в этой технологии печати – композитная полимерная нить, которая при попадании в экструдер нагревается до температуры плавления и дозированно подается через сопло на рабочую поверхность 3D принтера. Так, слой за слоем, формируется тепловой аккумулятор, контуры и геометрия которого точно соответствуют виртуальному прототипу.

Однако, при создании теплоаккумулирующих модулей необходимо учитывать более высокую тепловую емкость теплоаккумулирующих материалов и их физико-механические параметры. Учет этих параметров осуществляется в специализированном программном обеспечении. Для этого требуются аналитические выражения, учитывающие параметры теплоаккумулирующего материала. Аналитические выражения могут быть получены путем использования подходов, связанных с решением уравнений в частных производных. В рамках математического моделирования необходимо знать физико-механические параметры планируемых к применению наномодифицированных материалов и особенности этих материалов в условиях различных температурных режимов.

Способ получения образцов наномодифицированных полимерных композитов.

Для исследования готовились образцы, содержащие парафин П-2 (Россия) и полиэтилен низкого давления (ПНД) ПЭ80Б-275) (Россия). В качестве модифицирующей добавки использовали многослойные цилиндрические УНТ серии «Таунит М» (производства ОАО «Нанотехцентр», Тамбов, Россия) (рисунок 1) [12].

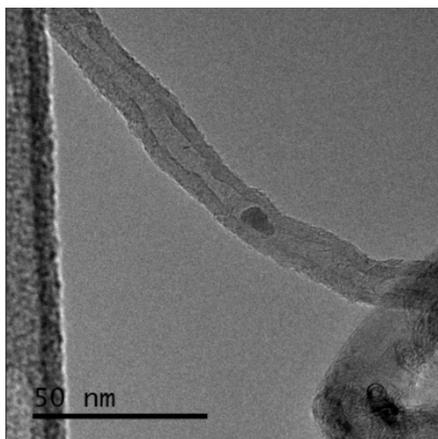


Рисунок 1 – СЭМ-изображение УНТ серии «Таунит»

Методика модификации композита на основе парафина и полиэтилена углеродными нанотрубками.

Для получения материала было использованы 2 стадии:

1) на первой стадии производилось введение УНТ-М в парафин. Для этого в предварительно расплавленный парафин (П2) при температуре 80 °С вводились углеродные нанотрубки (УНТ-М). Смесь обрабатывали ультразвуком с частотой 22,5 кГц в течение 1 часа при перемешивании механической мешалкой (200 об/мин) и поддержании температуры 70 °С. Далее полученный материал гранулировали на пресс-грануляторе. Размер гранул находился в диапазоне от 1 до 8 мм;

2) на второй стадии проводили смешивание наномодифицированного парафина и полиэтилена посредством экструзии в массовом соотношении 1:1. Экструдер работал с приводным двигателем мощностью 1 кВт и подогревателем на 1 кВт. После экструзии полученный материал гранулировали.

Методы изучения образцов наномодифицированного полимерных композитов.

Исследование теплофизических параметров проводилось на приборах ИТ - λ – 400 (измерение теплопроводности на рисунках 2 и 3) и ИТ - С – 400 (измерение теплоемкости) в режиме монотонного разогрева со средней скоростью 0,2 °С/с при адиабатических условиях.

Исследование плотности гранул проводилось путем их погружения в дистиллированную воду с последующим пересчетом плотности по вытесненному объему. Для определения насыпной плотности гранулы помещались в прозрачный сосуд, и после встряхивания в течение 2-3 минут производилось измерение занимаемого объема.

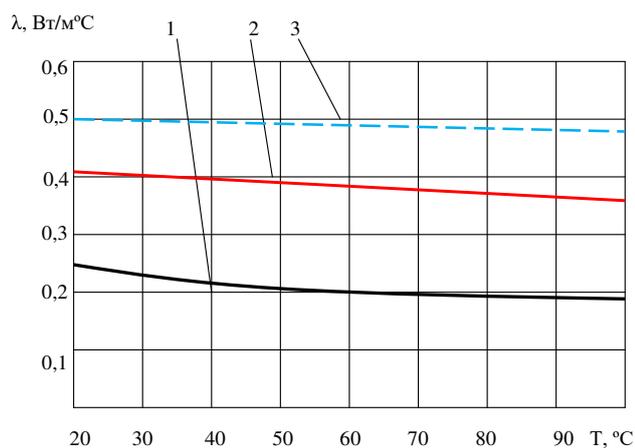
Исследование температурной зависимости объема проводили в мерном цилиндре объемом 0,001 м³. Мерный цилиндр располагался в прозрачном

цилиндре большего объема ($0,01 \text{ м}^3$), свободный промежуток между ними заполнялся дистиллированной водой. Температура воды изменялась с шагом $2 \text{ }^\circ\text{C}$.

Исследование на прочность проводили на гидравлическом прессе при размещении гранул в пространстве металлических пластин.

Результаты анализа наномодифицированного композита.

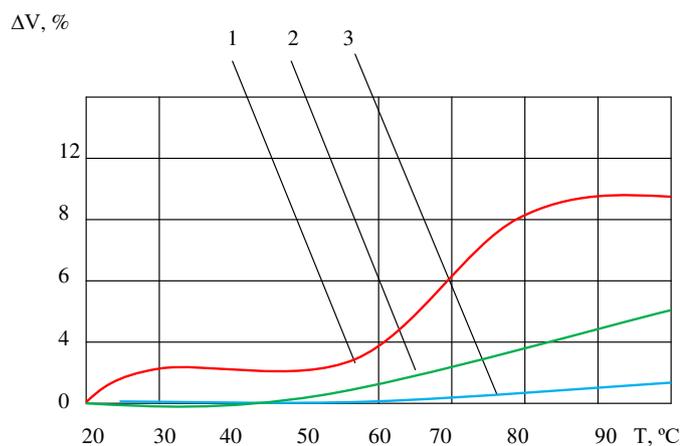
На рисунке 2 представлены результаты исследования температурной зависимости теплопроводности композитов (№1,2,3), модифицированных углеродными нанотрубками, и чистого парафина.



1 – парафин; 2 – наномодифицированный парафин (УНМ-М);
3 – парафин + полиэтилен (УНМ-М)

Рисунок 2 – Температурная зависимость теплопроводности композитов

На рисунке 3 представлена температурная зависимость изменения объема композитных материалов.



1 – парафин; 2 – наномодифицированный парафин (УНМ-М);
3 – парафин + полиэтилен (УНМ-М)

Рисунок 3 – Температурная зависимость изменения объема наномодифицированного композита

В таблице 1 представлены физико-механические параметры композита парафин + полиэтилен (УНМ-М) для аддитивной технологии.

Таблица 1 – Физико-механические параметры композита УНМ-М

№	Физико-механические параметры	Парафин + полиэтилен (УНМ-М)
1	Насыпная плотность, кг/м ³	7
2	Истинная плотность кг/м ³	1,2
3	Прочность на сжатие, МПа	0,15

Обсуждение результатов изучения характеристик наномодифицирован-ного композита для аддитивной технологии.

Таким образом, для полученных материалов исследована температурная зависимость теплопроводности (максимальное значение 0,5 Вт/м⁰С – наномодифицированный парафин с полиэтиленом) и проведено сравнение с теплопроводностью чистого парафина (0,25 Вт/м⁰С). Температурные изменения в материале сопровождаются изменением объема. Установлено, что наномодифицированный композит обладает меньшей склонностью к изменению объема с ростом температуры (2 %), чем чистый (12%) и наномодифицированный парафин (5%).

Как показали исследования, посредством введения компонента с высоким значением теплоемкости (наномодифицированного парафина) возможно создание материалов, обладающих способностью к аккумулярованию тепловой энергии. При этом применение наномодифицированного парафина способствует распределению УНМ-М в композитном материале - полиэтилене.

Литература

1. Barnatt CH. Nottingham, createspace independent publishing platform, 276 (2013)
2. Evans B. New york, apress, 306 (2012)
3. Lushin, E.N. Petersburg state polytechnical university journal. Physics and mathematics, 2, 4 (2013)
4. N. Bhattacharjee, for a. Urrios, s. Kang, a. Folch, lab chip, 16 (2016)
5. A.K. AU, W. Huynh, L.F. Horowitz, A. Folch, Chem. Int. Ed. Engl, 55 (2016)
6. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Y.K. Carbon. 44, 9 (2006)
7. Zeng J.L., Cao Z., Yang D.W., Sun L.X., Zhang L., 101, 1 (2009)

8. Fan, L., Khodadadi, J.M. A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15 (2011)
9. Warzoha, R. J., Zhang, D., Feng, G., Fleischer, A. S. *CARBON*, 61 (2013)
10. Warzoha, R. J., Fleischer, A. S. *Applied Energy*, 154, (2015)
11. Li, M., Guo, Q., Nutt, S. *Solar energy*, 146, (2017)
12. Liu, X., Rao, Z. *Thermochimica acta*, 647, (2017)

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абросимов И.Н. 236
Абросимов Н.И. 236
Аватинян Г.А. 23, 130, 140
Адамов Г.Е. 207, 227
Америк В.В. 110
Андреева Т.И. 110
Антошина И.А. 43
Архипова Н.В. 92
Баранов Е.О. 23, 130, 140
Барачевский В.А. 171, 183
Басков П.Б. 231
Бибиков С.Б. 221
Битт В.В. 154
Бодров В. Н. 212
Больбит Н.М. 130
Бурдикова Т.В. 146
Бурлов А.С. 36
Бутенко В.Г. 48, 247
Валова Т.М. 183
Варакин И.Н. 79
Вахтинская Т.Н. 110
Виноградов А.В. 261
Вишератин Р.К. 43
Волкова Ю.А. 123
Гильберт С.В. 67
Горелик А.М. 183
Гориловский М.И. 154
Гребенников Е.П. 207, 227
Грудинин В.А. 212
Гущо М.А. 16
Гущо Ю.П. 16
Дайнеко С.В. 36
Дмитриев А.В. 36
Дуброва Т.В. 56, 61, 92
Егоренков В.М. 6, 67
Екимов А.И. 100
Ермилова А.И. 154
Ермолов А.Ф. 202
Ефанова В.В. 92

Зиновьев Е.В. 207, 227
Золкина И. В. 110
Зубцова К.С. 56
Иванов В.Б. 195, 221
Калугина Е.В. 100, 154
Капаева И.Д. 221
Кильганова Е.А. 79
Ковынева Н.Н. 48, 92
Колоколова Е.В. 48, 61
Конькова Н.А. 202
Кубеев А.А. 23
Кузнецов В.В. 6, 16, 236
Кузьмин В.В. 202
Кулагин Ю.А. 23, 130, 140
Куликов А.В. 272
Левченко К.С. 207, 227
Леонова Е.А. 92, 100
Любимов А.В. 183
Лыпенко Д.А. 36
Мальцев Е.И. 36
Мартынов И.Ю. 183
Мелешко В.Ю. 146
Мешков И.Г. 130,140
Михайлов А.А. 247
Михайлова А.М. 48, 56, 61, 79, 92,159
Мосягина И.В. 231
Некрасов А.А. 183
Ноздря Д.А. 247
Носова Г.И. 36
Осинцев О.Н. 236
Павловец Г.Я. 146
Панцырный В.И. 183
Паршиков Б.Ю. 6
Паршиков Ю.Г. 74
Пономарев И.И. 123
Пономарев Ив.И. 123
Порошин Н.О. 207, 227
Пошивалова Е.Ю. 159
Приказчиков А.В. 30
Присянюк В.В. 67
Прудников Н.В. 6, 212

Радзинский С.А. 110
Разоренов Д.Ю. 123
Родионов И.В. 159
Роцин А.В. 146
Рябухин Д.А. 256
Савельев М.А. 183
Самитин В.В. 79
Саморядов А.В. 100
Самохвалов П.С. 36
Сахаров В.В. 231
Свиридова Л.Н. 165
Симонов-Емельянов И.Д. 115
Скупов К.М. 123
Соколов И.В. 261
Солина Е.В. 221
Стенин В.Ф. 165
Стенина Е.В. 165
Степанов А.Б. 79
Степанов В.А. 43, 74, 231
Стукало Ю.Е. 6
Суворов И.С. 67
Туктаров А.Р. 183
Чернов В.А. 74
Чудов К.А. 207, 227
Шелухов И.П. 130
Шинкарев А.С. 23, 130, 140
Шмелин П.С. 207, 227
Щегольков Александр В. 279
Щегольков Алексей В. 279
Этрекова М.О. 256
Яковлева Е.А. 261
Яковлева П.Д. 6

Научное издание
МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

12-я Всероссийская научная конференция
«ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ»
(лазерные технологии, источники тока и материалы)

Подписано в печать 10.08.2017. Формат 210×297

Тираж __ экз. Заказ № ____

Издательство МЦАИ РАН

Отпечатано в ООО «АЛЬТИГРАФИКА»
115093, г. Москва, Партийный пер., д.1, корп.10
тел/факс 8(499)235-17-28, altygraf@mail.ru

