

Министерство науки и высшего образования Российской  
Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

**«Курский государственный университет»**

**Сборник статей**

**X Всероссийской научно-практической конференции  
«НАНОТЕХНОЛОГИИ: ОБРАЗОВАНИЕ, НАУКА,  
ИННОВАЦИИ»**

Ответственный редактор:

*П.А. Белов*

Курск 2019

Ответственный редактор:

*П.А. Белов*

**Сборник статей X Всероссийской научно-практической конференции «Нанотехнологии: образование, наука, инновации» (10-11 октября 2019 г.). – Курск, 2019.**

В сборник включены статьи преподавателей, научных сотрудников, аспирантов, магистрантов Санкт-Петербургского государственного университета аэрокосмического приборостроения, Московского физико-технического института, Института органической химии им. Н.Д. Зелинского (г. Москва), АО «Российский институт радионавигации и времени» (г. Санкт-Петербург), Воронежского государственного технического университета, Казанского национального исследовательского технологического университета, Курского государственного университета, Курского государственного медицинского университета, Юго-Западного государственного университета (г. Курск), Белгородского государственного национального исследовательского университета, Южного федерального университета (г. Таганрог), Южного научного центра РАН (г. Таганрог), Университета Антенора Оррего (г. Трухильо, Перу), Национального университета Трухильо (г. Трухильо, Перу), а также сотрудников группы компаний NT-MDT-SpectralInstruments (г. Москва), ООО «СД Солюшнс» (г. Санкт-Петербург), ООО «Параметрика» (г. Таганрог) – участников X Всероссийской научно-практической конференции «Нанотехнологии: образование, наука, инновации».

Материалы статей представлены в авторской редакции.

©Авторы, 2019

© Курский государственный университет, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Епифанцев К.В.</b> Эффективность освоения учебных материалов студентами через личностную видеовизуализацию	6
<b>Морокина Г.С.</b> Применение современных образовательных технологий в техническом университете	10
<b>Быков В.А., Поляков В.В.</b> Зондовая микроскопия и спектроскопия: приборы и методы для комплексного анализа поверхностных структур	17
<b>Кубарев В.В.</b> Обнаружение и локализация гамма-излучения при помощи портативной гамма-камеры компании 3DPLUS	19
<b>Зверева В.С.</b> Результаты моделирования микрополоскового полосо- пропускающего фильтра на основе наноструктурированных сегнетоэлектрических композитов	24
<b>Беленьков С.Н., Будаев А.В., Лазутина Л.В., Емельянов Н.А.</b> Проблемы и перспективы применения мемристоров в современной электронике и вычислительной технике	28
<b>Мишута И.С.</b> Цифровой анализатор для исследования теплофизических свойств жидкостей	31
<b>Надененко В. В.</b> Результаты электросиловой микроскопии композитов P(VDF-TrFE)/PANI	35
<b>Полковников А.С.</b> Определение наличия скрытых дефектов в готовых нанокерамических имплантах методами неразрушающего контроля	40
<b>Рассеко Д.С., Белов П.А.</b> Электропроводящие материалы для струйной печати	44
<b>Емельянов Н.А., Ролдан Лопес Х.А., Анжелат Силва Л.М., Леон-Леон Х., Вальверде-Альва М., Алдама-Рейна К.</b> Получение наноструктур фресноита $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$ в порах стёкол $\text{SiO}_2$	47
<b>Сокуренок Д.С., Емельянов Н.А., Веляев Ю.О., Абакумов П.В., Чухаева И.В.</b> Температурная зависимость туннельных вольт-амперных характеристик нанокompозита полианилин-полистирол $\text{BaTiO}_3$	49
<b>Жакин А.И., Белов П.А., Мартынов С.Е., Занин С.С.</b> Экспериментальные исследования электрогидродинамического распада струи фотополимерной жидкости в приложении струйной печати	54
<b>Емельянов Н.А., Лунева Т.О., Каширин М.А., Лосенков И.Н., Толстых Н.А.</b> Диэлектрические свойства наночастиц феррита висмута $\text{BiFeO}_3$ , полученных методом соосаждения гидрокарбонатов	57
<b>Воронина К.А., Кравчук Д.А., Старченко И.Б., Орда-Жигулина Д.В.</b> Метод экспресс-анализа крови с использованием контрастных агентов – наночастиц	59
<b>Денисова Л.Т., Галиахметова Н.А., Денисов В.М.</b> Теплофизические свойства оксидных соединений на основе редкоземельных элементов $\text{R}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ , $\text{R}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{R}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ( $\text{R} = \text{Pr-Lu}$ )	62
<b>Мелков П.В., Кравчук Д.А., Старченко И.Б.</b> Наночастицы Януса в лекарственном электрофорезе	65
<b>Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Ибрагимов А.В., Дебердеев Р.Я.</b> Получение, структура, свойства наноцеллюлозы из хлопка	67
<b>Мухаметзянова А.Г., Панков А.О., Абдрахманова А.А.</b> Выбор метода исследования процесса пневмотранспорта сыпучих материалов в заторможенном плотном слое	69
<b>Хоанг Вьет Хунг, Трубицын М.А., Фурда Л.В.</b> Синтез биомиметического наноструктурного гидроксиапатита для регенеративной медицины	73
<b>Шигабиева Ю.А., Богданова С.А., Сысоева М.А.</b> Биологически активные наносистемы на основе растительных экстрактов как компоненты косметических	76

композиций

<b>Ахмедова К.О., Ерощенко В.В., Розанова Е.Н., Кудрявцева Т.Н.</b> Применение индолхиноксалинукусной кислоты в качестве ингибитора коррозии превентивного действия в солянокислых средах для сплавов Ст1кп и Ст3	79
<b>Лозинская Е.Ф., Ванина А.С.</b> Изучение условий комплексообразования и молярных отношений в составе комплексов дигидроокверцетина $\text{CFe}^{2+}$	80
<b>Дементьев К.В., Сысоев П.И., Кудрявцева Т.Н., Кометиани И.Б.</b> Особенности синтеза 2-(о-толилокси)уксусной кислоты	82
<b>Лозинская Е.Ф., Зайцева К.Д.</b> Изучение возможности комплексообразования дигидроокверцетина с кальцием и кобальтом (II)	84
<b>Замыцкая Л.Н., Атрепьева Л.В., Кудрявцева Т.Н.</b> Изучение кинетики крашения целлюлозных материалов новым азокрасителем с биоцидным фрагментом	86
<b>Ильина А.В., Атрепьева Л.В., Кудрявцева Т.Н.</b> Синтез нового ализаринового красителя	88
<b>Косолапова Н.И., Екимченко М.А., Калянова А.С., Мирошниченко О.В.</b> Определение содержания водоизвлекаемых гуминовых кислот в гидрозоле активированного торфа с использованием разных методик	90
<b>Королев В.Л., Меркулова Н.Л., Лоторев Д.С., Кудрявцева Т.Н., Кузнецов П.Е., Максимов В.А., Пивина Т.С.</b> Имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксаны-синтез и свойства	92
<b>Корсунова С.А., Атрепьева Л.В., Кудрявцева Т.Н., Ефанов С.А.</b> Оптимизация состава водорастворимых пленок медицинского назначения	95
<b>Кудрявцев Т.А., Мельниченко В.Э., Кудрявцева Т.Н., Кометиани И.Б.</b> Органические полупроводники на основе гетероциклических соединений	97
<b>Любимова М.А., Кудрявцева Т.Н., Грехнева Е.В., Ефанов С.А.</b> Условия получения и некоторые свойства пленок медицинского назначения на основе альгината натрия	99
<b>Михин А.Е., Коротковский В.И.</b> Способы определения теплофизических свойств ионных жидкостей	100
<b>Сорока В.В., Грехнева Е.В., Ефанов С.А., Кудрявцева Т.Н., Северинов Д.А., Липатов В.А.</b> Возможность получения гемостатических губок на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы	102
<b>Лозинская Е.Ф., Филиппова А.Н.</b> Изучение состава и строения некоторых комплексных соединений дигидроокверцетина с $\text{Zn}^{2+}$ методами спектроскопии	104
<b>Харламов В.А., Кудрявцева Т.Н., Сысоев П.И., Климова Л. Г.</b> Синтез и биологическая активность некоторых производных гидразида 2-(о-толилокси)уксусной кислоты	106
<b>Челышов С.Ю., Петрова В.О., Белов П.А., Коротковский В.И.</b> Влияние одностенных углеродных нанотрубок на шероховатость медных электрохимических покрытий	108
<b>Дорохова Я.С., Розанова Е.Н., Кометиани И.Б., Соболева Е.С.</b> Получение белкового гидролизата из пухоперового сырья методом кислотного гидролиза	112
<b>Бельчикова А.Ю., Хорунжая Е.Ю.</b> Результаты исследования морфологических и эксплуатационных характеристик композиционных медных гальванических покрытий в рамках технологии печатных плат	113
<b>Катаев В.В.</b> Результаты разработки малогабаритного СВЧ-соединителя с измененными параметрами	117
<b>Малыхин П.С.</b> Оценка возможностей использования кэп с применением углеродных нанотрубок в гальванической технологии при производстве СВЧ-соединителей	121

<b>Шахов А.А., Чирва А.А.</b> Результаты исследования влияния углеродных наноструктурированных материалов в сернокислый электролит меднения	125
<b>Кузьменко А.П., Лин Ко Ко, Петров А.С., Хохлов Н.А.</b> Расчет процессов адгезии малых кластеров алюминия на кристаллической поверхности алюминия	129
<b>Ней Вин Аунг, Мамонтов В.А., Пугачевский М.А.</b> Формирование наночастиц $\text{CeO}_2$ методом лазерной абляции	132
<b>Кузьменко А.П., Новиков Е.А., Пугачевский М.А., Шутяева О.И.</b> Центрифугированные плёнки из микрокапсулированных квантовых точек CdS	135
<b>Кузьменко А.П., Хохлов Н.А., Чжо Аунг Хеин, Мьо Мин Тан</b> Электрохимический процесс кристаллизации соединений меди на многостенных углеродных нанотрубках	139
<b>Абакумов П.В., Белов П.А., Петрова В.О.</b> Исследование электрохимических покрытий на основе меди, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками методом Рамановской спектроскопии	143

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОСВОЕНИЯ УЧЕБНЫХ МАТЕРИАЛОВ СТУДЕНТАМИ ЧЕРЕЗ ЛИЧНОСТНУЮ ВИДЕОВИЗУАЛИЗАЦИЮ

© К.В. Епифанцев

*Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического  
приборостроения Санкт-Петербург, Россия*

*В настоящее время в технических ВУЗах отведено небольшое количество часов для производственной практики – от 2 до 3 месяцев за весь период обучения. При системе совмещенного образования во ВТУЗах в советский период курс практической подготовки назначался от 2 лет. Однако, были как положительные, так и отрицательные стороны этого вида обучения. В настоящее время практику заполняют новые методики работы со студентами через системы визуализации.*

**Ключевые слова:** *практическая подготовка специалистов, высшее образование, проблемы обучения, качество образования, подкасты.*

Первые ВТУЗы были созданы в СССР в 1930 году на базе крупных промышленных предприятий. Так, например, ВТУЗ при предприятии «Завод имени И. А. Лихачёва» (открылся 1 февраля 1931 года) как филиал вечернего автомеханического института [1]. В 1971 году в СССР было три самостоятельных Завода-ВТУЗа, а в середине 1980-ых годов в СССР было уже заводов-ВТУЗов, наиболее известные это: ВТУЗ при Ленинградском металлическом заводе им. 22-го съезда КПСС [3], ВТУЗ при Ростовском заводе сельскохозяйственного машиностроения «Ростсельмаш» и Московском автомобильном заводе им. И. А. Лихачева.

Особенностью ВТУЗов была интегрированная подготовка, основанная на взаимодействии двух субъектов – ВУЗа и предприятия. Подобный опыт образования был развит в странах ближнего и дальнего зарубежья: в Англии подобная система названа «Sandvich», в США – кооперированной [2]. Функции системы ВТУЗ в СССР позволило объективно оценивать потребности предприятий в трудовых ресурсах, а также управлять численностью обучающихся. Обязательное предоставление выпускникам ВУЗов рабочих мест позволяло удовлетворять потребности предприятий в высококвалифицированных кадрах. Однако в этой системе имелись и недостатки – большие нагрузки при дневной работе на предприятии, в вечернее время – обучении негативно влияли на качество воспринимаемого материала. При переходе от дневной формы к вечерней, после 1 и 3 курса, когда были большие нагрузки в образовательном плане и одновременно – на производстве (как правило, уже должности «мастеров»), наблюдался спад успеваемости. Основные плюсы системы – это большой практический опыт (минимальный стаж к выпуску из вуза достигал 1,5 года).

После 1990-х годов устойчивая система взаимодействия ВУЗ-предприятие-государство перестала функционировать. Причина – осложнение вопроса обязательного распределения выпускников [4]. Численность заводов-ВТУЗов сокращалась с 1990 года и к 2010 уменьшилась на 70 % по сравнению с численностью в советское время.

МГТУ им. Н. Э. Баумана, возглавляющий ассоциацию технических университетов России, в 2004 году проводил масштабные мероприятия с привлечением основных потребителей инженерных кадров. Резюме выработанных решений: «...сохранение возможности подготовки дипломированных специалистов для наукоемких производств по программе сроком 5–5,5 лет, что имеет принципиальное значение не только в обеспечении реальных потребностей промышленности» [4,5].

Дуальная система обучения предполагает введение практик, способных увеличить долю памяти, выполнив тем самым требования компетенций в РПД. Но как можно еще увеличить запоминаемость студентов при проектировании установок, машин и подобных сложных механизмов, если Вузы лишили длительных практик, но дали неограниченный доступ ко всем ресурсам интернета?

Важным достижением, позволяющим использовать современные технологии и развивать память студентов, является общение со специалистами – производственниками компаний по Skype, проведение совместных семинаров, увеличения количества часов на экскурсионные мероприятия [8]. Еще одним важным видом увеличения ресурса памяти студентов являются подкасты. Исследуем процесс появления этого термина. Слово «подкаст» и сами подкасты в современном виде появились лишь в начале 2000-х. Их появлению поспособствовали несколько технологий: RSS, аудиоформат MP3 и iPod. RSS – формат, который позволяет легко транслировать контент и подписываться на него в интернете, – создал разработчик Дэйв Вейнер. Он довольно быстро придумал способ делиться через RSS медиафайлами. Долгое время этой возможностью никто не пользовался, пока Вейнер не создал для своего знакомого Кристофера Лайдона фид с аудио. Лайдон был журналистом и ведущим на радио, у него была студия, и он выкладывал MP3-файлы с разговорами с блогерами, учёными, политиками и так далее [8].

На кафедре Метрологического обеспечения инновационных технологий Санкт-Петербургского государственного аэрокосмического горного университета в процессе проведения лекционного и практического курса по дисциплине «Метрология, стандартизация и сертификация» для студентов бакалавриата была реализована система загрузки отчетов по лабораторным работам в виде письменного отчета и подкастов. Ребята комментируют на видео ход своей работы, делают видеомонтаж и загружают ролик в Youtube или просто в свой личный архив, после чего преподаватель оценивает качество работы и добавляет дополнительные баллы, которые влияют на итоговую оценку. Но главное – не сам факт оценки, а факт памяти. В период копирования или списывания отчетов по лабораторной работе у сокурсников, как это часто происходит, у студентов срабатывает ультракороткая память, что не позволяет запомнить ничего, кроме названия работы. Записывая подкаст, чувствуя на себе объективе камеры, студент понимает что говорит, осознает каждое слово, так как запись попадет в эфир, она будет набирать тысячи просмотров. И таким образом, мы подталкиваем его память переместится из категории кратковременной и ультракороткой в память словесно–логическую, которая, по мнению психолога П. П. Блонского является наиболее качественной и длительной (таблица 1).

Психолог и педагог П.П. Блонский в своих исследованиях так описывает структуры памяти обучающихся [8–10].

Таблица 1 – Виды памяти обучающихся по П.П. Блонскому

№ п/п	Виды памяти обучающихся	Характеристика
1	Двигательная	Позволяет нарабатывать практические и трудовые навыки. В основе двигательной памяти лежат процессы запоминания, сохранения в сознании двигательных актов, совокупности движений, передвижения человека в пространстве
2	Аффектная	Состоит в запечатлении и сохранении в сознании переживаний и чувств. Она характеризуется быстротой формирования, особой прочностью сохранения, произвольностью воспроизведения информации.

		Эмоциональная память является необходимой предпосылкой в развитии способности к сочувствию и сопереживанию
3	Образная	Позволяет сохранять в сознании образы однажды воспринятого жизненно важного объекта. Это память о внешнем виде объекта и его местонахождении в пространстве. Она включает в себя зрительную, слуховую, осязательную, обонятельную, вкусовую память
4	Словесно-логическая память	На словесные стимулы отражает как внешние объекты и события, так и внутренние переживания. Словесно-логическая память – ведущий вид памяти.
5	Смысловая	Основывается на обобщениях и систематизированных ассоциациях запоминаемого материала
6	Механическая	Не опирается на осмысление запоминаемого материала
7	Долговременная память	Обуславливается структурно-химическими изменениями в нейроне, стабилизацией долговременных следов, обеспечивающих устойчивость к разным воздействиям и сохранение запоминаемого материала на длительное время, возможно, на всю жизнь. Отбор информации, входящий в долговременную память, связан с вероятностной оценкой его будущей применимости, предвидением будущих событий

Трансформация памяти очень важна для преподавателей, с целью, чтобы компетенции, данные в РПД, были реализованы. Память позволяет студенту хорошо показать себя на собеседовании, вспомнив те виды информации, те проекты, которые он создавал в лаборатории в ВУЗе. В настоящее время система дуального образования не похожа на систему Завод-ВТУЗ по причине нехватки часов на практику, часов на общение с производственниками, но при высокотехнологичной развитой системы видеовизуализации, возможно увеличить объем памяти студентов, напитав их знаниями и формами решения проектов, что компенсирует существующие непродолжительные сроки практик

#### Библиографический список

1. Ханнанова Д.Х. Социальное неравенство в системе высшего образования советского и постсоветского российского общества: диссертация ... кандидата социологических наук: 22.00.04. – Казань, 2005. – 178 с. : ил. РГБ ОД.
2. Волков С.С. Интеллектуальный слой в советском обществе // Красные холмы (альманах). М., 1999. С. 259.
3. Всероссийское совещание-конференция «Стратегия и структура подготовки инженеров для наукоемких отраслей – взгляд работодателей», 24 нояб. 2004 г. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2004.
4. Доклад ректора МГТУ им. Баумана Л.А. Пучкова и проректора университета В.Л. Петрова. «О современном состоянии подготовки горных инженеров в российских вузах» // Материалы Учебно-методического объединения (УМО) по высшему горному образованию. М., январь 2005 г.
5. ГОСТ Р ИСО/ТУ 16949-2009 «Системы менеджмента качества. Особые требования по применению ИСО 9001:2008 в автомобильной промышленности и организациях, производящих соответствующие запасные части».
6. Интеграция производства в образовательные программы ВУЗов горного профиля / Власов А.А., Жуков С.В., Власова Н.А., Епифанцев К.В. // Горный

информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2011. № 2. С. 241–251.

7. «Оценка введенных в лекционный и практический курс дисциплины «Метрология, стандартизация, сертификация» инструментов качества 5S» / Епифанцев К.В., Сытько И.И. // Сборник трудов X Санкт-Петербургского конгресса «Профессиональное образование, наука и инновации в XXI веке». Санкт-Петербург: ФГБОУ «ПГУПС», ноябрь 2016. С. 188–190.

8. Блонский П.П. Современная философия. Между идеализмом и наукой. М.: «ЛИБРОКОМ», 2011.

9. Блонский П.П. Проблема реальности у Беркли. – М.: «ЛИБРОКОМ», 2015.

10. Блонский П.П. Философия Плотина. – М.: «ЛИБРОКОМ», 2016.

# ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

© Г.С. Морокина

*Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, г. Санкт-Петербург, Россия, ([galinasm404@mail.ru](mailto:galinasm404@mail.ru))*

*Рассматривается современная образовательная технология преподавания в университете с применением компьютерных технологий, онлайн преподавания. Дан общий обзор и анализ построения образовательного пространства и особенностей преподавания технических специальностей. Рассматриваются основные вопросы построения системы преподавания и управления образовательным процессом. Показана возможность организации учебного процесса в удаленном доступе внутри и между университетами.*

**Ключевые слова:** образовательное пространство, стандарты, электронные ресурсы, управление качеством, технические специальности.

## ВВЕДЕНИЕ

Формирование образовательного пространства построенного с применением современных технологий электронных ресурсов, работой в удаленном доступе через средства интернет, облачных технологи ставит первоочередной задачей гармонизацию образовательных стандартов, учебных планов специальностей, создание электронных библиотечных ресурсов, развитие межвузовских связей с университетами разных стран. Соответствие высшего образования международным стандартам является первостепенной задачей. К преимуществам применения электронных форм обучения можно отнести возможность предоставления студенту работать в индивидуальном режиме, доступность образовательных материалов размещением на сайте университета, свободу и гибкость образовательного процесса, скорость общения с большой аудиторией. Общение в электронном формате дает некоторым образом социальное равенство при общении (конечно, приоритетом будут пользоваться учащиеся с высокими практическими навыками и выраженной мотивацией). Современное поколение студентов, которых называют «цифровым поколением». Легче воспринимают информацию, подаваемую с помощью высокотехнологичных методов. Из практического опыта большинства преподавателей можно отметить, что применение новых образовательных технологий дает хороший результат в сочетании с классическими системами преподавания, и не должны заменять и вытеснять их. Поэтому наиболее перспективной является форма, которая представляет собой смешанную модель преподавания (Blended Model).

## МОБИЛЬНОСТЬ – ТРЕБОВАНИЕ ВРЕМЕНИ

Мобильность преподавателей и студентов выдвигает новые требования к образовательному процессу [4, 5]. Предполагается обмен знаниями через создание интерактивных сетей и международных научно-исследовательских проектов, в которых должны быть учтены национальные культурные ценности, а также, местные условия данного региона. Поэтому развитие системы преподавания определяется этими факторами. Кроме того, современная образовательная система в повседневном управлении должна стать гибкой и мобильной [6]. Это требует, конечно, наличия мощной системы связи [7], компьютерной грамоты и наличия высокоскоростной

техники: как у преподавателя, так и у студента. В основном эта проблема решена у студентов: как технической специальности, так и у гуманитарного направления. Выявлено, что наибольшей популярностью при обмене студентами между государствами являются гуманитарные и социальные науки, бизнес, право, строительство и, конечно, технические науки.

## ПРАКТИЧЕСКИЙ ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Северо-Западном заочном техническом университетом [8], который в 2011 г. присоединился к Санкт-Петербургскому горному университету [9, 10], применение электронных образовательных программ, систем дистанционного обучения было успешно внедрено в 2005 году для студентов, как гуманитарных специальностей, так и технических специальностей. Была показана эффективность применения электронных обучающих технологий особенно при изучении сложных технических систем, дорогостоящих измерительных устройств и систем контроля или летательных технических объектов [11–13]. На рисунке 1 представлен фрагмент разработки проекта, выполненный в интегрированной программной среде Trace mode 6 ([www.adastra.ru](http://www.adastra.ru)).

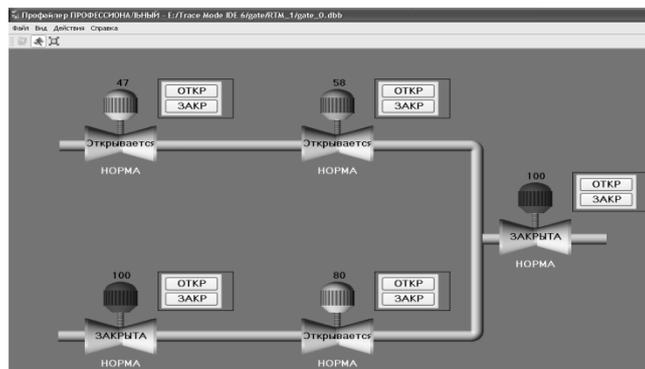


Рисунок 1 – Построение узла задвижек в интегрированной программной среде Trace Mode 6 ([www.adastra.ru](http://www.adastra.ru))

Так же при изучении особо опасных объектов, взрывчатых и радиоактивных веществ такие технологии признаны незаменимыми [14–16]. Были подготовлены лекции, практические и лабораторные работы с видеоматериалами и презентациями к дисциплинам «Основы проектирования приборов и систем» [17, 18], «Радиационная безопасность» [19, 20], «Приборы радиационного контроля», «Основы проектирования продукции» для студентов, бакалавров и магистрантов по направлению «Приборостроение», «Метрология» [21].



Рисунок 2 – Состав полного учебно-методического комплекса

Для обучения студентов применялся презентационный и лекционный материал по приборам контроля особо опасных, взрывчатых и радиоактивных объектов (<http://spmi.ru/novosti/kafedra-priborostroenia>). Для успешной работы со студентами желательно наличие полного учебно-методического комплекса (УМК), размещенного на портале университета. Полный состав УМК представлен на рисунке 2. При отсутствии УМК возможно использования образовательных ресурсов внешних источников, размещенных в открытом доступе.

## МЕЖДУНАРОДНОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО УНИВЕРСИТЕТОВ

В порядке международного обмена опытом между ВУЗами на кафедре приборостроение состоялась лекция (<http://spmi.ru/node/6361>), доктора технических наук Умбетова Умирбека, профессора Таразского инновационно-гуманитарного университета (Республика Казахстан) для студентов и аспирантов направления приборостроение [22]. Профессор У. Умбетов рассмотрел вопросы, посвященные современным методам построения сложных автоматизированных систем управления производством и технологическими процессами [23]. Важным является то, что студенты и преподаватели знакомятся с традициями другой страны, ее культурными ценностями и студенческой деятельностью. Проведение вебинаров, дистанционных конференций, онлайн-круглых столов совместно с ВУЗами другой страны позволяет расширить кругозор студентов и преподавателей [24]. Так, например, автором данной статьи было принято участие в работе онлайн круглого стола университета Республики Казахстан, посвященного 25-летию Независимости Республики Казахстан, был предоставлен доклад «О возможности применения компьютерных программ в учебном процессе в программе MOODLE». Рабочий момент конференции представлен на рисунке 3.



Рисунок 3 – Работа конференции в режиме онлайн

Работа конференции проходила в режиме онлайн. В ходе работы конференции были обсуждены актуальные проблемы преподавания современных образовательных технологий, вопросы подготовки кадров, конкурентно-способных на рынке труда. В рамках работы стола были рассмотрены перспективы дистанционного обучения в инженерном образовании, алгоритмы экологического мониторинга атмосферы и т.д. Свободно распространяемое программное обеспечение MOODLE является открытой программной средой, позволяющей управлять образовательными ресурсами, размещенными на сайте университета. Таким образом, во время дистанционной работы конференции были заложены основы творческого сотрудничества ученых из зарубежной страны и преподавателями Санкт-Петербургского университета. В результате совместной плодотворной работы были успешно прочитаны лекции, изданы учебные пособия, написаны учебные статьи и учебные пособия [23, 24]. Особенно актуальным является создание научно-технических статей, индексируемых WoS и Scopus.

## ЭЛЕКТРОННЫЕ РЕСУРСЫ В УНИВЕРСИТЕТЕ ГУАП

Наличие информационного портала на корпоративном сайте университета ГУАП (<http://new.guap.ru>) предоставляет возможность реализовать данные технологии для обмена информацией между студентами и преподавателями с учетом требований времени: четко, оперативно и эффективно. Кроме того, это дает возможность работать не только со студентами, находящимися в Санкт-Петербурге, но и в других городах, и других странах [21], а, также, с учеными других стран в режиме онлайн [25].

Многоуровневость образовательных программ позволяет эффективно повысить качество образовательного процесса. Применение в ВУЗе единого информационного портала дает возможность реализации смешанной модели преподавания, что позволяет не терять преимущества «живого» общения лектора и студентов, и актуализировать технологию экспресс-коммуникаций через интернет в виде различных типов занятий в электронном формате. Выбор электронной обучающей системы, корректировка программного средства для технических направлений в сочетании с аудиторными занятиями позволяет использовать эффективно информационный материал. Своевременное заполнение личных кабинетов, как преподавателями, так и студентами позволяет повысить эффективность образовательного процесса. Интересным направлением является использование смешанной технологии, когда живое общение в аудитории сочетается с изучением выставленных электронных ресурсов. Так называемая за рубежом технология Flipped classroom («перевернутая комната») дает дополнительные возможности: полученный материал предварительно изучается самостоятельно и при встрече в аудитории с преподавателем обсуждаются сложные ключевые или, заинтересовавшие студентов вопросы, более широко. При правильном применении новых технологий это дает возможность повысить качество образования и вовлекать заинтересовано молодежь в учебный процесс с учетом уровня подготовленности и интересов (в виде форумов, докладов, деловых игр). Необходимо подчеркнуть, что это является не только возможностью, но и ее требованием современности. Здесь важным моментом является создание доброжелательной дружественной среды, имеющей индивидуальную направленность, как для студента, так и для преподавателя.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение аудиторного обучения студентов направления бакалавриата, магистрантов с сочетанием элементов дистанционного обучения или обучения на распределенную аудиторию с помощью интернет-технологий дает дополнительные возможности международного сотрудничества, проводить занятия, развивать практические навыки, проводить совместные научные исследования при подготовке специалистов, бакалавров и магистрантов [27, 28].

В заключение необходимо выразить благодарность за многолетнее (дистанционное!) сотрудничество профессору Умбетову Умирбеку, доктору технических наук (Республика Казахстан) и его коллегам за своевременную организацию и мобильное выполнение поставленных задач: высокого качества и в дружественной обстановке.

#### Библиографический список

1. Беляева Б.И. Дистанционное обучение: сущность, специфика, принципы / Б.И. Беляева // Миссия регионального университета в формировании культурно-образовательного пространства: материалы Международной научно-практической конференции. 2011. С. 35–38.

2. Ломоносова Н.В. Анализ современных методов электронного обучения студентов вуза / Н.В. Ломоносова // Перспективы развития отечественного образования: приоритеты и решения: сборник статей восьмых Всероссийских Шамовских педагогических чтений научной школы Управления образовательными системами. 2016. С. 504–508.

3. Мотышина М.С. MOOC как новая тенденция дистанционного обучения / Мотышина М.С. // Дистанционное обучение в высшем профессиональном образовании: опыт, проблемы и перспективы развития: материалы VIII Межвузовской научно-практической конференции. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский гуманитарный университет профсоюзов, 2015. С. 12–13.

4. Беляева Б.И. Дистанционное обучение: сущность, специфика, принципы / Б.И. Беляева // Миссия регионального университета в формировании культурно-образовательного пространства: материалы Международной научно-практической конференции. 2011. С. 35–38.

5. Коломейченко А.С. Дистанционные технологии обучения – одно из направлений информатизации высшего образования / Коломейченко А.С. // Инновационные технологии в образовании. Орел: ФГОУ ВПО «Орловский государственный аграрный университет», 2008. С. 243–246.

6. Вороничева Е.Н. Дистанционное образование: общая динамика и пути развития / Е.Н. Вороничева // Инновации в образовании: материалы Международной научно-практической Интернет-конференции. 2011. С. 56–59.

7. Шахин М.Р. Особенности развития дистанционного обучения в условиях болонского процесса / М.Р. Шахин // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. Серия: Педагогика, психология. 2010. № 3 (3). С. 122–126.

8. Морокина Г.С. Применение технологии Moodle и TraceMode при обучении в Горном университете / Г.С. Морокина // Современные образовательные технологии в преподавании естественно-научных и гуманитарных дисциплин: сб. научн. тр. III Международной научно-методической конференции. Санкт-Петербург: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2016. С.298–302.

9. Морокина Г.С. Применение электронных форм обучения для студентов технических специальностей в Высшей школе / Г.С. Морокина, Д.В. Истомина, Ю.А. Тищенко // Современное образование: Содержание, технологии, качество: сб. мат. XXV международной Научно-методической конференции. Санкт-Петербург: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. Т.1. С. 315–317.

10. Морокина Г.С. Преимущества преподавания некоторых дисциплин с применением элементов дистанционного обучения для студентов технической специальности / Г.С. Морокина // Современное образование: содержание, технологии, качество: сб. XX Международной научно-методической конференции. Санкт-Петербург: Из-во «ЛЭТИ», 2015. С. 148–149.

11. Морокина Г.С. Системы автоматизированного проектирования и конструирования измерительных систем: МУЛР / Г.С. Морокина, А.И. Потапов. Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2018. – 48 с.

12. Морокина Г.С. Основы проектирования приборов и систем: УМК / Г.С. Морокина, А.И. Потапов. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский горный университет, 2017. – 148 с.

13. Потапов А.И. Метрологическое обеспечение приборов контроля летучих веществ / А.И. Потапов, Г.С. Морокина // Труды IV международной научно-практической конференции: Инновации на транспорте и в машиностроении. СПб.: РИЦ Горного университета, 2015. Т.4. С.119–122.

14. Морокина Г.С. Методы и средства досмотрового рентгеновского контроля: УМК / Г.С. Морокина, А.И. Потапов. – Санкт-Петербург: Изд-во НСМУ «Горный», 2014. – 134 с.

15. Морокина Г.С. Методы и средства досмотрового рентгеновского контроля: учебн. пособ. / Г.С. Морокина. – Санкт-Петербург: Изд-во СЗТУ, 2009. – 233 с.

16. Морокина Г.С. Методы и приборы таможенного контроля делящихся и радиоактивных материалов: УМК / Г.С. Морокина. – Санкт-Петербург: Изд-во СЗТУ, 2008. – 320 с.

17. Морокина Г.С. Проектирование системы дистанционного досмотрового контроля с применением источников гамма-излучения / Г.С. Морокина // Записки Горного института: сб. научн. тр. Санкт-Петербург: РИЦ Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2014. Т.209. С.124–127.

18. Морокина Г.С. Влияние рассеянного излучения на дозу при гамма-контроле в машиностроении / Г.С. Морокина // «Машиностроение: сетевой электронный научный журнал». 2015. Т.3, №2. С.65–68. URL: <http://indust-engineering.ru/authors-rus.html> (дата обращения: 01.02.2016).

19. Морокина Г.С. Радиационная безопасность в промышленности: учеб. пособ. для вузов / Г.С. Морокина, У.У. Умбетов., А.И. Потапов. – Тараз: Из-во «Формат-Принт» ТИГУ РК, 2017. – 232 с.

20. Потапов А.И. Радиационная безопасность: УМК / А.И. Потапов, Г.С. Морокина. – Санкт-Петербург: Изд-во НСМУ «Горный», 2013. – 134 с.

21. Морокина Г.С. Опыт применения онлайн-преподавания автоматизированных систем для технических специальностей в современной высшей школе / Г.С. Морокина, У.У. Умбетов, Е.А. Анищенко, Е.К. Майлыбаев // Современное образование: Содержание, технологии, качество: сб. мат. XXV международной Научно-методической конференции. Санкт-Петербург: СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2019. Т.1. С. 204–205.

22. Потапов А.И. О возможности применения компьютерных программ в учебном процессе в программе Moodle / А.И. Потапов, У.У. Умбетов, Г.С. Морокина //

Природопользование и проблемы антропосферы: Вестник ТарГУ. Тараз РК: Таразский инновационно-гуманитарный университет, 2015. №4(20). С. 65–71.

23. Умбетов У.У. Технология применения дистанционного обучения в техническом университете / У.У. Умбетов, Г.С. Морокина // Природопользование и проблемы антропосферы: Вестник ТарГУ – Тараз РК: Таразский инновационно-гуманитарный университет, 2015. №2(20). С.19–22.

24. Морокина Г.С. Основы проектирования приборов и информационно-измерительных систем / Г.С. Морокина, У.У. Умбетов. – Тараз: Из-во «Формат-Принт» ТИГУ РК, 2015. – 168 с.

25. Умбетов У.У. Инновационные технологии построения управляющих автоматизированных систем для технологических процессов / У.У. Умбетов, Г.С. Морокина, Ю.А. Тищенко // Моделирование и ситуационное управление качеством сложных систем. Санкт-Петербург: РИЦ ГУАП, 2019. С.218–222.

26. Платонова Э.В. О возможностях дистанционного обучения в среде ADOBE и MOODLE студентов и слушателей факультета повышения квалификации / Э.В. Платонова, Г.С. Морокина // Высокие интеллектуальные технологии и инновации в национальных исследовательских университетах: материалы Международной научно-методической конференции. Санкт-Петербург: Из-во Политехн. ун-та, 2013. Т.3. С.138–139.

27. Пудовкин О.П. Преподавание CAD/CAM с помощью ADOBE и MOODLE для студентов и слушателей ФПК при дистанционном обучении / Пудовкин О.П. // Современное образование: содержание, технологии, качество: сб. материалов XIX Международной научно-методической конференции. Санкт-Петербург: Издательство ЛЭТИ, 2013. Т.1. С.229–230.

28. Петрова Е.Н. Опыт применения Trace mode 6/06 для дистанционного обучения студентов и слушателей ФПК приборостроительной специальности / Е.Н. Петрова, З.М. Хасаев, Г.С. Морокина // Современное образование: содержание, технологии, качество: сб. XX Международной научно-методической конференции. Санкт-Петербург: Из-во «ЛЭТИ», 2014. Т.1. С. 193–194.

# ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ: ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСНОГО АНАЛИЗА ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР

© В.А. Быков<sup>1,2</sup>, В.В. Поляков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Группа компаний NT-MDT-SpectralInstruments, г. Москва, Россия, ([www.ntmdt-si.com](http://www.ntmdt-si.com), [spm@ntmdt-si.ru](mailto:spm@ntmdt-si.ru)),

<sup>2</sup>Московский Физико-технический институт, г. Москва, Россия, ([vbykov@ntmdt-si.ru](mailto:vbykov@ntmdt-si.ru))

*Рассматривается общее состояние и новые возможности сканирующей зондовой микроскопии, в том числе, в комбинации со спектроскопией поверхностных структур высокого пространственного разрешения. Рассматриваются возможности интеграции методов искусственного интеллекта (опция ScanTronic) в программное обеспечение сканирующих зондовых микроскопов.*

**Ключевые слова:** зондовая микроскопия, Рамановская, инфракрасная, терагерцовая спектроскопия.

К настоящему времени сканирующая зондовая микроскопия вошла в состав классических методов исследования наноструктур и широко используется для качественной оценки физико-химических свойств и геометрических параметров поверхностей.

Кроме топографии высокого пространственного разрешения, сканирующие зондовые микроскопы позволяют измерять целый ряд физических свойств поверхностных структур:

- распределение сил трения между зондом и поверхностью в процессе сканирования;
- распределение поверхностного электрического потенциала (Кельвин-мода);
- распределение поверхностной проводимости;
- распределение электрической емкости системы зонд-поверхность  $C(x,y)$ , а также  $dC/dz$ ,  $dC/dV$ ;
- распределение магнитных сил в системе зонд с заданной намагниченностью – поверхность;
- распределение пьезоэлектрических свойств;
- распределение теплопроводности;
- распределение механических свойств (модуля Юнга, твердости);
- распределение адгезионных свойств;
- Исследовать электрические свойства поверхностей, плотность поверхностных состояний;
- Изучать с разрешением, значительно превышающим дифракционный предел оптические свойства поверхностей;
- Проводить исследования в режимах Рамановской, инфракрасной, терагерцовой спектроскопии поверхностей с пространственным разрешением до 10 нм;
- Производить модификацию поверхности, замещать химические функциональные группы в режимах СЗМ литографии.

Перечисленные возможности реализованы в приборах группы компаний NT-MDT Спектрум Инструментс.

Приборный ряд NT-MDT СИ включает в себя комбинированные системы, позволяющие одновременно работать в режимах атомно-силовой микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния (Рамановскую), люминесцентной спектроскопии, безапертурной ближнепольной микроскопии с возможностью

визуализации распределение модулированного вибрирующим зондом рассеянного излучения в видимом, ИК и терагерцовом диапазонах длин волн с разрешением до 10 нм.

В результате интенсивного развития микроэлектроники появились новые, мощные микропроцессоры, программируемые логические интегральные схемы, появляются схемы адаптивной логики, позволяющие создавать приборы с элементами искусственного интеллекта, что при разработке необходимых алгоритмов и программного обеспечения существенно снижает требования к уровню пользователя приборов. Уже в настоящее время в функциях приборов введена возможность быстрого, автоматического подбора параметров сканирования, что делает приборы доступными для материаловедов, технологов и, даже, школьников.

# ОБНАРУЖЕНИЕ И ЛОКАЛИЗАЦИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ПОРТАТИВНОЙ ГАММА-КАМЕРЫ КОМПАНИИ 3DPLUS

© В.В. Кубарев

ООО «СД Солюшнс», г. Санкт-Петербург, Россия

*В работе представлено описание устройства, позволяющего анализировать спектр излучения, определять состав, тип и интенсивность источников гамма-излучения. Приведены принцип работы, способы визуализации источников гамма-излучения, рассмотрено устройство прибора, его технические параметры, приведены примеры полученных гамма-изображений.*

*Ключевые слова:* гамма-камера, гамма-излучение.

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более актуальным становится вопрос о выводе из эксплуатации объектов ядерной энергетики – промышленных и исследовательских атомных реакторов, объектов ядерного наследия, установок атомного ледокольного и подводного флота. Кроме этого, большего внимания требует круг вопросов, связанных с транспортировкой и хранением (временным и постоянным) ОЯТ и РАО. Работы по дезактивации требуют применения приборов экспресс-определения текущего распределения радиационного загрязнения. Для этих целей наилучшим образом по оперативности работы и полноте получаемой информации подходит класс приборов, называемых гамма-визорами или гамма-камерами.

Ниже описан такой портативный прибор, позволяющий анализировать спектр излучения, определять состав, тип и интенсивность источников гамма-излучения. Описаны принципы работы, способы визуализации источников гамма-излучения, рассмотрено устройство прибора, его технические параметры, приведены примеры полученных гамма-изображений.

## 1. Описание прибора

### 1.1. Технические особенности гамма-камеры

Система визуализации источников гамма-излучения, разработанная компанией 3D PLUS в сотрудничестве с Комиссариатом по атомной и альтернативным видам энергии Франции (CEA), представляет собой программно-аппаратный комплекс, состоящий из гамма-камеры и программного обеспечения.

Общий вид гамма-камеры и габаритные размеры представлены на рисунке 1. Технические характеристики прибора приведены в таблице 1. Функциональная блок-схема устройства представлена на рисунке 2.

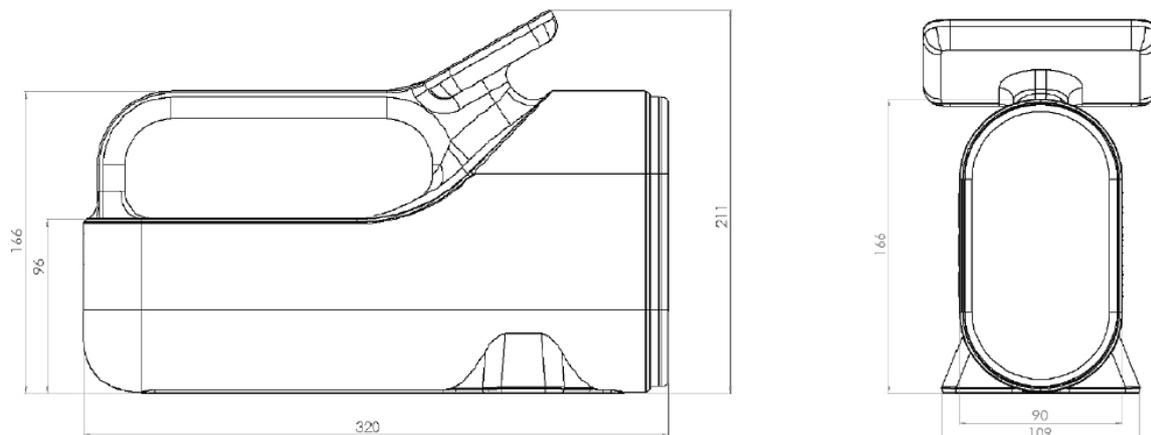


Рисунок 1– Габаритные размеры гамма-камеры

Таблица 1 – Технические характеристики гамма-камеры

Энергетический диапазон	2 кэВ – 2 МэВ
Энергетическая разрешающая способность	- при энергии гамма-квантов 59 кэВ: 900 эВ - при энергии гамма-квантов 662 кэВ: 6,7 кэВ
Поле зрения	- при энергии гамма-квантов менее 300 кэВ: 45° - при энергии гамма-квантов более 300 кэВ: 180°
Пространственная разрешающая способность	- при энергии гамма-квантов менее 300 кэВ: 1° - при энергии гамма-квантов более 300 кэВ: 15°
Скорость счета гамма-квантов	50 кГц
Идентифицируемые радионуклиды	- йод-131 - цезий-137 - кобальт-60 - уран - плутоний - америций - и др.
Потребляемая мощность	не более 7 Вт
Время автономной работы	не менее 4 часов
Габаритные размеры	320x128x211 мм
Вес	не более 3 кг

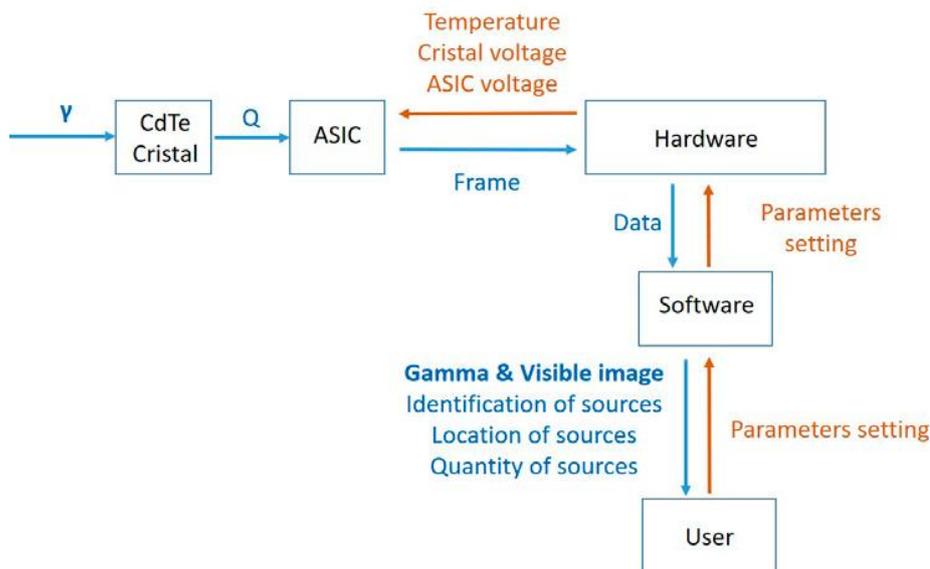


Рисунок 2 – Функциональная блок-схема гамма-камеры

### 1.2. Устройство и общий принцип работы прибора

Приемная часть устройства выполнена по традиционной схеме гамма-камеры с пинхольным коллиматором – излучение от источника(ов) гамма-излучения проходит через входной коллиматор в передней части прибора, далее через пинхольную маску, и попадает на полупроводниковый датчик, состоящий из 256 чувствительных элементов. Физические размеры каждого элемента составляют 1,4x1,4 мм.

В качестве чувствительного элемента прибора применен матричный полупроводниковый датчик на основе кристаллов теллурида кадмия (CdTe). Датчик преобразует гамма-кванты в электрический сигнал, который поступает на вход микросхемы обработки. Данная специализированная микросхема (ASIC), предназначенная для формирования и предварительной обработки сигналов от полупроводникового датчика, находится в непосредственной близости от датчика; датчик и микросхема обработки конструктивно выполнены в едином корпусе по технологии микросборки, и установлены совместно с модулем на основе элемента Пельтье, который, независимо от внешних условий, поддерживает температуру датчика на уровне 0 °С. Для минимизации теплообмена с окружающей средой, сборка датчика и микросхемы ASIC помещена в вакуумный отсек, отделенный от внешней оболочки прибора.

Микросхема ASIC формирует гамма-кадр в виде цветowych пятен, указывающих на физическое расположение источников гамма-излучения, данная информация поступает на блок обработки, в котором совмещается гамма-изображение и оптическое. Данное совмещенное изображение выводится на экран устройства. Общий вид получаемого изображения приведен на рисунке 3. Кроме того, ПО прибора позволяет обработать получаемую информацию для получения спектра распределения энергий излучений. На основе спектра по характерным пикам определяется радионуклидный состав излучения. В настоящее время проведены первые испытания прибора, которые подтвердили возможности гамма-камеры определять набор изотопов, перечисленных в таблице 1. Количество возможных для определения нуклидов определяется встроенным ПО, точнее – библиотекой изотопов. Технические ограничения для расширения списка определяемых изотопов отсутствуют.

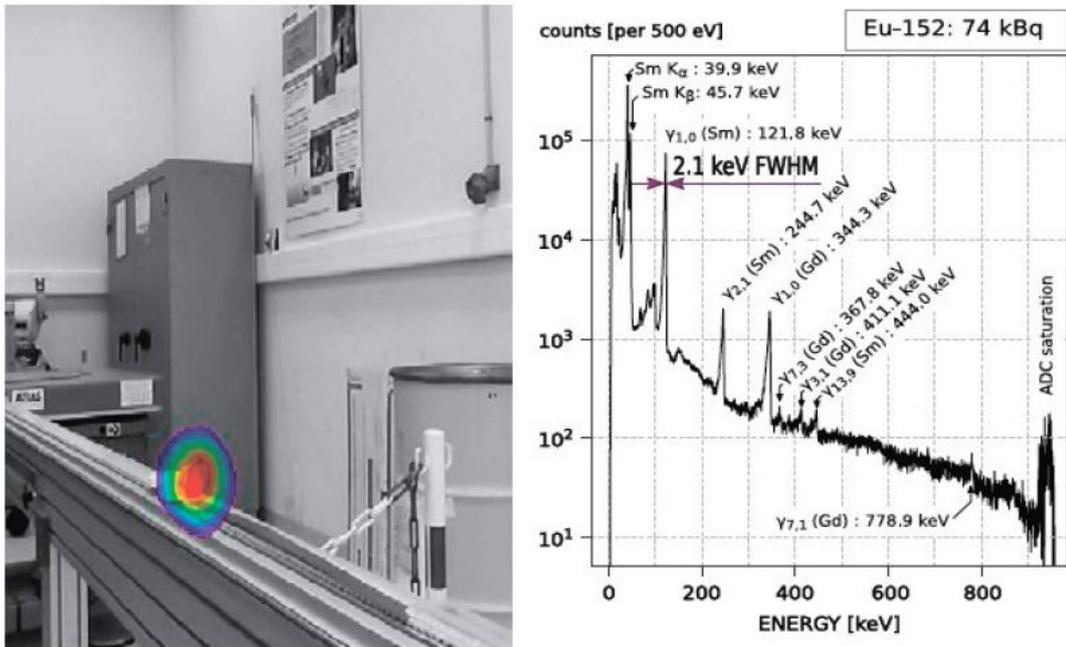


Рисунок 3 – Пример получаемого гамма-изображения и спектра распределения энергий излучения

### 1.3. Функции и возможности гамма-камеры

В настоящее время рассматривается возможность 4 вариантов исполнения прибора, с различными комбинациями функций. В таблице 2 приведена информация по планируемым вариантам исполнения и функционалу изделий.

Таблица 2 – Варианты исполнения гамма-камеры

WIX201	WIX301	WIX202	WIX302
Локализация источника	Локализация источника	Локализация источника	Локализация источника
Измерение интенсивности излучения	Измерение интенсивности излучения	Измерение интенсивности излучения	Измерение интенсивности излучения
Подключение и управление с компьютера	Подключение и управление с компьютера	Подключение и управление с компьютера + управление с тач-скрина	Подключение и управление с компьютера + управление с тач-скрина
-	Определение расстояния до источника	-	Определение расстояния до источника

В любом варианте исполнения гамма-камера позволит определить местоположение источника(ов) гамма-излучения и измерить интенсивность их

излучения. Дополнительно будут доступны функции определения расстояния до источника гамма-излучения и управления прибором с тач-скрина.

В целом конструкция представленного прибора универсальна; изделие, в различных модификациях, может применяться, как в носимых приборах, так и в стационарно установленных, а кроме того, в качестве полезной нагрузки на роботах/БПЛА/подводных аппаратах – в тех случаях, когда присутствие оператора вблизи прибора представляет опасность либо невозможно технически.

В зависимости от стоящих перед пользователем задач, функционал изделия, помимо предполагаемых стандартных вариантов исполнения может быть дополнительно изменен по запросу при наличии технической возможности. Кроме этого, возможно изменение и технических характеристик прибора – увеличение автономного времени работы, климатическое исполнение вплоть до IP69K, функция сохранения гамма-изображений с привязкой к геолокации, составление панорамных гамма-изображений и пр.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная гамма-камера обладает полным набором функциональных возможностей для локализации, идентификации и измерения параметров источников гамма-излучения. Прибор обладает широким энергетическим диапазоном и высокой разрешающей способностью. Имеется возможность, как автономной работы, так и удаленной для сокращения дозовой нагрузки на персонал при выполнении радиационно-опасных работ.

# РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ МИКРОПОЛОСКОВОГО ПОЛОСНО-ПРОПУСКАЮЩЕГО ФИЛЬТРА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

© В.С. Зверева

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия*

*В работе представлены результаты моделирования СВЧ микрополоскового полосно-пропускающего фильтра (ППФ) на основе тонких сегнетоэлектрических пленок  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  (BST) с использованием программного обеспечения AWR Design Environment «Microwaveoffice». Для данного ППФ выполнен сравнительный анализ полученных характеристик с аналогами и проведена оценка конкурентоспособности моделируемого фильтра.*

**Ключевые слова:** СВЧ электроника, полосно-пропускающий фильтр, сегнетоэлектрики, тонкие пленки, микрополосковая линия, моделирование, Microwaveoffice.

Частотно-селективные и электрически управляемые устройства СВЧ являются важнейшими элементами современных радиотехнических систем. Среди большого разнообразия таких устройств наиболее востребованными являются полосно-пропускающие фильтры (ППФ) [1]. Широкое распространение наземных и спутниковых систем связи, работающих в СВЧ диапазоне, привело к повышению требований к характеристикам всех компонентов радиосистем, в том числе, и к полосовым фильтрам. Основными требованиями являются малые габариты и вес, низкие потери в полосе и высокая избирательность.

Уменьшение габаритов фильтра возможно при использовании планарной технологии. Наибольшее распространение в области СВЧ применений среди планарных линий получила микрополосковая (МПЛ) линия передачи [2]. Она проста в изготовлении, обладает малыми габаритами, имеет высокую надежность и сравнительно малые потери. Типичной проблемой при проектировании полосовых фильтров является совмещение широкой полосы пропускания с качественными техническими характеристиками. Возможным решением данной проблемы является применение новых функциональных материалов. Многие современные публикации утверждают, что перспективным материалом в СВЧ электронике являются сегнетоэлектрики, в частности перовскитные сегнетоэлектрики, состоящие из сегнетоэлектрических слоев барий-стронциевого титаната различного катионного состава [3].

С целью оценки возможности получения конкурентоспособного решения микрополоскового ППФ на основе сегнетоэлектрических композитов было проведено схематическое моделирование данного фильтра. Задача моделирования – достижение приемлемых технических характеристик фильтра с учетом противоречивых требований минимизации искажений в рабочей полосе частот при ее максимальном расширении [4]. Моделирование проводилось с учетом следующих требований:

- полоса пропускания: 9–12 ГГц;
- материал подложки: сапфир, с нанесенной на него тонкой пленкой BST;

Среди большого разнообразия предложенных на сегодняшний день топологий полосовых фильтров, для моделирования была выбрана встречно-штыревая конструкция, что обусловлено возможностью значительного уменьшения размеров структуры за счет применения четвертьволновых резонаторов. Кроме того, такая конструкция обладает большим подавлением в низкочастотной полосе заграждения, а, так как индуктивное и емкостное взаимодействия в этой структуре имеют одинаковый

знак, то на ней можно получить требуемую полосу пропускания в диапазоне до 50 % [5].

Фильтр является реактивной схемой, пропускающей частоты желаемой полосы и при этом почти полностью задерживающей частоты всех других полос [6]. У идеального фильтра должны отсутствовать вносимые потери в полосе пропускания, ослабление в полосе заграждения должно быть бесконечным, а ФЧХ в полосе пропускания должна быть линейной. Так как характеристики идеального фильтра получить невозможно, цель разработки фильтра сводится к максимальному приближению к ним с приемлемым допуском. При разработке и моделировании фильтров приходится идти на компромиссы в отношении среза и завала (крутизны) характеристик.

В связи с этим, исходя из требуемых характеристик фильтра, при проектировании был выбран метод НЧ прототипов, т. к. он является оптимальным при разработке фильтров на основе структур с распределенными параметрами. В качестве фильтра прототипа выбрана аппроксимация Чебышева, что обусловлено наиболее приближенными к реальным характеристикам ППФ, а именно, малыми флуктуациями потерь в полосе пропускания такого фильтра и наличием резкого спада амплитуды на границах полосы пропускания [4].

Оптимизируемыми характеристиками схемной модели являются габаритные размеры элементов фильтра. Для оптимизации используется блок настройки Tuner, в котором нужно округлить значения до десятых, и если полученные характеристики фильтра не соответствуют заданным, то нужно, изменяя значения в этом окне, добиться необходимого результата. При этом необходимо задать шаг для всех параметров 0,1 мм, что соответствует округлению с учетом типовых технологических допусков.

В результате оптимизации данных моделируемого фильтра получается график АЧХ (рисунок 1).

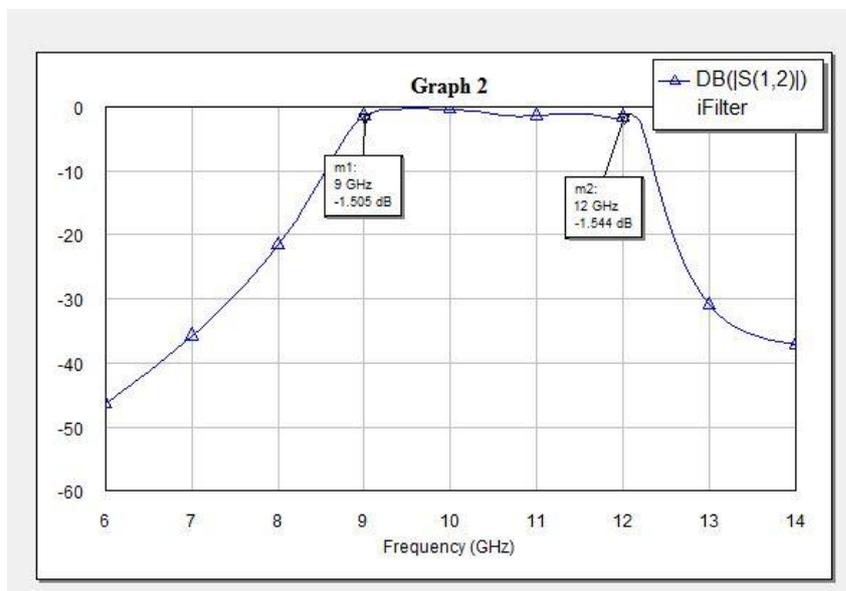


Рисунок 1 – АЧХ моделируемого фильтра

На рисунке 2 представлены зависимости коэффициента передачи и отражения от частоты схемы, полученной в результате схемотехнического моделирования.

Верхняя частота полосы пропускания 12 ГГц, неравномерность в полосе пропускания не превышает 1,158 дБ, а на центральной частоте – 10,5 ГГц составляет 0,35 дБ.

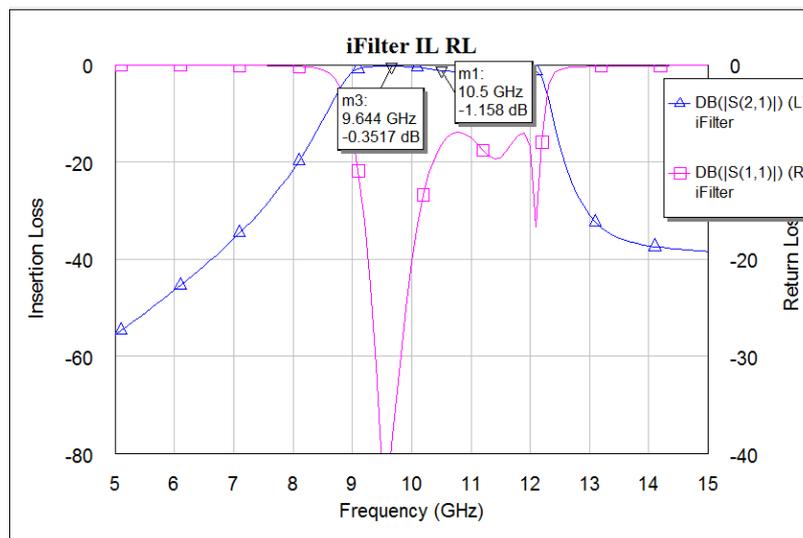


Рисунок 2 – Зависимости коэффициентов передачи и отражения от частоты, полученные по результатам схемотехнического моделирования

Размер топологии полученного ППФ составляет  $3,2 \times 8,1$  мм (рисунок 3), что полностью удовлетворяет требованиям миниатюризации современных систем радиосвязи.

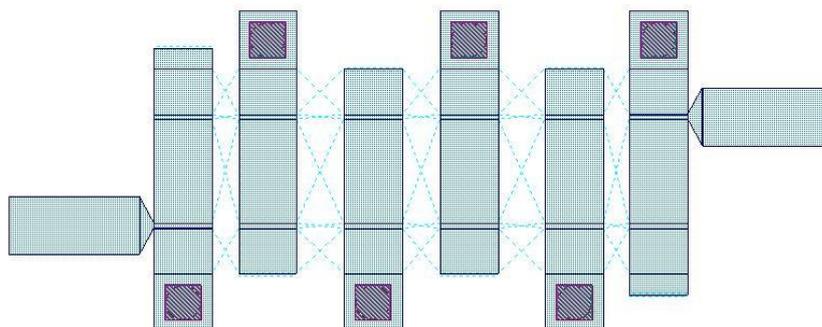


Рисунок 3 – Топология моделируемого ППФ

Для сравнения моделируемого фильтра с его аналогами, выпускаемыми на рынке на сегодняшний день, в таблице 1 представлены характеристики ППФ.

Таблица 1 – Характеристики ППФ

Название компании	Центральная частота $f_0$ , ГГц	Ширина полосы пропускания $\Delta f$ , ГГц	Затухание на центральной частоте $L_0$ , дБ	Геометрические размеры, мм
Моделируемый ППФ	10,5	3	1,1	$3,2 \times 8,1$
ППФ «Микран»	10	4	1,5	$3,5 \times 25$

НПФ «Микран»	11,7	2	1,5	5,5×18
НИУ «МЭИ»	10	3	1	3×15
Магнетон	9	1	менее 3	6×17

По результатам моделирования можно сделать вывод о конкурентоспособности разрабатываемого фильтра, т. к. исходя из данных таблицы 1, очевидно, что по своим параметрам он не только не уступает аналогам, но и по габаритным показателям, учитывая современные требования к миниатюризации элементов, превосходит своих конкурентов.

Достигнутые результаты подтверждают возможность создания на базе тонкопленочных сегнетоэлектрических композитов конкурентоспособных фильтров СВЧ. При этом предпочтительным является вариант реализации фильтра на микрополосковых линиях по встречно-штыревой конструкции, что позволит получить требуемую полосу пропускания в диапазоне до 50 %, а также обеспечить большое подавление в низкочастотной полосе заграждения, что удовлетворяет современным требованиям к элементам и устройствам РЛС.

#### Библиографический список

1. Зверева В.С., Будаев А.В. Обзор технических характеристик СВЧ фильтров на отечественном и мировом рынке // Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях: сб. докладов участников VIII всеросс. науч. конф. Курск: КГУ, 2018. С. 40–44.

2. Зверева В.С., Будаев А.В. Элементы активных фазированных антенных решеток // Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях: сб. докладов участников VII Всеросс. науч. конф. Курск: КГУ, 2017. С. 31–34.

3. Будаев А.В., Зверева В.С., Емельянов Н.А., Яковлев О.В., Комаров Д.Р. Моделирование управляемого СВЧ фазовращателя на базе тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов // Антенны и распространение радиоволн: сб. докладов участников Всеросс. конференции. СПб.: ГЭТУ «ЛЭТИ», 2018. С. 45–48.

4. Будаев А.В., Яковлев О.В. Фазовращатели на основе наноструктурированных сегнетоэлектрических плёнок // Образовательный, научный и инновационный процессы в нанотехнологиях: сб. докладов участников VI Всеросс. науч. конф. Курск, 2016. С. 28–33.

5. Иванов А.А. Нанокompозитные сегнетоэлектрические пленки в устройствах СВЧ // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 17, вып. 6. С. 20–24.

6. Мироненко И.Г., Иванов А.А. Дисперсионные характеристики щелевых и копланарных линий на основе структуры «сегнетоэлектрическая пленка – диэлектрическая подложка» // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27, вып.13. С. 22–26.

## ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМРИСТОРОВ В СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ

© С.Н. Беленьков, А.В. Будаев, Л.В. Лазутина, Н.А. Емельянов

Курский государственный университет, г. Курск, Россия

Описан принцип действия и конструкции одного из базовых элементов современной электроники – мемристора. Рассмотрены перспективные области применения данного схемотехнического элемента.

**Ключевые слова:** мемристор, энергонезависимая память, нейропроцессор.

В результате применения теории симметрии для анализа теории электросхем Леоном Чуа в 1971 году было предсказано существование ещё одного пассивного компонента, наряду с катушкой индуктивности, конденсатором и резистором [Chua Leon 1971]. Четыре базовые величины, характеризующие состояние электрической схемы (заряд, ток, напряжение, магнитный поток) связаны известными соотношениями (рисунок 1).

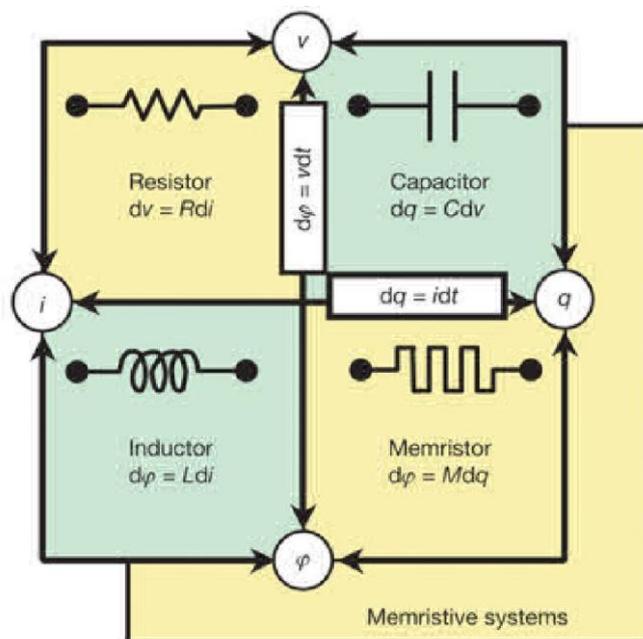


Рисунок 1 – Основные базовые элементы электрических цепей [Chua Leon,1971]

В то же время соотношение между зарядом и магнитным потоком выяснено не было. Чуа предположил, что описанный элемент должен функционировать подобно резистору, сопротивление которого зависит от прошедшего через него заряда.

На практике подобный элемент был реализован группой Стенли Уильямса (Hewlett-Packard) в 2008 году. Он представлял собой тонкую (30–50 нм) двуслойную пленку  $TiO_2/TiO_{2-x}$ , расположенную между платиновыми электродами. В отличие от предложенной ранее теоретической модели, данный прототип не накапливал заряд и не поддерживал магнитный поток. Тем не менее, указанный элемент получил название мемристора, причем данная точка зрения получила поддержку и со стороны Чуа. Таким образом, основной особенностью мемристора, как пассивного элемента электрической цепи является то, что сопротивление зависит от интеграла тока пройденного за время работы. Такой элемент может быть описан как двухполюсник с нелинейной вольт-

амперной характеристикой, имеющий гистерезис (рисунок 2). Но главной особенностью является то, что данный элемент при отключении питания может «запоминать» последнее значение сопротивления, расчётное время хранения данных такой памяти превышает 10 лет [Н. Елисеев, 2010].

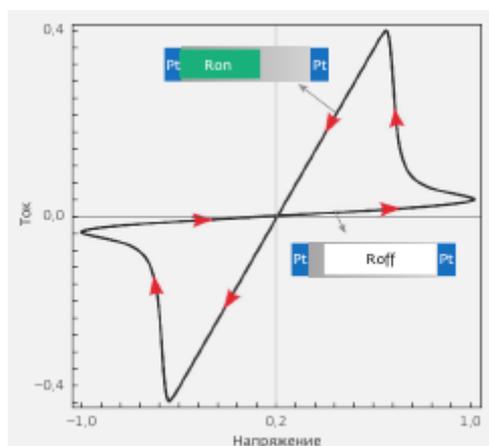


Рисунок 2 – Вольт-амперная характеристика мемристора [А. Гудков, 2014]

Используя данную особенность мемристоров, компании 4DS Memory Limited и Crossbar занялись разработкой новой энергонезависимой резистивной памяти ReRAM [Н. Елисеев, 2010]. Новая технология показала убедительные результаты по энергопотреблению, скоростям чтения и записи, надёжности и долговечности, что в будущем позволит заменить используемую сейчас статическую и динамическую память. Компания Crossbar продемонстрировала работоспособные прототипы RRAM в 2013 и в 2014 годах. Согласно испытаниям, массив памяти RRAM Crossbar в 20 раз быстрее NAND, в 20 раз экономичнее её по питанию и выдерживает в 10 раз больше циклов перезаписи. Единственное в чём RRAM может уступать NAND – это плотность записи. Опытные микросхемы RRAM Crossbar были ёмкостью до 4 Мбит. В ближайшие годы ожидается коммерциализация данного проекта.

Другое перспективное направление применения мемристоров – это создание нейропроцессоров, нейросетей. В рамках программы «Системы нейроморфной адаптивной пластической масштабируемой электроники» (SyNAPSE) исследовательские лаборатории проводят революционные разработки, которые откроют новую эру когнитивных компьютеров [А. Гудков, 2014]. В данной программе участвуют такие компании как: IBM, Hewlett Packard и HRL Labs. Программа SyNAPSE вдохнула новую жизнь в разработку искусственных нейронных сетей. Особенно интересных результатов сегодня добились HRL Laboratories LLC и Center for Neural and Emergent Systems, использовавшие мемристоры в качестве искусственных синапсов [R. Colin Johnson, 2013].

Группой ученых из МФТИ созданы прототипы наноразмерных «электронных синапсов» на основе сверхтонких пленок оксида гафния ( $\text{HfO}_2$ ). Эти устройства могут быть использованы в принципиально новых вычислительных системах. При этом, созданные наноразмерные устройства проявляют свойства аналогичные биологическим синапсам. С помощью разработанной технологии мемристоры были объединены в матрицы, что в перспективе позволит создать компьютеры, работающие на принципах биологических нейронных сетей. [Y. Matveyev, R. Kirtaev, A. Fetisova, S. Zakharchenko, D. Negrov, A. Zenkevich, 2016]

Следует заключить, что перспективы применения мемристоров обширны – от появления устройств памяти нового поколения, сочетающих высокое быстродействие с

энергонезависимостью до перехода к принципиально иным типам компьютеров, по принципам действия более напоминающим биологические системы. Проблемой на пути их широкого применения является как сравнительно высокая стоимость изготовления, связанная с применением высокочистых дорогостоящих материалов, а также технологий их обработки. Таким образом, актуальной задачей современной электроники является разработка новых конструкций элементов с мемристивными свойствами.

#### Библиографический список

1. Chua Leon Memristor – The Missing Circuit Element // IEEE Transactions on Circuit Theory. 1971. P. 507–519.
2. Елисеев Н. Мемристоры и кроссбары. Нанотехнологии для процессоров // Электроника НТБ. 2010. Вып. 8.
3. Гудков А., Гогин А., Кик М., Козлов А., Самусь А. Мемристоры – новый тип элементов резистивной памяти для наноэлектроники // Перспективная элементная база наноэлектроники. 2014. Вып. 137.
4. Елисеев Н., Мемристоры и кроссбары: нанотехнологии для процессоров // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2010. №8. С.84–89.
5. Colin Johnson R. Memristors mimic human brain // EE Times, 15.01.2013.
6. Matveyev Y., Kirtaev R., Fetisova A., Zakharchenko S., Negrov D., Zenkevich A. Crossbar Nanoscale HfO<sub>2</sub>-Based Electronic Synapses // Nanoscale Research Letters, 2016.

# ЦИФРОВОЙ АНАЛИЗАТОР ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

© И.С. Мишута

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия*

*В работе представлены результаты разработки цифрового анализатора теплофизических свойств жидкостей на базе метода периодического нагрева.*

**Ключевые слова:** *теплофизические свойства, метод периодического нагрева*

Измерение теплофизических свойств (ТФС) жидкостей является необходимым условием успешного функционирования химического предприятия. Перспективным направлением в области измерения ТФС является использование методов периодического нагрева.

В основу принципа действия разработанного прибора положен метод периодического нагрева, основанный на создании гармонических колебаний температуры в исследуемом образце. Важным преимуществом гармонических тепловых воздействий является возможность изменять в широком диапазоне частоту колебаний, что существенно расширяет способы выбора оптимальных режимных параметров эксперимента, а также позволяет снизить возмущающее влияние теплообмена боковых поверхностей образца с окружающей средой.

Температурные волны – периодические изменения распределения температуры в среде, связанные с периодическими колебаниями плотности тепловых потоков, поступающих в среду [1].

Температурные волны возникают там, где присутствуют периодические источники тепла. Они несут в себе информацию о свойствах среды (объемная теплоёмкость, теплопроводность, тепловая активность) и характере порождающих их процессов и явлений (трущиеся детали в технике, колебательные процессы в плазме, в атмосфере, в земных недрах и т.д.).

Температурные волны характеризуются некоторыми особенностями, отличающими их от волн другой природы: электромагнитных, акустических. Температурные волны испытывают сильное затухание при распространении, для них характерна значительная дисперсия – зависимость скорости распространения от частоты температурных волн. Чем больше частота колебаний (меньше длина волны), тем быстрее температурные волны распространяются и затухают на меньших расстояниях. Температурная волна не переносит энергии. Среднее за период значение энергии, проходящей через неподвижную поверхность равно нулю.

Наряду с акустическими и электромагнитными волнами температурные волны можно использовать для зондирования тепловых свойств вещества и исследования широкого класса явлений, связанных выделением или поглощением тепла. Температурные волны лежат в основе так называемого метода периодического нагрева. Метод применяется для определения теплопроводности, объемной теплоёмкости и других тепловых характеристик материалов. Возможности метода особенно проявляются при изучении свойств образцов малых размеров, например, тонких плёнок толщиной сотни ангстрем. На основе метода созданы сканирующие тепловые микроскопы [2].

Регистрация нелинейных эффектов, т.е. дополнительных гармоник в спектре колебаний температуры вблизи температур критических явлений и фазовых переходов основана тепловая спектроскопия. Это даёт возможность определения

температурных коэффициентов тепловых параметров веществ: теплоёмкости, теплопроводности.

В зависимости от свойств исследуемых материалов и конкретной задачи в экспериментальных исследованиях используются температурные волны широкого диапазона амплитуд и частот (от сотых долей герца до единиц килогерц). Для формирования температурных волн применяются методы нагрева: проводниками с током, радиационный и излучением лазера. Для регистрации волн используются термопарные и фотометрические датчики [3].

Для исследования теплофизических свойств жидкостей будет задействована следующая установка, структурная схема которой изображена на рисунках 1, 2.

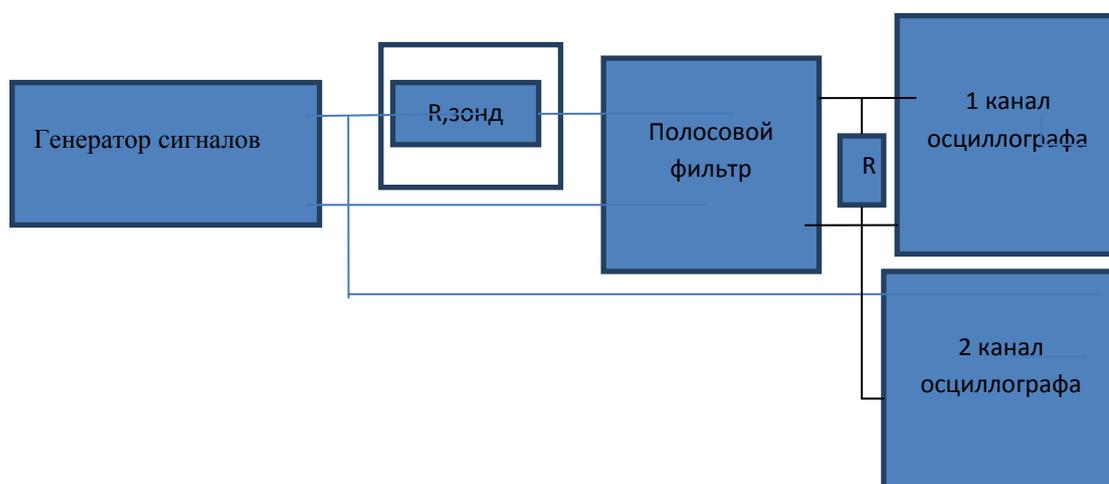


Рисунок 1 – Структурная схема установки измерения объемной теплоёмкости для жидкостей

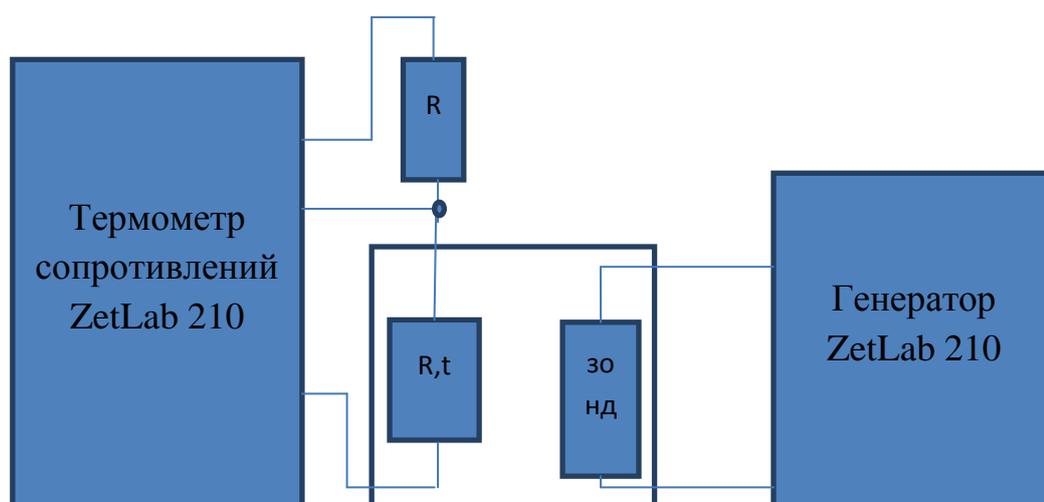


Рисунок 2 – Структурная схема измерения объемной теплоёмкости жидкостей

Генератор и приёмник выполнен в одном корпусе, для моделирования использовали готовый модуль zetlab 210 (рисунок 3).



Рисунок 3 – Модуль zetlab 210

Полосовой фильтр смоделировали и проверили его работоспособность в программе multisim (рисунок 6,7)

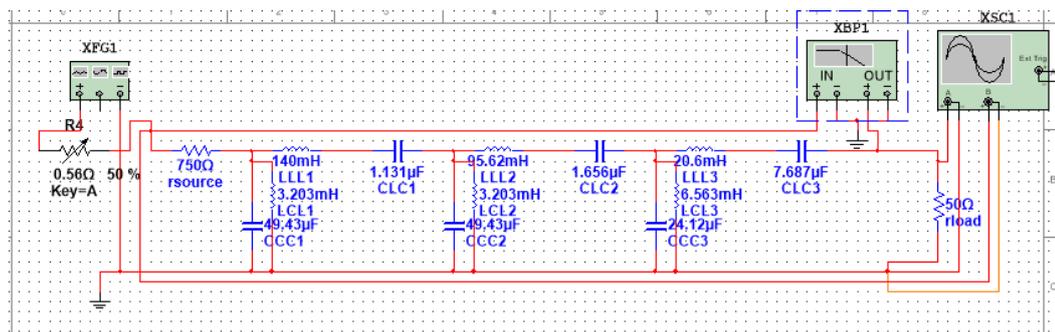


Рисунок 4 – Принципиальная электрическая схема полосового фильтра

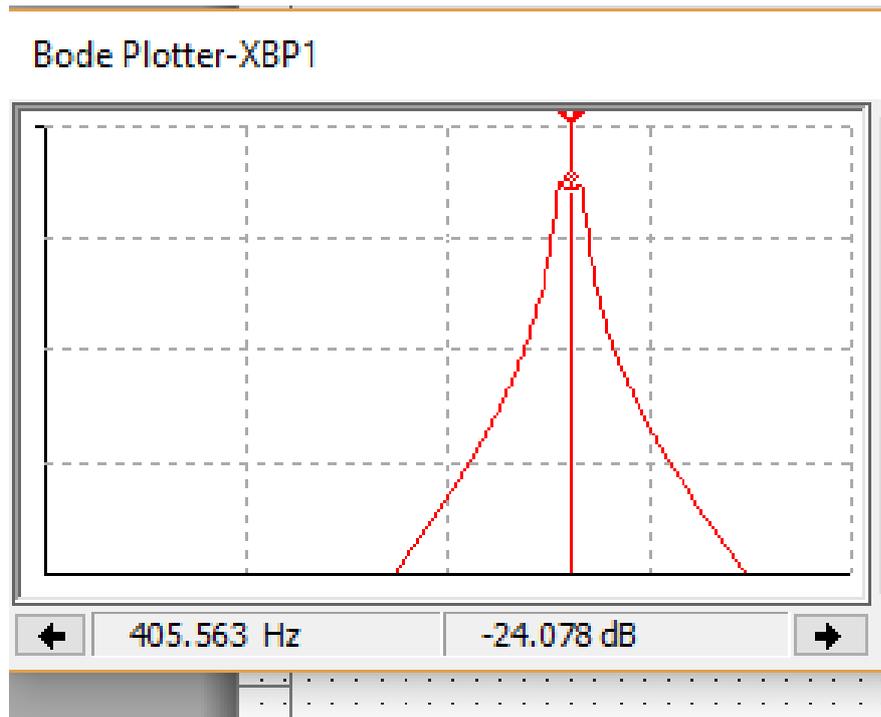


Рисунок 5 – Пропускная способность полосового фильтра

Таким образом, в результате выполнения работы был разработан анализатор ТФС жидкости теплопроводности и объёмной теплоёмкости на базе метода периодического нагрева.

Его преимуществами являются: универсальность, небольшие габариты, широкий диапазон рабочих температур, малое электропотребление и низкая себестоимость.

#### Биографический список

1. Филиппов Л.П. Измерение теплофизических свойств веществ методом периодического нагрева. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 104 с.
2. Кравчун С.Н., Давитадзе С.Т., Мизина Н.С., Струков Б.А. Измерение тепловых свойств тонких диэлектрических пленок зондовым методом периодического нагрева. 1. Теория метода // Физика твердого тела. 1997. Т.39, №4. С.762–767.
3. Филиппов Л.П., Кравчун С.Н., Абдулаева В.М. Регистрация температурных волн в термически нелинейных средах // Вестник Московского университета. Сер.3, Физика, астрономия. 1988. Т.29, №1. С.97-100.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОСИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ КОМПОЗИТОВ P(VDF-TrFE)/PANI

© В.В. Надененко

Курский государственный университет, г. Курск, Россия

В работе представлены результаты электросиловой микроскопии композитов P(VDF-TrFE)/PANI. Выполнено АСМ сканирование, построена ВАХ композита, обнаружена область с отрицательным дифференциальным сопротивлением, проведена рентгенограмма и Фурье-спектроскопия.

**Ключевые слова:** композит, микроскопия, тонкие пленки, сегнетоэлектрики, ВАХ, дифрактограмма, спектроскопия.

Сканирование края поверхности композита P(VDF-TrFE)/PANI проводится для определения толщины получаемой пленки (рисунок 1а). Согласно этим данным, толщина пленки составляет около 5 мкм (рисунок 1б). Размеры частиц PANI и их агломератов, распределенных в объеме матрицы P(VDF-TrFE), составляют не более 10 мкм. Сканирование с использованием метода сопротивления растеканию (рисунок 2б) показывает, что частицы PANI входят в проводящую перколяционную сетку. Таким образом, можно сделать вывод, что ультразвуковое диспергирование позволяет разрушать крупные (более 10 мкм) частицы полианилина, что приводит к увеличению однородности распределения проводящих включений в объеме матрицы.

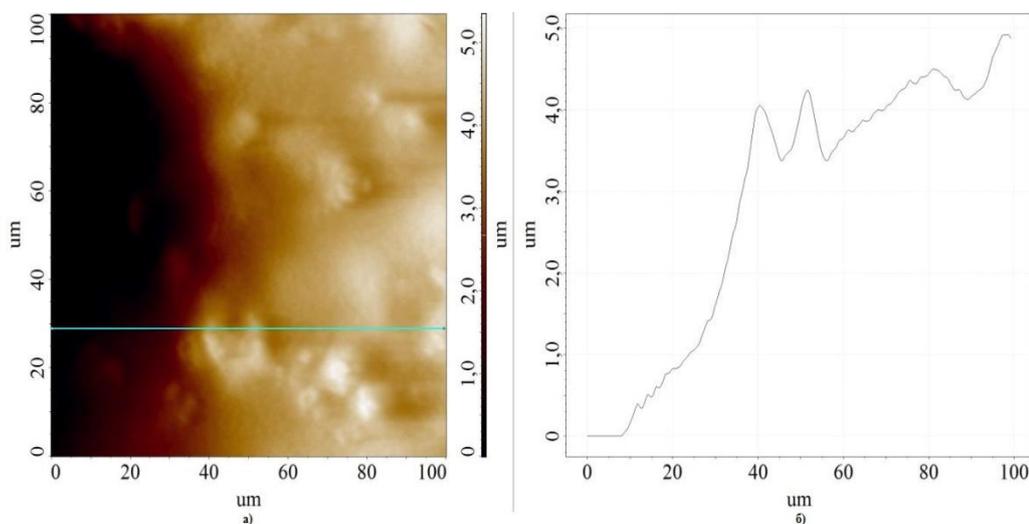


Рисунок 1 – АСМ-сканирование края поверхности пленки P(VDF-TrFE) (а – режим постоянной силы, б – профиль сечения)

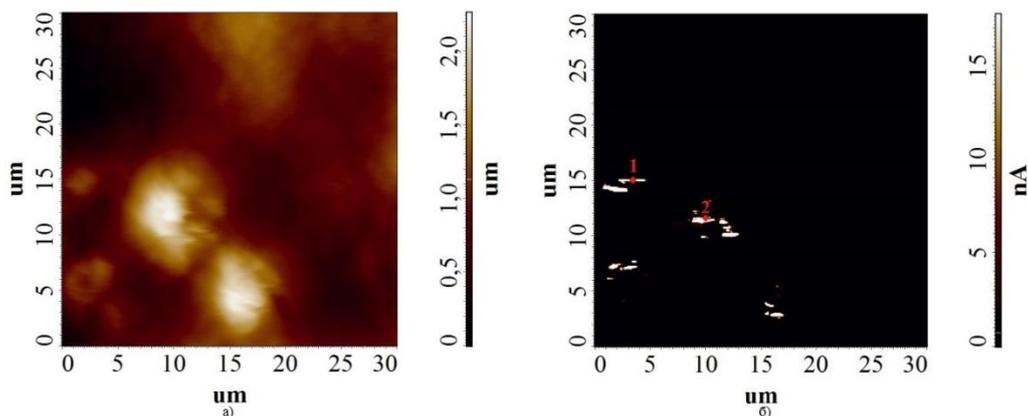


Рисунок 2 – АСМ-сканирование поверхности (*а* – режим постоянной силы, *б* – режим сопротивления растеканию)

Значение напряжения смещения 1В приводит к протеканию тока до 15 нА через контакт наконечник-образец (рисунок 2б).

Проводимость области 1, показанной на рисунке 2 (б), оценивается как  $2,5 \times 10^{-4}$  См/см, что близко к значениям, полученным для частично легированной пленки PANI.

Однако вольт-амперная характеристика, полученная для области 2 (рисунок 2б), являющаяся межфазной границей между полимерами, принципиально отличается. В случае положительного ВВ, ток обнаруживается аналогичный открытому р-п переходу. Таким образом, реализуется гетеропереход. Смещение полученной вольт-амперной характеристики в положительном направлении относительно оси тока вызвано током утечки. Тем не менее, в области отрицательных напряжений вольт-амперная характеристика этого контакта становится аналогичной кривой, описывающей переключение сегнетоэлектрической поляризации в образце. Однако коэрцитивные поля для пленки P(VDF-TrFE) толщиной около 5 мкм значительно выше, чем напряжение, приложенное к образцу. Поэтому фазу P(VDF-TrFE) следует рассматривать как составную структуру, в которой присутствуют кристаллические сегнетоэлектрические микрообласти в мягкой аморфной матрице. На кривой I–V (синяя линия – обратный проход) можно наблюдать два пика в соответствии со значениями ВВ -6,9 В и -7,6 В.

Очевидно, они соответствуют переключению поляризации в двух микрообластях, расположенных в области контакта «наконечник-образец». Следовательно, один из электродов представляет собой перколяционную проводящую сетку, образованную частицами PANI, а другой – наконечник кантилевера AFM.

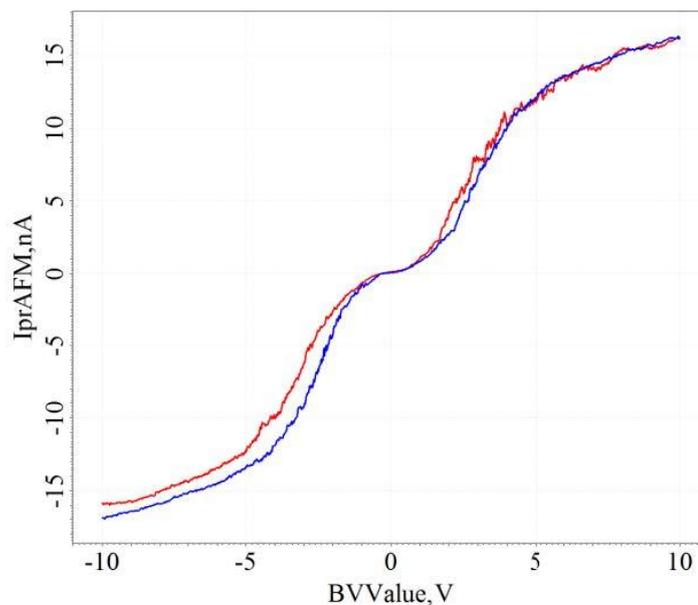


Рисунок 3 – Зависимость тока от напряжения (область 1 на рис 2б, красная линия – проход вперед, синяя линия – проход назад)

Резкий сдвиг электронных состояний приводит к накоплению носителей заряда на границе раздела фаз P(VDF-TrFE), если к этому гетеропереходу приложены отрицательные напряжения. Это позволяет переключать поляризацию в сегнетоэлектрических микрообластях. Из известных значений коэрцитивных полей для пленок P(VDF-TrFE) (около 60 МВ/м) и величины приложенных напряжений можно сделать вывод, что размеры указанных кристаллических сегнетоэлектрических микрообластей составляют около 100 нм.

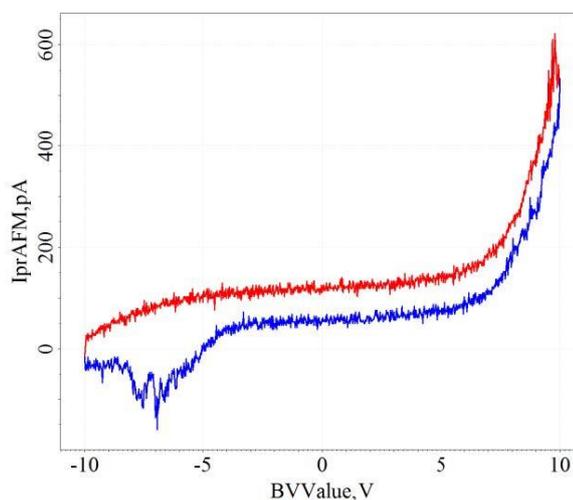


Рисунок 4 – Зависимость тока от напряжения (область 2 на рис 2б, красная линия – проход вперед, синяя линия – проход назад)

Таким образом, обратная вольт-амперная характеристика исследуемого гетероперехода P(VDF-TrFE)/PANI имеет область с отрицательным дифференциальным сопротивлением, вызванную переключением поляризации сегнетоэлектрических доменов, расположенных в аморфной матрице. В перспективе, эта возможность позволяет реализовать на его основе ячейки памяти. Кроме того, они могут быть использованы для замены туннельных диодов в модели нейрона на основе полимерной электроники.

На рисунке 5 показана дифрактограмма полученной композитной пленки P(VDF-TrFE)/PANI. Соотношение аморфной и кристаллической фаз в полученных образцах составило 65:35. Пик при  $19,4^\circ$  может быть отнесен к сегнетоэлектрической фазе. Слабые пики  $34,2^\circ$  и  $43,4^\circ$  обусловлены наличием параэлектрической фазы P(VDF-TrFE). В то же время, граничные ореолы указывают на наличие P(VDF-TrFE) в аморфной фазе. Пики  $24,6^\circ$ ,  $26,3^\circ$  и  $40,1^\circ$  соответствуют псевдо-ромбической кристаллической фазе PANI.

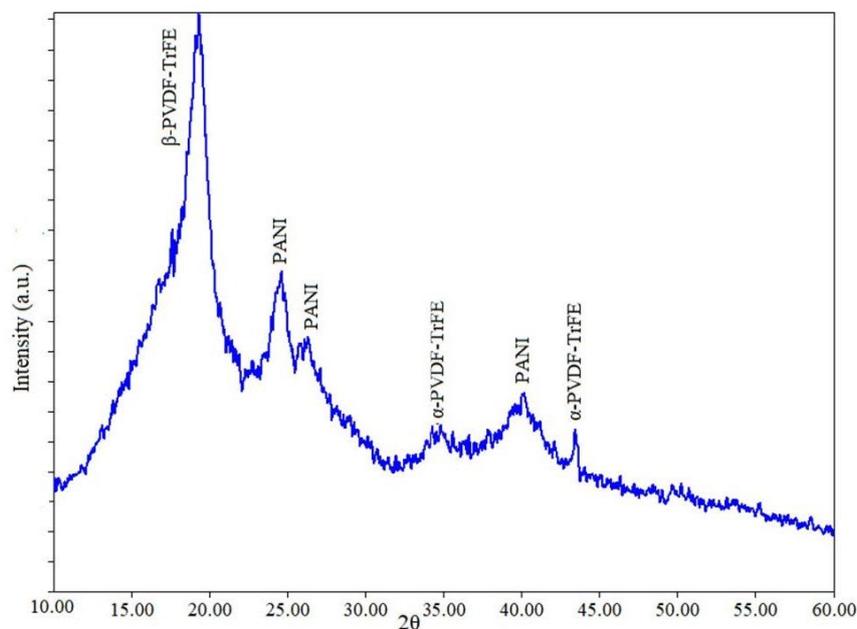


Рисунок 5 – Рентгенограмма двухслойного композита P(VDF-TrFE)/PANI

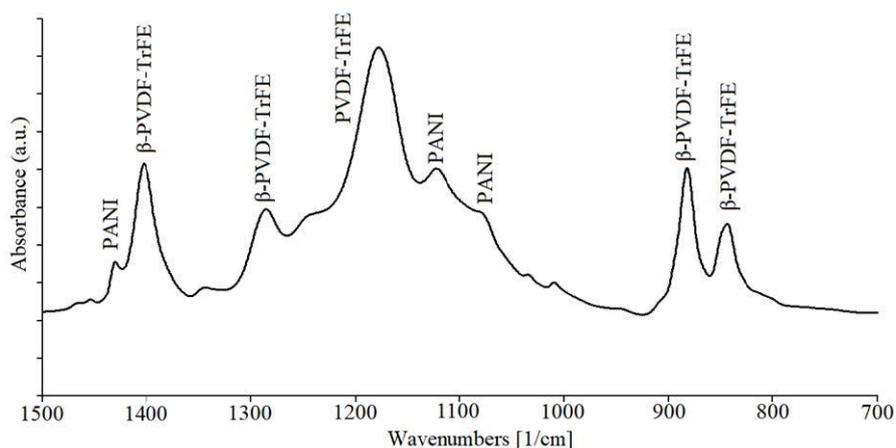


Рисунок 6 – Результаты Фурье-спектроскопии двухслойного композита P(VDF-TrFE)/PANI

На основе данных Фурье-спектроскопии полученного композиционного материала (рисунок 6) видно наличие пика расщепления около  $850\text{ см}^{-1}$ . Пики  $1285$  и  $1403\text{ см}^{-1}$  также подтверждают сегнетоэлектрическую-кристаллическую фазу P(VDF-TrFE). Наблюдаемые пики  $1155$  и  $1070\text{ см}^{-1}$  характеризуют проводящую форму PANI; полоса  $1430\text{ см}^{-1}$  типична для базовой формы PANI. Этот факт свидетельствует о частичном протонировании и подтверждает полупроводниковый тип его электропроводности.

## Библиографический список

1. Миронов В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. – Российская академия наук, 2004. – 110 с.
2. Budaev A.V., Belenkov R.N., Belenkov S.N., Emelianov N.A. Local Electrical Properties of P(VDF-TrFE)/PANI composite. Department of Physics and Nanotechnology, Kursk State University. – Kursk, Russia, 2019.
3. Budaev A.V., Belenkov R.N., Emelianov N.A. Memristive properties of PANI-polystyrene/PVDF-TrFE interface. Department of Physics and Nanotechnology, Kursk State University. – Kursk, Russia, 2019.
4. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров: учеб. пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 48 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАЛИЧИЯ СКРЫТЫХ ДЕФЕКТОВ В ГОТОВЫХ НАНОКЕРАМИЧЕСКИХ ИМПЛАНТАХ МЕТОДАМИ НЕРАЗРУШАЮЩЕГО КОНТРОЛЯ

© А.С. Полковников

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия*

*В работе представлены экспериментальные данные контроля качества керамического зубного импланта с использованием компьютерного томографа. Для данного образца керамического зубного импланта был выполнен поиск внутренних дефектов при помощи томографа NikonXTH 320.*

**Ключевые слова:** *нанокерамические импланты, скрытые дефекты, методы неразрушающего контроля, компьютерная томография.*

В настоящее время всё шире в медицине применяются импланты на основе различных видов нанокерамики, существенный прогресс в этом плане достигнут в ортопедической стоматологии. Чаще всего оценка качества имплантов осуществляется на основе отдалённых результатов ортопедического лечения. При этом преимущественно используются описательные характеристики (недостатки, дефекты), сравнительная оценка различных материалов, конструктивных особенностей. Современные технологии производства изделий из нанокерамики не исключают появление скрытых дефектов, таких как (микроскопические пустоты, неоднородности структуры, включения и т.д.), которые общепринятыми методами контроля могут привести к появлению дефектов имплантов в ходе их эксплуатации. В связи с этим актуальными являются использование неразрушающих методов контроля качества, которые позволили бы обнаружить указанных выше скрытых дефектов. Одним из таких методов является компьютерная томография.

Главной частью экспериментального исследования являлось обнаружения дефектов в нанокерамическом образце импланте зубного моста, вследствие износа при длительном его использовании.

Для начала образец помещается на специальный столик, и закрепляется на нем, данный столик используется для обеспечения необходимого расстояния от трубы до образца, это связано с методом сканирования и объёмом образца. Затем с помощью пульта управление регулируется высота столика и расстояния от трубы до образца, также на данном пульте расположены кнопки работы двери камеры. После того как образец был установлен, а дверь камеры закрыта, на экране пульта управления необходимо задать метод сканирования, его время, и сфокусировать камеру на самом образце. После выполнения всех условий начинается сканирование.

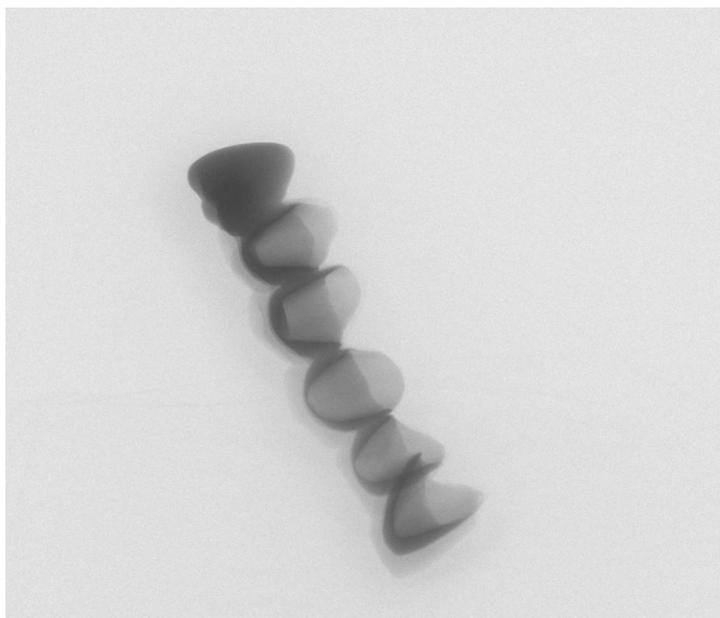


Рисунок 1 – Образец импланта зубного моста через рентген камеру

После завершения сканирования все полученные снимки отправляются на связанный с томографом ПК и обрабатываются как 2D снимки образца. Для создания 3D-модели, необходим ряд последовательных снимков, полученных при вращении объекта на 360 градусов. Затем, при помощи специального программного обеспечения NikonCTPro, снимки проходят реконструкцию, в процессе которой создается трехмерная модель образца. На рисунке 2 схематично представлена реконструкция двухмерных данных в 3D-модель. Минимальный размер дефекта, который можно увидеть, зависит от размера вокселя, аналога двухмерного пикселя.

Помимо наружной поверхности 3D-модель полностью просматривается в любой выбранной точке и сквозь любой слой поверхностей, а также содержит детальную информацию о внутренней структуре, поверхности и плотности объекта. Это позволяет проводить внутренние измерения элементов, выявлять скрытые дефекты, структурные несовершенства материалов и ошибки сборки, которые невозможно увидеть во время применения традиционных методов неразрушающего контроля. Все это можно произвести при помощи специального программного обеспечения VGStudioMax.

Для исследования объекта на наличие в нем внутренних дефектов, таких как пустоты, загрязнения, трещины и т.д. в ПО VGStudioMax используется модуль анализа Porosity/InclusionAnalysis, который включает в себя различные алгоритмы для исследования наборов данных вокселей. Он позволяет получить подробные результаты анализа, как о каждом отдельном дефекте, так и общую статистическую информацию.

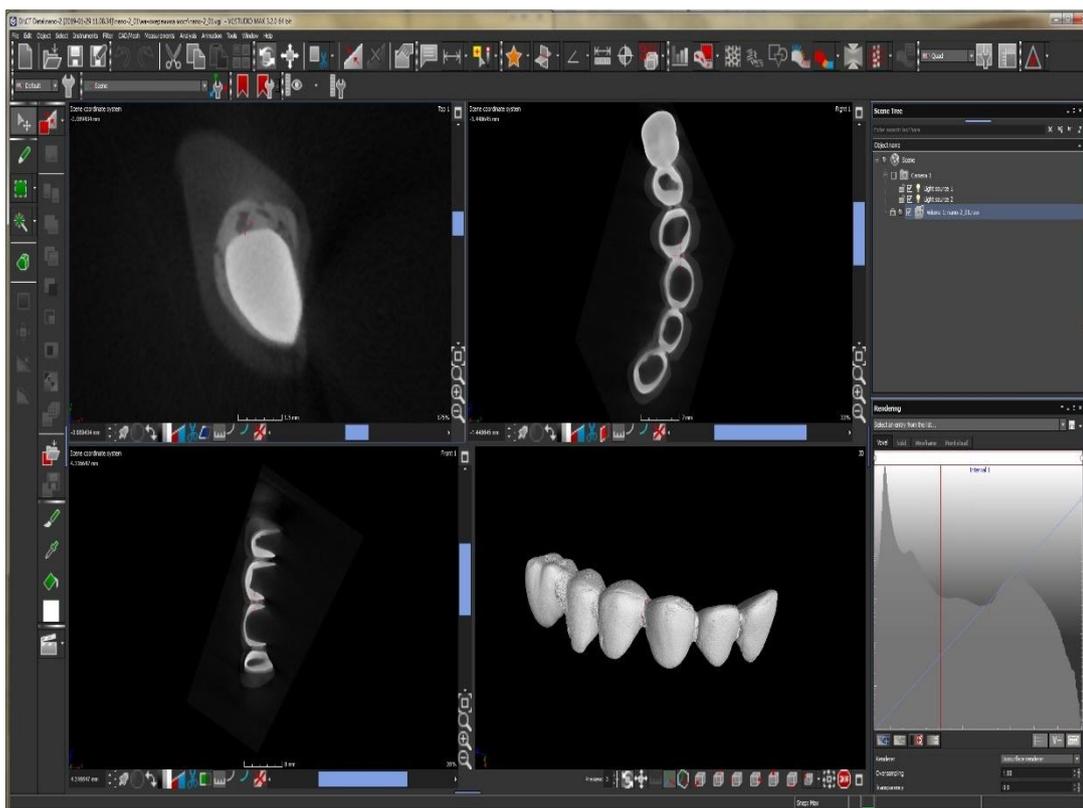


Рисунок 2 – 3D модель, созданная в программе VGStudioMax

После создания 3D модели образца можно приступить к поиску дефектов. Широкий спектр возможностей VGStudioMax позволяет начать автоматический поиск дефектов, необходимым параметром является установления критерия для дефектов, необходимо выставить максимальный и минимальный объём искомых пор и запустить автоматический анализ. В итоге получается модель образца с выделенными, в зависимости от их объёма (цвета), дефектами.

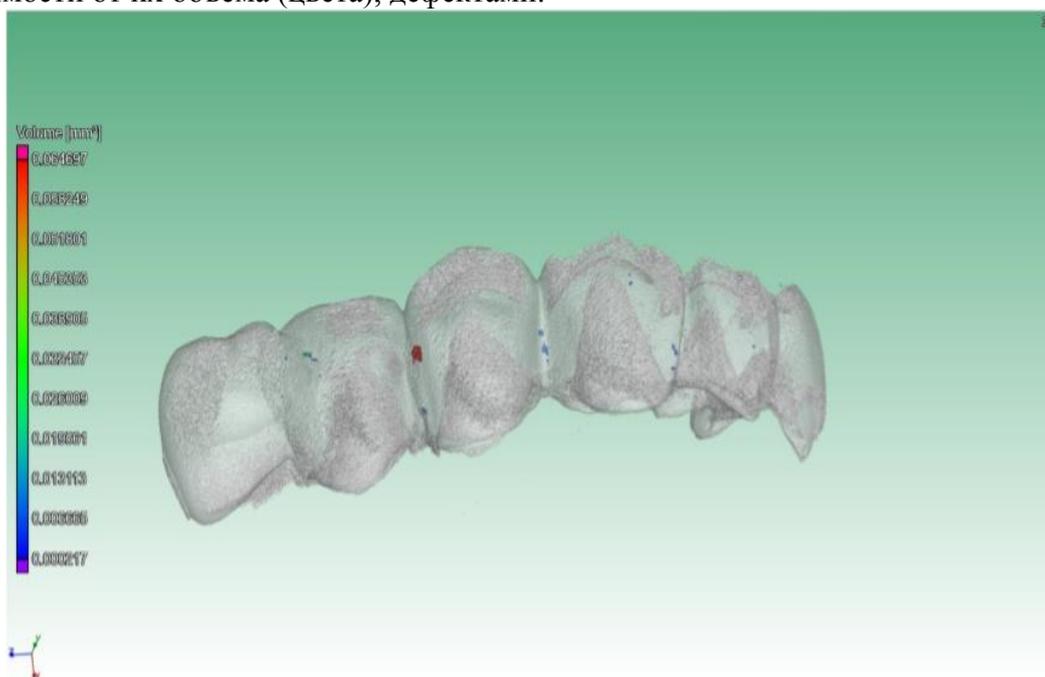


Рисунок 3 – Модель образца с выделенными дефектами

Таблица 1 – Отчёт анализа

Радиус(мм)	Диаметр (мм)	Центр X(мм)	Центр Y(мм)	Центр Z(мм)	Объём (мм <sup>3</sup> )	Воксель
0,539171	1,018343	-1,42819	2,934955	6,183588	0,064697	3878
0,098646	0,192913	-2,45111	1,127821	-11,0417	0,001001	60
0,299443	0,596886	-1,91671	2,488186	11,51761	0,017751	1064
0,094005	0,18801	-1,37855	1,685148	-12,958	0,001501	90
0,303951	0,607901	-0,72671	4,577006	-0,18126	0,009009	540
0,202028	0,404055	-1,52882	4,430695	-0,04885	0,009393	583

В результате проведённого анализа было выявлено, что в образце зубного моста объёмом 1288,6 мм<sup>3</sup>, объём найденных дефектов составляет 0,13 мм<sup>3</sup>, в процентном соотношении число дефектов составляет 0,01 %, данные о дефектах, полученных при проведении анализа, были обработаны с помощью программного обеспечения и представлены в виде отчёта.

#### Библиографический список

1. Биокерамика. Керамические изделия медицинского назначения [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.rusnanonet.ru/goods/87135/> (дата обращения: 19.11.2018).
2. Кашубский Н.В. Методы неразрушающего контроля. Неразрушающие методы контроля материалов и изделий: электронное учебное пособие / Н.В. Кашубский, А.А. Сельский, А.Ю. Смолин [и др.]. – Красноярск: ИПК СФУ, 2009.
3. Рыков И.И., Алексейчик А.Е. Рентгеновская компьютерная томография для промышленного применения [Электронный ресурс]. – URL: <https://sovtest-ate.com/news/publications/rentgenovskaya-КТ> (дата обращения: 10.01.2019).
4. Неразрушающий контроль [Электронный ресурс]. – URL: <https://sovtest-ate.com/equipment/ntd-control/> (дата обращения: 20.01.2019).
5. 2D рентгеноскопия [Электронный ресурс]. – URL: <http://sovtest-ndt.ru/2d-rentgenoskopiya> (дата обращения: 01.02.2019).
6. Компьютерная томография [Электронный ресурс]. – URL: <http://sovtest-ndt.ru/kompyuternaya-tomografiya> (дата обращения: 10.02.2019).

# ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

© Д.С. Рассеко, П.А. Белов

Курский государственный университет, г. Курск, Россия

*В данной статье будут рассмотрены материалы, которые могут использоваться для создания электропроводящих покрытий методом струйной печати, их свойства и способы увеличения проводимости.*

**Ключевые слова:** струйная печать, электропроводящие покрытия, полианилин, углеродные нанотрубки, PEDOT/PSS, электропроводящий полимер.

Объемная печать с помощью принтеров новейших технологий, обеспечивающих процесс послойного «наращивания» изделия использует различные виды расходных материалов. Наиболее доступными и дешевыми являются фотополимеры, а точнее фотополимерные смолы, которые затвердевают на свету. Наибольший интерес из-за своих свойств и возможностей использования представляет электропроводящий полимер полианилин (ПАН). И всё это связано с возможностями использовать его (в электрохромных фильтрах, оптоэлектронных устройствах, химических источниках тока, сепараторах для разделения газовых смесей, в качестве ингибитора коррозии, катализатора и т. д.), с его низкой ценой и стабильностью, а ещё тем, что в отличие от других проводящих полимеров, огромное влияние на свойства полианилина оказывает степень его кислотного допирования [2]. Для увеличения проводимости ПАН можно использовать углеродные нанотрубки (УНТ), они благодаря своим особым свойствам (механическим, электрическим, оптическим), способны улучшать соответствующие характеристики полимеров путем создания композиционных материалов с ними [4]. Оценка удельного сопротивления и удельной проводимости для образцов чистого ПАН, раствора ПАН, содержащего 10 % (массы) УНТ и 20 % (массы) представлена ниже в таблице.

Таблица 1 – Удельная проводимость и удельное сопротивление образцов чистого ПАН и растворов ПАН с концентрацией 10 % (вес) и 20 % (вес) УНТ [1]

Образец	t, мкм	Четырёхзондовый метод		Оценочный метод	
		$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{См/м}$	$\rho, \text{Ом} \cdot \text{м}$	$\sigma, \text{См/м}$
ПАН	1,8	2,1	0,48	2,4	0,42
ПАН+10 % УНТ	2,4	1,17	0,85	1,07	0,93
ПАН+20 % УНТ	2	0,61	3,9	0,22	4,5

С увеличением концентрации УНТ наблюдается заметный рост проводимости образцов.

Подобная удельная проводимость позволяет предположить возможность применения подобных материалов во многих приложениях электроники.

Другим проводящим полимером, который представляет большой интерес для электроники, служит (poly(3,4-ethylene dioxythiophene)) или сокращённо PEDOT. PEDOT не растворяется во множестве обычных растворителей, а также является нестабильным в нейтральном состоянии, потому что быстро окисляется на воздухе. Чтобы улучшить его технические свойства PEDOT добавляют в водный раствор полиэлектролита – полистиролсульфокислоты (polystyrenesulfonatedacid, PSS) [3].

Электропроводность пленок PEDOT/PSS заметно возрастает, если их добавить в раствор высококипящих растворителей или полярных соединений в раствор дисперсии.

В качестве высококипящих растворителей применяют метилпирролидон, диметилсульфоксид, сорбитол. Также для увеличения проводимости можно использовать нанотрубки.

Таблица 2 – Удельная проводимость и удельное сопротивление образцов PEDOT/PSS [1]

	PEDOT	PEDOT	PEDOT	PEDOT+ ПАВ	PEDOT+ ПАВ
Толщина, мкм	4,5	4,3	3,5	4,1	3,9
$\rho$ , Ом·см	0,79	1,85	2,14	2,52	3,38
$\sigma$ , См/см	1,26	0,541	0,467	0,397	0,296
	PEDOT+ ПАВ	PEDOT+ 10 % УНТ	PEDOT+ 20 % УНТ	PEDOT+ 10 % ДМСО	PEDOT+ 15 % ДМСО
Толщина, мкм	1,415	5	6	5	6
$\rho$ , Ом·см	2,42	0,126	0,4	3,3	9,1
$\sigma$ , См/см	0,296	7,93	2,5	0,303	0,11

- с увеличением толщины образцов проводимость заметно возрастает;
- с разбавлением проводящего полимера поверхностно-активным веществом (ПАВ) в пропорции 2:1 проводимость уменьшается не сильно при условии одинаковой толщины образцов;

- для композитов PEDOT/PSS с 10 % содержанием УНТ наблюдается резкое увеличение проводимости;

- образцы с 20 % содержанием УНТ при высыхании не дают однородную пленку с равномерно распределенными нанотрубками, т.к. УНТ частично коагулируют, что ухудшает проводимость образца.

С добавлением ДМСО, максимальная проводимость PEDOT/PSS по сравнению с чистым PEDOT/PSS увеличивается в 7,5 раз. По сравнению с образцом PEDOT содержащим 10 % УНТ (образец, проявляющий самое высокое значение проводимости), увеличивается в 1,2 раза.

Также можно использовать металлические покрытия, созданные струйной печатью. Чернила могут быть составлены из растворенных металлоорганических соединений или полимеров, коллоидных суспензий с металлическими наночастицами или некоторой комбинации этих элементов. При использовании металлоорганических чернил, нужный материал формируется при помощи теплового разложения металлоорганических молекул, которые содержат атомы интересующих металлов. Использование металлических наночастиц в органическом или полимерном транспортёре, или добавление их к металлоорганическим чернилам является другим вариантом улучшения электрических характеристик напечатанных образцов [1].

К примеру, таким способом можно наносить селенид меди-индия-галлия (CIGS). Он наиболее известен как материал для солнечных батарей CIGS – тонкопленочная технология, используемая в фотоэлектрической промышленности. В этой роли CIGS обладает тем преимуществом, что может наноситься на гибкие материалы подложки, создавая очень гибкие и легкие солнечные панели. Повышение эффективности сделало CIGS признанной технологией среди альтернативных материалов.

Ещё один вариант нанесения металлического покрытия – формирование твердого продукта в процессе печати или сразу после нанесения на подложку путем химического взаимодействия реагентов. При этом жидкие реагенты печатаются поочередно на подложку.

При изучении технологий струйной печати для нанесения металлических покрытий, возможно проведение непосредственного формирования металлических

проводящих образцов, которые можно использовать для создания печатных плат, антенн, электродов и т.д. В использованном методе применяются водные растворы соли металла и восстановитель, которые при помощи струйной печати последовательно наносятся на подложку, на поверхности которой путем химического восстановления металлические катионы преобразовывались в металлические частицы.

В качестве соли металла удобнее всего использовать соли серебра или меди (хлориды, нитраты, сульфаты, карбонаты, ацетаты), поскольку основное требование к получаемому металлическому покрытию – электропроводность.

Из восстановителей возможно использование аскорбиновой кислоты, гидроксилamina (hydroxylamine), борогидрида натрия (sodiumborohydride). Степень чистоты – чистые для анализа.

Таким образом, в данной статье были рассмотрены проводящие материалы на основе полианилина и PEDOT/PSS, их композиты с другими веществами. Также рассмотрены способы получения металлических покрытий. Удельная проводимость данных материалов вполне удовлетворяет требованиям электроники. Их можно использовать для печати гибких печатных плат, защиты цифровой печати.

#### Библиографический список

1. Фадейкина И.Н. Получение электропроводящих изображений методом струйной печати: диссертация..... кандидата технических наук: 05.02.13 / Фадейкина Ирина Николаевна. – Москва, 2009. – 146 с.

2. Тарасевич М.Р. Электрохимия полимеров / Тарасевич М.Р., Орлов С.Б., Школьников Е.И. [и др.]. – М.: Наука, 1990. – 238 с.

3. Реутов О.А. Органическая химия: в 4 томах / Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. – М.: Изд-во «Бином», 2007. – 1 т. – 568 с.

4. Сухно И.В. Углеродные нанотрубки / Сухно И.В., Бузько В.Ю. Краснодар : изд-во КубГУ, 2008. – 55 с.

# ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУР ФРЕСНОИТА $Ba_2TiOSi_2O_7$ В ПОРАХ СТЕКОЛ $SiO_2$

© Н.А. Емельянов<sup>1</sup>, Х.А. Ролдан Лопес<sup>2</sup>, Л.М. Анжелат Силва<sup>2</sup>, Х. Леон-Леон<sup>2</sup>, М. Вальверде-Альва<sup>3</sup>, К. Алдама-Рейна<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Курский государственный университет, г. Курск, Россия

<sup>2</sup> Университет Антенора Оррего, г. Трухильо, Перу

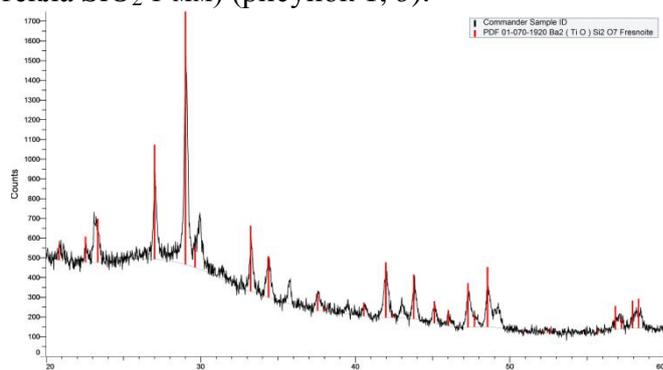
<sup>3</sup> Национальный университет Трухильо, г. Трухильо, Перу

Термической обработкой пероксидного прекурсора титаната бария  $BaTiO_2(O_2) \cdot 3H_2O$  в пористых стеклах  $SiO_2$  со средним размером пор 320 нм получены наноструктуры фресноита  $Ba_2TiOSi_2O_7$ . Продемонстрирована возможность генерации второй гармоники оптического излучения в исследуемых образцах.

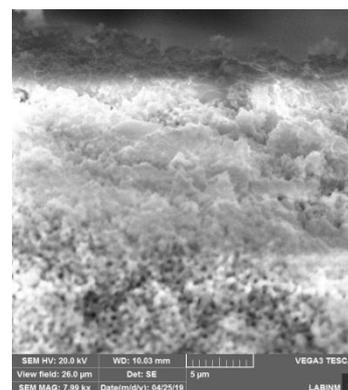
**Ключевые слова:** фресноит  $Ba_2TiOSi_2O_7$ , пористые стекла  $SiO_2$ , генерация второй гармоники оптического излучения.

Кристаллы фресноита  $Ba_2TiOSi_2O_7$  обладают уникальными нелинейными диэлектрическими свойствами, включая высокие значения пьезо- и пироэлектрического отклика, а также флуоресцентные свойства, что делает данный материал одним из наиболее перспективных при разработке активных элементов интегральной оптики. Особый интерес при этом вызывает возможность формирования нанокристаллических включений в объеме прозрачных стекол [1].

Нанокристаллические включения фресноита были получены заполнением пористых стекол  $SiO_2$  пероксидным прекурсором титаната бария  $BaTiO_2(O_2) \cdot 3H_2O$  [2] с последующим высушиванием при температуре 100 °С в течение 24 часов и последовательной термической обработкой при температурах 200, 300, 400, 500, 600, 700 °С в течение 360 минут в воздушной атмосфере. Дифрактограммы обработанных указанным способом образцов демонстрируют формирование кристаллитов со структурой фресноита (рисунок 1а), при этом профилирование образцов, выполненное методом сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа, демонстрирует, что наноструктуры фресноита формируются в приповерхностной области толщиной около 10 мкм (при толщине образца пористого стекла  $SiO_2$  1 мм) (рисунок 1, б).



(а)



(б)

Рисунок 1 – Дифрактограмма (а) и изображение профиля структуры образца (б), полученное методом сканирующей электронной микроскопии

Показано, что полученные структуры обладают нелинейным оптическим откликом, демонстрируя генерацию второй гармоники оптического излучения (рисунок

2) (YAG 1064 нм, частота следования импульсов 10 Гц, длительность импульсов 10 мкс, энергия импульса 2 мкДж).

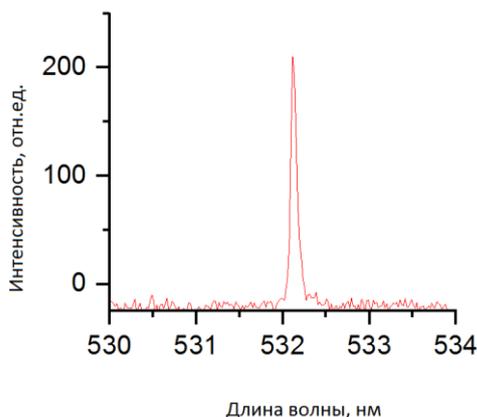


Рисунок 2 – Генерация второй гармоники оптического излучения наноструктурами  $\text{Ba}_2\text{TiOSi}_2\text{O}_7$  порых  $\text{SiO}_2$

Авторы выражают благодарность профессору Еве Рысякевич-Пасек (Вроцлавский университет науки и технологий, Польша) за предоставленные образцы пористых стекол.

#### Библиографический список

1. Липатьева Т.О., Шааб М.О., Лотарев С.В., Липатьев А.С., Казанский П.Г., Сигаев В.Н. Термическая и лазерная кристаллизация бариевотитаносиликатных стёкол // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX, №7. С. 50–52.
2. Pfaff G. Sol-Gel Synthesis of Barium Titanate Powders of Various Compositions. *Journal Mater. Chem.* 1992, 2(6), 591–594.

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТУННЕЛЬНЫХ ВОЛЬТ-АМПЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТА ПОЛИАНИЛИН-ПОЛИСТИРОЛ-BaTiO<sub>3</sub>

© Д.С. Сокуренок, Н.А. Емельянов, Ю.О. Веляев, П.В. Абакумов, И.В. Чухаева

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия*

*В работе представлены результаты исследования туннельных ВАХ образцов пленок нанокompозита полианилин-полистирол-BaTiO<sub>3</sub> с использованием сканирующего зондового микроскопа SmartSPM™ 1000 (АИСТ-НТ) с зондами из платино-иридиевой проволоки. Для измерения ВАХ туннельного контакта при различных температурах (20-150 °С) образцы полученных композитов размещали на термостолке с элементом Пельтье.*

**Ключевые слова:** туннельные ВАХ, нанокompозит, температура Кюри, гистерезис, транспорт носителей заряда, наночастицы.

Морфология поверхности PANI-PS-BaTiO<sub>3</sub> нанокompозитных пленок изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа с полевой эмиссией (FESEM, Quanta 650 FEG) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка электронов около 5 нА.

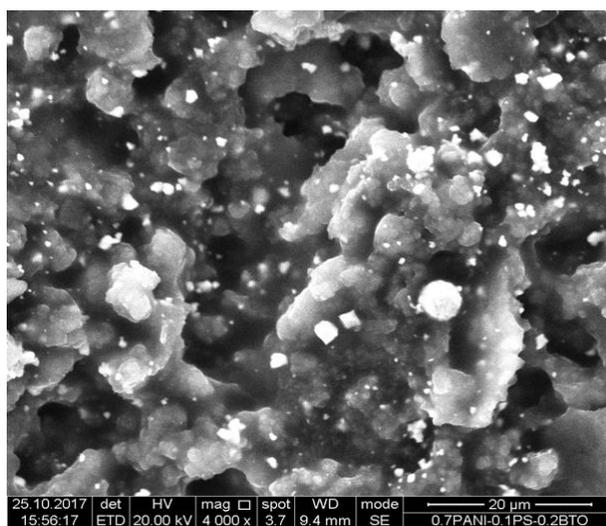


Рисунок 1– СЭМ-изображение поверхности нанокompозита 0.7PANI-0.1PS-0.2BaTiO<sub>3</sub>

На рисунке 1 показано СЭМ-изображение поверхности нанокompозита, полученного по способу, описанному выше. Следует отметить, что используемое ультразвуковое диспергирование не приводит к полному разрушению агломератов наночастиц, образующихся в результате термической обработки.

Сканы поверхности образцов, полученные методом СТМ при температуре 20 °С, а также туннельные ВАХ контакта «зонд-образец» были получены с использованием сканирующего зондового микроскопа SmartSPM™ 1000 (АИСТ-НТ) с зондами из платино-иридиевой проволоки Pt-Ir. Для измерения ВАХ туннельного контакта при различных температурах (20–150 °С) образцы полученных композитов размещали на термостолке с элементом Пельтье.

Для того, чтобы избежать контакта между зондом и образцом в результате теплового расширения образца в ходе циклов измерений, помимо переменного напряжения при измерениях ВАХ было приложено постоянное напряжение смещения, такое, чтобы использовалось постоянное напряжение, чтобы поддерживать сигнал SetPoint на уровне -1 нА [1]. Обработка СТМ-изображений и полученных ВАХ для туннельных контактов «зонд-образец» была выполнена с использованием программного обеспечения Gwydion 2,49 [2].

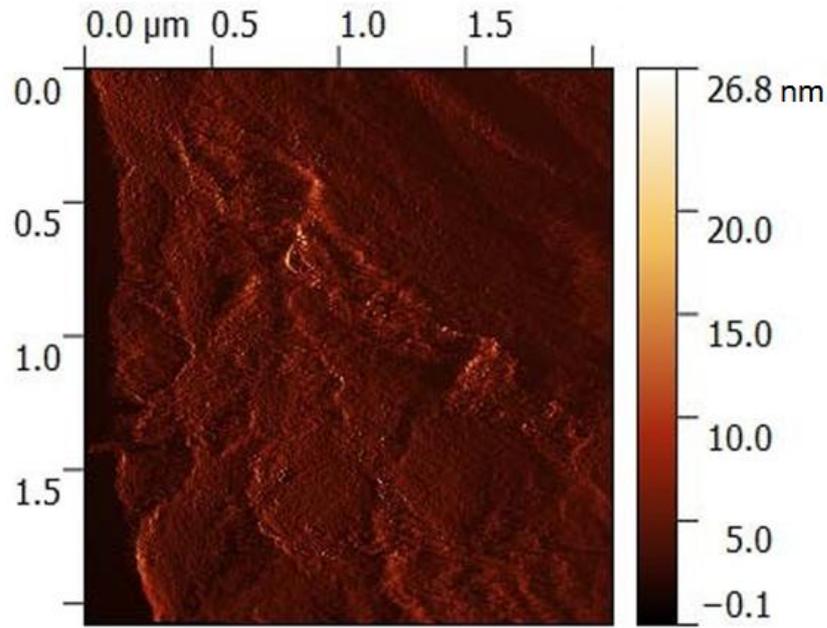


Рисунок 2 – СТМ-изображение поверхности 0.7PANI-0.1PS-0.1BaTiO<sub>3</sub> нанокомпозита (режим постоянного тока)

СТМ-изображения поверхности нанокомпозитов также указывают на относительную однородность распределения диэлектрических наночастиц в матрице проводящего полимера (рисунок 2).

Туннельная спектроскопия образцов нанокомпозитов при различных температурах ниже и выше температур фазового перехода сегнетоэлектрика-параэлектрического в наночастицах BaTiO<sub>3</sub> демонстрирует наличие гистерезиса ВАХ туннельного контакта «зонд-нанокомпозит» (рисунок 3). Однако, поскольку, наблюдаемый гистерезис проявляется как ниже (90 °С), так и существенно выше (150 °С) температуры Кюри для титаната бария. Таким образом, наличие гистерезиса не может быть однозначно определяться поляризацией наночастиц, контролирующей транспорт носителей заряда, описанный в [3]. Наблюдаемый выше температуры Кюри гистерезис может быть обусловлен процессами захвата и освобождения носителей заряда из ловушек, сосредоточенных на границах раздела «наночастицы\полимерная матрица». Данный физический процесс описывается с использованием модели пространственного заряда ограниченной проводимости [4]:

$$I = 9 / 8\mu\theta [U^{n+1} / d^{2n+1}] \quad (2)$$

где  $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $\theta$  – параметр, зависящий от концентрации ловушек,  $U$  – напряжение,  $d$  – расстояние между частицами,  $n$  – целое число ( $n \geq 1$ ).

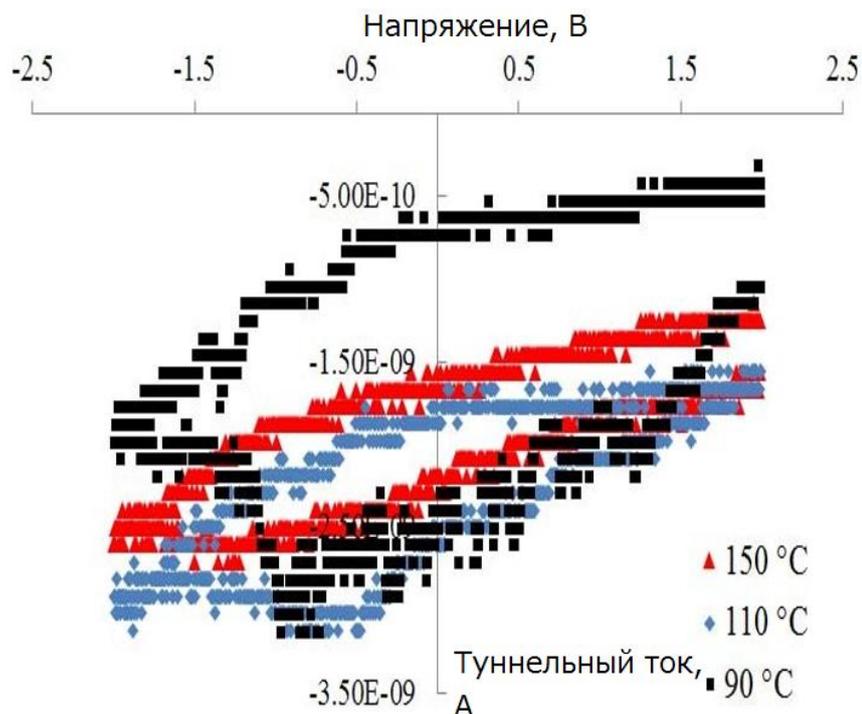


Рисунок 3 – Туннельные ВАХ для образца 0.7PANI-0.1PS- 0.2BaTiO<sub>3</sub> нанокompозит при различных температурах

Наблюдаемое явление наиболее выражено в образце с наибольшей объемной концентрации наночастиц BaTiO<sub>3</sub> (20 % об.). Согласно модели Льюиса [5], в подобных композитах заряд переносится по границе раздела «наночастица-полимерная матрица». Это приводит к возникновению поляризации, и частица становится диполем. Таким образом, даже переходя в параэлектрическое состояние, наночастицы, представляющие диполи, могут изменять энергию ловушек носителей заряда, сконцентрированных на границе раздела фаз, в зависимости от ориентации во внешнем поле. Эти ловушки формируются на поверхности наночастиц в результате разрыва и деформации полимерных цепей. Значительное уменьшение ширины петли наблюдаемого гистерезиса может быть связано с изменением энергии ловушек вблизи границы раздела, которое происходит в соответствии с исчезновением сегнетоэлектрической поляризации наночастиц. Это подтверждается обратной температурной зависимостью диэлектрической проницаемости, наблюдаемой ранее в нанокompозитах (1-х)полистирол -хBaTiO<sub>3</sub> [6].

Для получения образца композиционного материала 0.9PANI-0.1PS при комнатной температуре вид зависимости ВАХ туннельного перехода значительно отличается (рисунок 4). В данном случае, два гистерезиса ВАХ в областях положительных и отрицательных смещающих напряжений обусловлены инжекцией электронов из полианилина на ловушки носителей, расположенные на границе его раздела с полистиролом (диэлектрик) [7].

Таким образом, экспериментально наблюдаемый гистерезис туннельных ВАХ для полученных PANI-PS-BaTiO<sub>3</sub> нанокompозитов обусловлен не только переключением сегнетоэлектрической поляризации в наночастицах BaTiO<sub>3</sub>. Его существование, в том числе в области температур выше температуры Кюри связано с особенностями транспорта носителей заряда (захват и освобождение ловушек, сосредоточенных на границах раздела фаз).

В то же время наличие сегнетоэлектрической поляризации в наночастицах  $\text{BaTiO}_3$  изменяет энергию активации ловушек, что и приводит к полученному в результате экспериментов виду зависимостей туннельных контактов «зонд-исследуемый нанокомпозит».

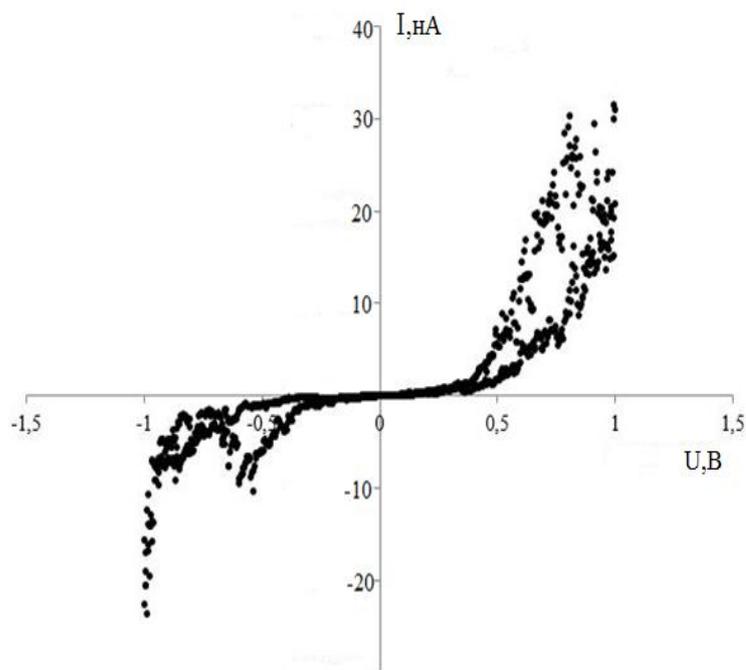


Рисунок 4 – Туннельные ВАХ для образца 0.9PANI-0.1PS нанокомпозита при комнатной температуре

Таким образом, для изученных композитов существует возможность контролировать величину их электрического сопротивления, ниже и выше температур фазового перехода в сегнетоэлектрических наночастицах [8]. Однако эффективность такого контроля для частиц  $\text{BaTiO}_3$  при повышении температуры выше точки Кюри уменьшается из-за сегнетоэлектрической поляризации управляющей транспортом носителей заряда.

#### Библиографический список

1. P.K. Ho, P.-C. Zhang, L. Zhou, S.F.Y. Li and H.S.O. Chan, «Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of polyaniline: Evidence for chain-folded lamellae with anomalous deformability», *Phys. Rev. B.*, vol. 56, P. 15919–15925, December 1997.
2. D. Necas, P. Klapetek, «Gwyddion: An open-source software for SPM data analysis», *Cent. Eur. J. Phys.*, vol. 10, P. 181-188, October 2012. D.
3. M. Nikiforov, H. Liu, H. Craighead and Dawn Bonnel «Polarization Nanofibers», *Nano Lett.*, vol. 6, Controlled Transport in PANI  $\text{BaTiO}_3$ , P. 896–900, April 2006.
4. R.C. Patil, S. Radhakrishnan, S. Pethkar and K. Vijaymohan, «Piezoresistivity of conducting polyaniline/ $\text{BaTiO}_3$  composites», *J. Mater. Res.*, vol. 16, P. 1982–1988, April 2001.
5. Pitsa and M.C. Danikas «Interfaces features in polymer nanocomposites: A review of proposed models», *NANO: Brief Reports and Reviews*, vol. 6, P. 497–508, December 2011.

6. T.N. Korotkova, O.I. Sysoev, P.A. Belov, N.A. Emelianov, Y.O. Velyaev, W.M. Al Mandalavi and L.N. Korotkov, «Dielectric response nanocomposites», EPJAP, vol. 75, 1040, June of polystyrene – BaTiO<sub>3</sub>, 2016.
7. Bipul Biswas, Avijit Chowdhury and Biswanath Mallik Tuning of electrical conductivity and hysteresis effect in poly(methyl methacrylate) – carbon nanotube composite films RSC Advances, 2013, 3, 3325
8. Nikita A. Emelianov; Yuri O. Velyaev; Darya S. Sokurenko; Pavel V. Abakumov; Inna V. Chuhaeva The temperature dependence of tunneling current-voltage characteristics in polyaniline-polystyrene-barium titanate nanocomposite. 2018. IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus).15 March 2018.DOI: 10.1109/EIConRus.2018.8317408.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РАСПАДА СТРУИ ФОТОПОЛИМЕРНОЙ ЖИДКОСТИ В ПРИЛОЖЕНИИ СТРУЙНОЙ ПЕЧАТИ

© А.И. Жакин<sup>1</sup>, П.А. Белов<sup>2</sup>, С.Е. Мартынов<sup>2</sup>, С.С. Занин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Юго-западный государственный университет, г. Курск, Россия

<sup>2</sup>Курский государственный университет, г. Курск, Россия

*В данной статье представлены результаты исследования электрогидродинамического распада струи фотополимерной жидкости в приложении струйной печати.*

**Ключевые слова:** электрогидродинамический распад струи, фотополимерная жидкость, струйная печать.

В настоящее время технология струйной печати предполагает применение материалов с различными свойствами, в том числе для получения электропроводных и других покрытий, которые применяются для формирования компонентов электроники и элементов защиты цифровой печати. Развитие струйной печати, как технологии нанесения полимерных покрытий, требует также особого внимания к взаимодействию капель с покрытием субстрата, засыханию чернил, морфологии получаемой пленки, гомогенности толщины плёнки, формированию и функциям всех поверхностей раздела[1–2].

Потенциал струйной печати как метода нанесения полимерных покрытий очевиден. Но нужно принимать во внимание жесткие требования к толщине и однородности пленок, выдвигаемые современной оптоэлектроникой и продолжить работу по поиску оптимальных характеристик струйной печати, которые смогут без дополнительных проблем обеспечить требуемые параметры. Кроме того, при продолжении работы в заданном направлении, нужно учитывать необходимость корректного перенесения установленных параметров печати на образцы субстрата с реалистичным разрешением.

Разработка новых электропроводящих материалов, создание и совершенствование перспективных методов и технологий для их нанесения, таких как струйная печать, представляется важной научной задачей, которая имеет большое практическое значение, и позволяет решать множество принципиальных проблем в разных областях электроники[3–4].

В работе представлены результаты исследования процесса распада струи фотополимерной жидкости в поле высокого напряжения.



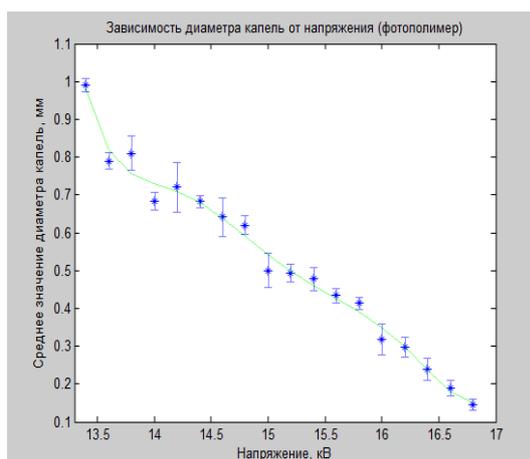
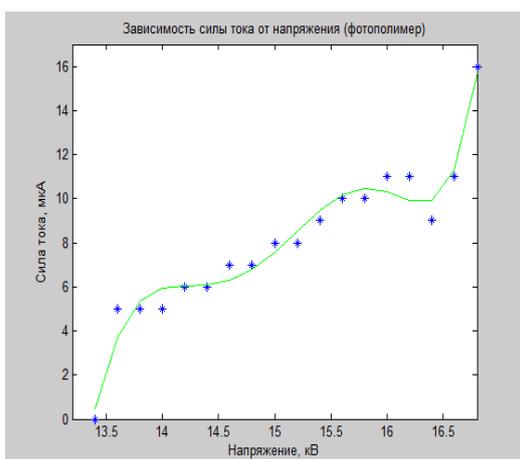
Рисунок 1 – Процесс отрыва капли при напряжении 13,4 кВ

При плавном увеличении напряжения от 13,4 происходит уменьшение диаметра капель, а также уменьшается время между отрывами капель, а при дальнейшем увеличении напряжения больше 16,8 кВ капли сливаются в единую тонкую струю.



Рисунок 2 – Непрерывная струя фотополимерной смолы при напряжении в 16,8 кВ

По полученным результатам были построены графики зависимости силы тока от напряжения и зависимости среднего диаметра капель от подаваемого напряжения.



а)

б)

Рисунок 3 – Графики зависимости: а) силы тока от напряжения; б) среднего значения диаметра капель от прикладываемого напряжения для фотополимерной жидкости

Из рисунка 3а) наглядно видно, что мгновенные значения тока пульсируют в связи с тем, что заряды переносятся каплями. Пульсации наблюдаются не с нулевого значения, а от некоторого постоянного. Эти данные показывают, что через ионизированный воздух проходит постоянный ток. На графике рисунка 3б) видно, что при увеличении напряжения размеры капель уменьшаются, а в конечном итоге они сливаются в одну тонкую непрерывную струю.

Таким образом, в ходе экспериментального исследования распада струи фотополимерной жидкости в поле высокого напряжения были получены значения среднего диаметра капель, силы тока и напряжения. По получившимся графикам можно сказать, что с увеличением напряжения размеры капель уменьшаются.

## Библиографический список

1. Разумнева Н. Постановка прикладных исследований технологий печатной электроники: выбор струйного принтера // Печатный монтаж. 2015. №6. С. 166–175.
2. Базилевский А.В. Динамика и распад струй сложных жидкостей: диссертация .... доктора физико-математических наук: 01.02.05 / Базилевский Александр Викторович. – Москва, 2015. – 319 с.
3. Ehrenberg R. The 3-D Printing Revolution: Dreams Made Real One Layer at a Time / R. Ehrenberg // Science News. 2013. Vol. 183, № 5. P. 20–25.
4. Holmes L.R., J.R. and J.C. Riddick Research Summary of an Additive Manufacturing Technology for the Fabrication of 3D Composites with Tailored Internal Structure // JOM. 2014. Vol. 66, № 2. P. 270–274.

# ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА ВИСМУТА $\text{BiFeO}_3$ , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСОКАРБОНАТОВ

© Н.А. Емельянов<sup>1</sup>, Т.О. Лунева<sup>1</sup>, М.А. Каширин<sup>2</sup>, И.Н. Лосенков<sup>2</sup>,  
Н.А. Толстых<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Курский государственный университет, г. Курск, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия

Методом соосаждения гидроксокарбонатов получены наночастицы  $\text{BiFeO}_3$ . Измеренные температурные зависимости диэлектрической проницаемости показывают наличие диэлектрической аномалии в районе  $\sim 330$  °С, обусловленной магнитным фазовым переходом.

**Ключевые слова:** феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ , наночастицы, диэлектрическая спектроскопия.

Феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  является одним из наиболее известных мультиферроиков, сочетая сегнетоэлектрический и антиферромагнитный отклик. Поскольку его спиновая циклоида имеет период 62 нм, получение наноструктур с размерами менее указанного позволяет переводить указанный материал из антиферромагнитного в ферромагнитное состояние [1]. Таким образом, получение наноструктур феррита висмута и исследование их диэлектрических и магнитных свойств, представляет одну из практически значимых задач.

Образцы феррита висмута были синтезированы методом соосаждения гидроксокарбонатов, описанным в [2]. Рентгеновский фазовый анализ позволил установить, что содержание феррита висмута в полученных образцах составляет 86 %, наряду с формированием промежуточной фазы  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ . При этом средние размеры частиц, согласно данным атомно-силовой микроскопии, составляют 30–80 нм.

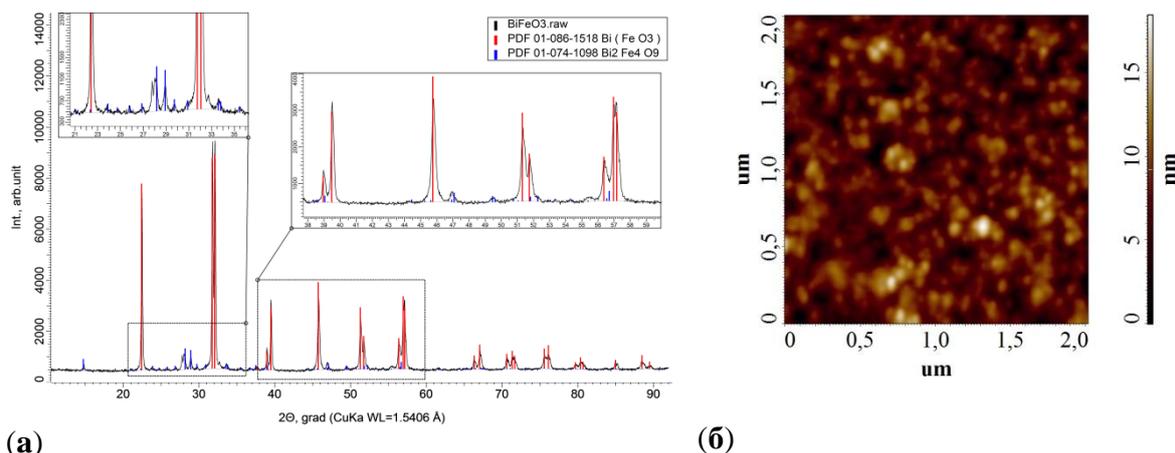


Рисунок 1 – Дифрактограмма (а) и изображение синтезированных наночастиц (б), полученное методом атомно-силовой микроскопии

Выполненные измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости образцов при их нагреве и охлаждении демонстрируют наличие диэлектрической аномалии в районе 330-350 °С, обусловленной магнитным фазовым переходом из антиферромагнитного в параэлектрическое состояние, что демонстрирует

наличие магнитоэлектрического эффекта. При этом его размытие может быть проявлением размерного эффекта.

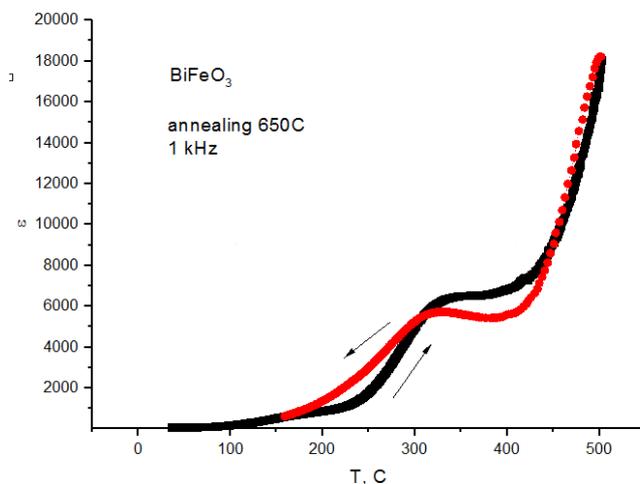


Рисунок 2 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для нагрева и охлаждения образца наночастиц  $\text{BiFeO}_3$

Авторы благодарят старшего научного сотрудника НИЛ Органического синтеза Курского государственного университета Татьяну Николаевну Кудрявцеву за оказанную помощь в синтезе образцов.

#### Библиографический список

1. Жданов А.Г., Звездин А.К., Пятаков А.П., Косых Т.Б., Viehland D. Влияние электрического поля на магнитные переходы «несоразмерная-соразмерная фаза» в мультиферроике типа  $\text{BiFeO}_3$  // ФТТ. 2006. Т. 48, вып. 1. С. 83–89.
2. Мамонова Д.В. Синтез и исследование свойств наночастиц сложных оксидов на примере алюмоиттриевого граната и феррита висмута: диссертация ..... кандидата химических наук: 02.00.21 / Мамонова Дарья Владимировна. – Санкт-Петербургский государственный университет, 2016. – 136 с.

## МЕТОД ЭКСПРЕСС АНАЛИЗА КРОВИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНТРАСТНЫХ АГЕНТОВ – НАНОЧАСТИЦ

© К.А.Воронина<sup>1</sup>, Д.А.Кравчук<sup>1</sup>, И.Б. Старченко<sup>2</sup>, Д.В. Орда-Жигулина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия ([kususha-voronina@yandex.ru](mailto:kususha-voronina@yandex.ru), [kravchukda@sfedu.ru](mailto:kravchukda@sfedu.ru)),

<sup>2</sup> ООО «Параметрика», г. Таганрог, Россия,

<sup>3</sup> К.т.н., м.н.с., Южный научный центр РАН, г. Таганрог, Россия

Рассматривается метод экспресс анализа крови человека с использованием оптоакустического эффекта в присутствии наночастиц. Целью исследования являлась разработка неинвазивного метода исследования крови с возможностью удаленной связи «пациент – медучреждение». Основным диагностическим признаком является уровень ультразвука, увеличивающийся при наличии в крови «меченых» наночастицами клеток.

**Ключевые слова:** Оптоакустика, ультразвук, наночастицы, неинвазивный метод, адгезия, туманные вычисления.

При разработке метода и алгоритмов неинвазивного оптоакустического (ОА) исследования крови и его последующей интеграции в mHealth необходимо решить задачу создания электронной медицинской системы неинвазивного исследования крови, которая будет доступна в обычном ритме жизни человека, без очередей в больницах и даже личного посещения врача.

Структура метода показана на рисунке 1.

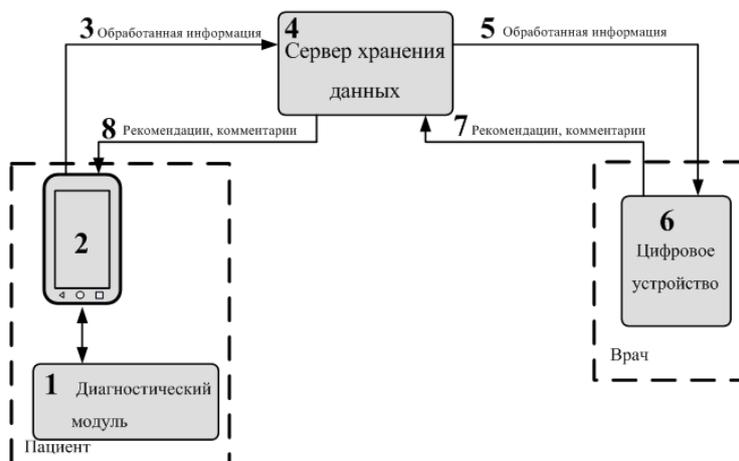


Рисунок 1– Метод неинвазивного оптоакустического исследования крови: 1 – диагностический модуль, 2 – мобильное устройство пациента, на котором происходит обработка полученной информации посредством специализированного мобильного приложения, 3 – передача данных на сервер, на котором сохраняется копия данных, 4 – сервер хранения данных, 5 – передача обработанной информации врачу, 6 - прием и анализ полученной информации на мобильном устройстве врача и принятие им решений, 7 – отправка рекомендаций и комментариев от врача на сервер, где сохраняется копия данных, 8 – передача данных на мобильное устройство пациента

Перед началом проведения анализа пациент закрепляет на своем теле диагностический модуль (ДМ) над любым средним или крупным кровеносным сосудом, например, на подколенную вену. ДМ имеет небольшие габаритные размеры и может быть закреплен над сосудами разного диаметра.

После установки ДМ на своем теле пациент принимает перорально раствор с наноразмерными объектами, адгезированными к заданному типу объектов в крови, наличие которых требуется диагностировать. Такими объектами диагностики могут являться, например, раковые клетки или тромбы. Через 10-15 минут после приема раствора пациент запускает мобильное приложение, установленное на своем мобильном устройстве и запускает начало измерений, которые проводятся ДМ, состоящего из измерительного лазерного модуля ИК диапазона и пьезокерамического приемника. Пьезокерамический приемник регистрирует суммарный уровень акустического давления, которое генерируется в результате оптоакустического преобразования в крови пациента в присутствии наноразмерных объектов [1].

Уровень суммарного измеренного акустического давления определяется уровнем акустического давления, возникающего в результате воздействия лазерного излучения на кровь ( $P_{OA}$ ); поправкой, определяющей влияние скорости кровотока ( $P_{потока}$ ) и уровнем акустического поля, возникающего при воздействии лазерного излучения на конгломерат наноразмерных объектов ( $P_{нано}$ ). Конгломерат наноразмерных объектов возникает в кровотоке при наличии диагностируемых клеток заранее определенного типа. Если этот тип клеток в кровотоке отсутствует, то уровень  $P_{нано}$  можно считать пренебрежимо малым, так как наноразмерные объекты не соберутся в конгломерат.

Геометрические размеры рассматриваемых в данной работе нанотрубок находятся в диапазоне от 1 до 100 нм в каждом из трех измерений. Таким образом, наличие отдельной наночастицы не может быть практически измерено предложенным методом. Механизм образования конгломерата наночастиц и взаимодействие одиночного наноразмерного объекта с разными типами клеток осуществляется за счет адгезии [2].

В результате взаимодействия лазерного излучения с конгломератом наноразмерных объектов возникает акустический сигнал, превышающий «эталонный» уровень акустического поля, возникающего в результате только ОА преобразования при воздействии лазерного излучения на кровь. «Эталонным» уровнем акустического давления считается сумма  $P_{OA} + P_{потока}$ .

Когда измеренный сигнал превышает «эталонный» уровень, это значит, что конгломерат наноразмерных объектов на поверхности диагностируемой клетки был зарегистрирован пьезокерамическим датчиком. Регистрация превышения измеренного акустического давления над «эталонным» свидетельствует о наличии меченой клетки, то есть служит диагностическим признаком.

Полученные в результате измерений данные обрабатываются и оцифровываются внутри диагностического модуля, затем первично обработанные данные передаются на мобильное вычислительное устройство пациента, где происходит основная обработка данных и их преобразование в удобную для врача форму. Затем обработанные данные между мобильными устройствами врача и пациента, и их копия сохраняется на сервере медицинского учреждения.

Новизной разрабатываемого метода для mHealth является применение технологии «туманных вычислений» [3, 4], что позволяет обрабатывать и хранить данные о проведенных анализах, обеспечивать удаленный контакт с врачом, в том числе и в режиме реального времени, а также разгружать каналы передачи данных и использовать уже существующую информационную инфраструктуру мобильных сетей и Интернет-провайдеров.

Разработанный метод может быть реализован практически в виде системы неинвазивного ОА исследования крови.

#### Библиографический список

1. Niu Z. [et al.]. Improving the signal analysis for in vivo photoacoustic flow cytometry // *Biophotonics and Immune Responses X*. 2015. Vol. 9324.
2. Akerman M.E. [et al.]. Nanocrystal targeting in vivo // *Proc. Natl. Acad. Sci. National Acad Sciences*. 2002. Vol. 99, № 20. P. 12617–12621.
3. Агаджанов М. mHealth — «мобильное» здравоохранение в современном мире [Электронный ресурс]. – Электронный ресурс для IT-специалистов, издаваемый компанией «ТМ»:[сайт].[2014].– URL: <https://habr.com/company/medgadgets/blog/227159/> (дата обращения: 28.07.2018).
4. Frank Alexander Kraemer, Anders Eivind Braten, Nattachart Tamkittikhun D.P. Fog Computing in healthcare – a review and discussion // *EEE Access*. 2017. Vol. 5. № 9206–9222.

# ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ $R_2Ge_2O_7$ , $R_2Sn_2O_7$ И $R_2Ti_2O_7$ ( $R = Pr-Lu$ )

© Л.Т. Денисова, Н.А. Галияхметова, В.М. Денисов

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия (e-mail: antluba@mail.ru)

Твердофазным методом получены оксидные соединения  $R_2Ge_2O_7$ ,  $R_2Sn_2O_7$  и  $R_2Ti_2O_7$ . Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние температуры (350-1000 К) на их теплоемкость. На основе зависимостей  $C_p = f(T)$  рассчитаны их термодинамические свойства. Установлено наличие тетрад-эффекта для анализируемых систем.

**Ключевые слова:** германаты, станнаты и титанаты редкоземельных элементов, теплоемкость, термодинамические свойства.

В течение длительного времени не ослабевает интерес исследователей и практиков к сложным оксидным соединениям на основе редкоземельных элементов  $R_2Ge_2O_7$ ,  $R_2Sn_2O_7$  и  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Pr-Lu$ ). Связано это с возможностями их практического применения в различных областях науки и техники. Для них имеются данные о получении нано- и монокристаллов, структуре, электрофизических свойствах. Несмотря на большое к ним внимание, некоторые их свойства исследованы недостаточно. В первую очередь это относится к теплофизическим характеристикам.

В настоящей работе получены новые и обобщены полученные нами ранее данные по высокотемпературной теплоемкости соединений  $R_2Ge_2O_7$ ,  $R_2Sn_2O_7$  ( $R = Pr-Lu$ ) и  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Nd, Sm, Gd, Er, Lu$ ).

Все оксидные соединения получены твердофазным синтезом из исходных оксидов  $R_2O_3$ ,  $GeO_2$ ,  $SnO_2$  и  $TiO_2$ . Их структура исследована с использованием дифрактометра X'Pert Pro MPD (PANalytical, Нидерланды). Высокотемпературную теплоемкость (350-1000 К) измеряли в платиновых тиглях на термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Германия). Экспериментальные результаты обрабатывали с помощью пакета анализа NETZSCH Proteus Thermal Analysis. Ошибка измерений не превышала 2 %. В качестве примера на рисунке 1 приведены данные для  $Gd_2Sn_2O_7$ ,  $Gd_2Ti_2O_7$  и  $Gd_2Ge_2O_7$ .

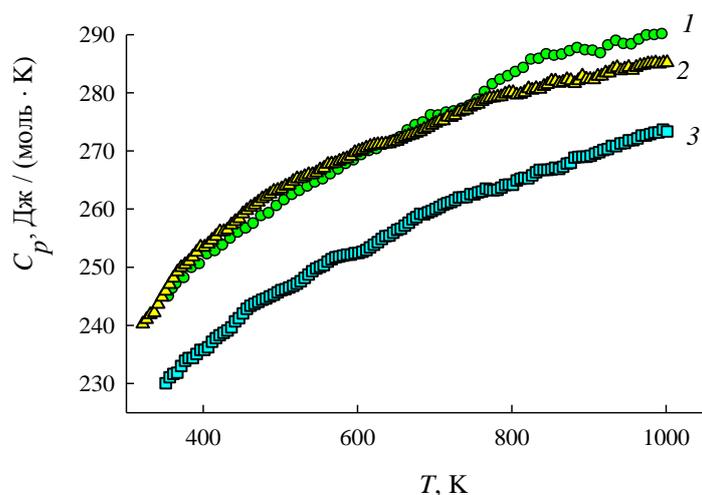


Рисунок 1 – Влияние температуры на теплоемкость  $Gd_2Sn_2O_7$  (1),  $Gd_2Ti_2O_7$  (2),  $Gd_2Ge_2O_7$  (3)

Установлено, что для практически всех соединений температурные зависимости теплоемкости хорошо описываются классическим уравнением Майера-Келли

$$C_p = a + bT - cT^2. \quad (1)$$

Например, для  $Gd_2Ge_2O_7$ ,  $Gd_2Sn_2O_7$  и  $Gd_2Ti_2O_7$  (рисунок 1) уравнение (1) имеет соответственно следующий вид (Дж/(моль К):

$$C_p = (236.46 \pm 0.52) + (40.10 \pm 0.60) \cdot 10^{-3} T - (25.98 \pm 0.55) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (2)$$

$$C_p = (247.62 \pm 0.80) + (47.10 \pm 0.80) \cdot 10^{-3} T - (24.89 \pm 0.91) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (3)$$

$$C_p = (263.75 \pm 0.49) + (25.60 \pm 0.50) \cdot 10^{-3} T - (33.04 \pm 0.47) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (4)$$

На основании зависимостей  $C_p = f(T)$  по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны термодинамические функции (изменения энтальпии, энтропии и приведенной энергии Гиббса) оксидных соединений.

При анализе свойств соединений на основе редкоземельных элементов учитываю наличие тетрад-эффекта, выделяя при этом четыре группы: РЗЭ: La-Nd, Pm-Gd, Gd-Ho, Er-Lu. Нами установлено, что наблюдается корреляция между значениями удельной теплоемкости и порядкового номера  $n$  (или ионного радиуса  $r^{3+}$ ) в пределах соответствующих тетрад, значения  $c_p^0$  для  $R_2O_3$  и  $R_2Sn_2O_7$  меняются симбатно, т.е. имеют подобный вид. Полученные данные показаны на рисунке 2.

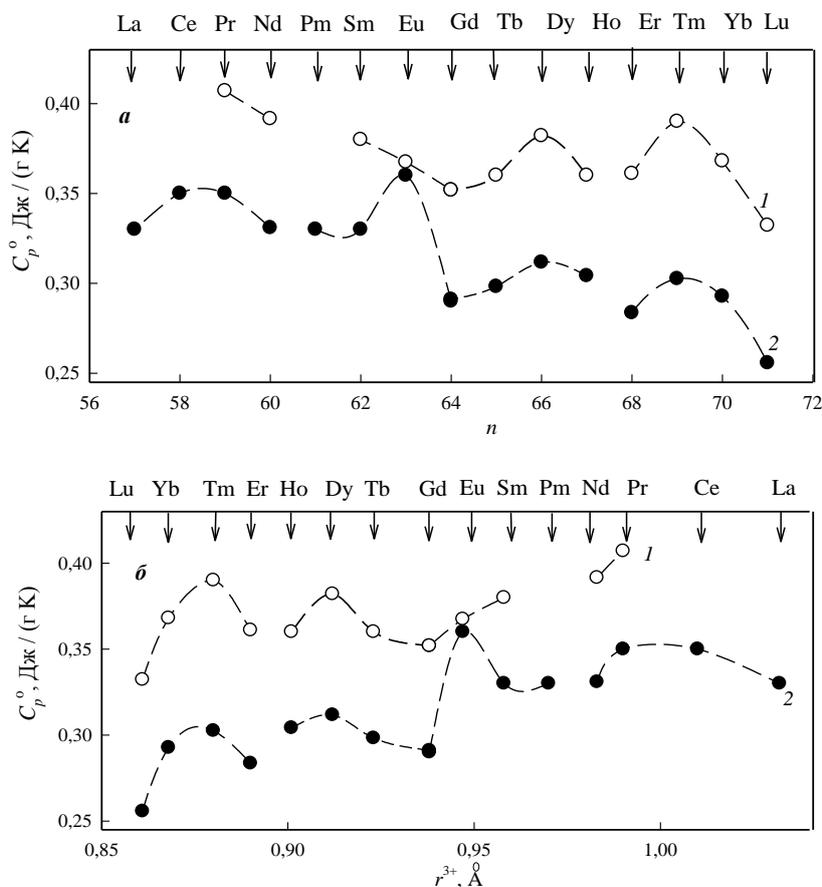


Рисунок 2 – Изменение удельной теплоемкости соединений  $R_2Sn_2O_7$  (1) и  $R_2O_3$  (2) в зависимости от порядкового номера (а) и радиуса иона (б)

Эти результаты свидетельствуют о том, что подобная корреляция наблюдается для исследованных нами соединений. Отметим, что подобное было установлено нами ранее для купратов и ванадатов РЗЭ, а так же для соединений  $R_3Al_5O_{12}$ ,  $R_3Ga_5O_{12}$  и  $R_3Fe_5O_{12}$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке работ, выполняемых в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации Сибирскому федеральному университету на 2017-2019 годы (проект 4.8083.2017/8.9 «Формирование банка данных термодинамических характеристик сложнооксидных полифункциональных материалов, содержащих редкие и рассеянные элементы»).

## НАНОЧАСТИЦЫ ЯНУСА В ЛЕКАРСТВЕННОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗЕ

© П.В. Мелков<sup>1</sup>, Д.А. Кравчук<sup>1</sup>, И.Б. Старченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, г. Таганрог, Россия,  
(house.melkov@gmail.com, [kravchukda@sfedu.ru](mailto:kravchukda@sfedu.ru)),

<sup>2</sup>ООО «Параметрика», г. Таганрог, Россия

*В данной работе приведены результаты исследования физических свойств частиц Януса и их пригодности для электрофореза, выполнено моделирование поля распределения наночастиц в жидкости при электрофорезе и электрофоретической подвижности. Данная процедура может использоваться в области физиотерапии для адресной доставки лекарственного вещества.*

**Ключевые слова:** Наночастицы, электрофорез, подвижность, активность частиц, физиотерапия.

Лекарственный электрофорез – физиотерапевтический метод электротерапии, заключающийся в сочетанном воздействии на организм гальванизации (постоянного тока малой силы и напряжения) и лекарственных препаратов. Медицинские препараты переносятся электрическим полем к очагу поражения благодаря возникновению под действием тока электролитической диссоциации, т.е. распаду лекарств на разнозаряженные ионы и продвижению их к электродам противоположного полюса через органы и ткани человеческого тела. Применение медицинских препаратов в сочетании с наночастицами определенной конфигурации по данным литературы позволит достичь большей эффективности терапевтических процедур.

В рамках данной работы рассматривается применение Янус-частиц в биологии, где их можно использовать для доставки лекарств, диагностики пораженных органов, а также магнитотермической терапии онкологических заболеваний и прочего [1]. Они были названы в честь древнего бога Януса, у которого было два лица. Эти бифункциональные композитные наночастицы характеризуются наличием анизотропии физических и физико-химических свойств. Их характерной особенностью является возможность их самосборки в достаточно сложные иерархические структуры непосредственно в растворе и на гетерофазных границах раздела. Для этих частиц существует возможность дальнейшей химической модификации их отдельных частей, это расширяет область их практического использования. В ходе экспериментов учёными было выяснено, что дендримеры обладают функцией направленного транспорта лекарств, которые уничтожают раковые клетки. В результате самоорганизации дендримеров могут образоваться такие структуры, как дендримеросомы, которые оказались очень полезны для направленного транспорта лекарств.

Было выполнено моделирование электрофоретической активности частицы в заданном электрическом поле [2, 3], результаты которого представлены на рисунке.

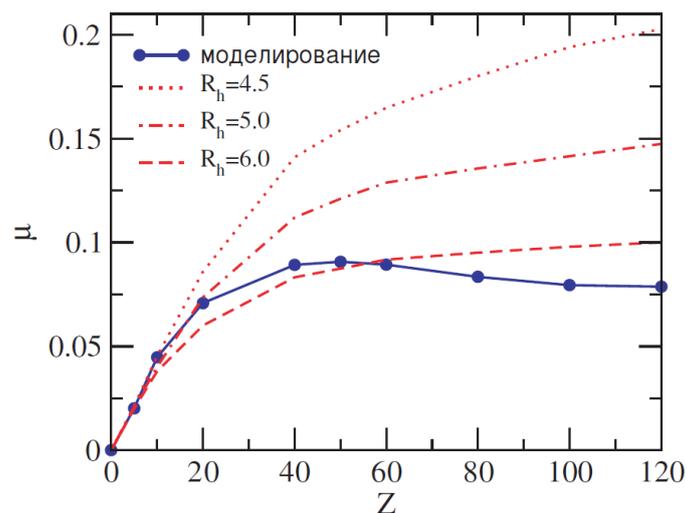


Рисунок – Электрофоретическая подвижность частицы с зарядом  $Z_M$  и радиусом  $R_M = 3$  нм при величине поля  $E_e = 0,2$  в ячейке моделирования длиной 30 единиц

Исходя из результатов моделирования, видно, что погрешность моделирования увеличивается с увеличением заряда частицы, так, при использовании результатов моделирования необходимо применять в реальных исследованиях поле с меньшими значениями напряжённости, компенсируя малую подвижность наночастиц гелями и другими проводящими жидкостями.

#### Библиографический список

1. Двучленные частицы Януса [Электронный ресурс]. – URL: [http://www.nanometer.ru/2009/09/23/technology\\_157030.html](http://www.nanometer.ru/2009/09/23/technology_157030.html).
2. Hsu J., Huang H., Yeh L., Tseng S. Electrophoresis of a Particle at an Arbitrary Surface Potential and Double Layer Thickness: Importance of Nonuniformly Charged Conditions // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, no. 5. P. 2997–3004.
3. Старченко И.Б., Кравчук Д.А., Созинова А.М. Моделирование распределения наночастиц в дисперсной жидкости для повышения эффекта от физиотерапии // *Моделирование, оптимизация и информационные технологии*. 2018. Т. 6, № 1 (20). С. 21–29.

# ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ХЛОПКА

© К.С. Момзякова, Т.Р. Дебердеев, А.В. Ибрагимов, Р.Я. Дебердеев

Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань,  
Россия ([ksunya-fadeeva@yandex.ru](mailto:ksunya-fadeeva@yandex.ru), [deberdeev@mail.ru](mailto:deberdeev@mail.ru), [artyom0696@mail.ru](mailto:artyom0696@mail.ru),  
[rudeberdeev@mail.ru](mailto:rudeberdeev@mail.ru))

*В настоящей работе описано оригинальное технологическое решение, позволяющее получать наноцеллюлозу из хлопка с использованием дефибриляции и измельчения на модифицированном экструзионном агрегате и последующим кислотным гидролизом порошкообразного полуфабриката. Исследованы структура и свойства полученных образцов наноцеллюлозы.*

**Ключевые слова:** наноцеллюлоза, хлопок, модифицированный экструзионный агрегат, сдвиговые деформации.

Наноцеллюлоза (НЦ) – форма целлюлозы, характеризующаяся нанометровым размером частиц. Особенность данного материала заключается в уникальном сочетании его прочностных свойств с биоразлагаемостью, биосовместимостью, псевдопластичностью и низкой плотностью [1]. Как правило, для получения НЦ используется дорогостоящее оборудование (микрофлюидизаторы, гомогенизаторы), не позволяющее производить НЦ в промышленных масштабах, а также длительные и энергозатратные стадии кислотного и ферментативного гидролиза.

Целью работы является исследование возможности оптимизации стандартной технологии получения НЦ путем введения стадии дефибриляции и измельчения исходного целлюлозосодержащего сырья на модифицированном экструзионном агрегате. Конструкция используемого экструзионного агрегата подробно описана в [2].

Исходное хлопковое сырьё подвергалось последовательному выполнению следующих стадий: обработка исходного сырья влажностью 80 % на модифицированном экструзионном агрегате; сушка обработанной массы на открытом воздухе; размол сухой целлюлозы на молотковой дробилке; обработка полученного порошкообразного полуфабриката смесью  $H_2SO_4$  и  $H_2O_2$ ; отмыв полученной дисперсии до  $pH=7$ ; ультразвуковая обработка (частота 20 кГц, мощность 0,5 кВт) в течение 10 мин.

По результатам работ установлено, что применение стадии экструзионного воздействия на модифицированном экструзионном агрегате позволяет получать порошковую целлюлозу, а последующий кислотный гидролиз – нанокристаллическую целлюлозу с регулируемыми характеристиками.

Получено, что увеличение концентрации  $H_2SO_4$  с 10 % до 30 % приводит к смещению пика распределения наночастиц по размерам в область более мелких частиц, снижению степени полимеризации и увеличению степени кристалличности.

Получено, что экструзионная обработка исходного волокнистого сырья позволяет в 2 раза сократить расход реагентов на последующей стадии кислотного гидролиза.

## Библиографический список

1. Dufresne A. Nanocellulose from nature to High Performance Tailored Materials. France, 2012. – 477 p.
2. Момзякова К.С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т., Ибрагимов А.В., Дебердеев Р.Я. Исследование дисперсного состава порошков целлюлозы полученных с

использованием экструзионных технологий // Вестник Казанского технологического университета. Казань, 2019. №6. С.75–78.

*Работа выполнена в рамках гранта РФФИ, проект № 18-29-18077.*

# ВЫБОР МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПНЕВМОТРАНСПОРТА СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В ЗАТОРМОЖЕННОМ ПЛОТНОМ СЛОЕ

© А.Г. Мухаметзянова, А.О. Панков, А.А. Абдрахманова

Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет, г. Казань, Россия ([asia@kstu.ru](mailto:asia@kstu.ru), [pankov.andrey@gmail.com](mailto:pankov.andrey@gmail.com), [abdrakhmanova.alina93@yandex.ru](mailto:abdrakhmanova.alina93@yandex.ru))

*Пневмотранспорт в заторможенном плотном слое является перспективным методом перемещения сыпучих материалов при предельно малых скоростях потока газа. Несмотря на значительное количество научных публикаций, посвященных изучению такого метода доставки сыпучих материалов и накопленный опыт промышленной эксплуатации, особенности и влияние на процесс технологических и других параметров остаются малоизученными.*

**Ключевые слова:** математическая модель, пневматический транспорт в плотном слое, заторможенный плотный слой, поршневой режим, методы исследования, сыпучие материалы.

Изучать какое-либо гидроаэродинамическое явление можно тремя способами: теоретически, экспериментально или численно.

При теоретическом исследовании определяются, скорее, результаты решения задачи согласно используемой математической модели, а не характеристики действительного физического процесса. Для интересующих нас физических процессов математическая модель состоит, главным образом, из системы дифференциальных уравнений. Если бы для решения этих уравнений использовались только методы классической математики, то вряд ли удалось бы рассчитать многие имеющие практический интерес явления. На основании классических работ по гидроаэромеханике можно прийти к выводу, что в аналитическом виде можно получить решение только небольшой части задач, имеющих практический интерес. Кроме того, эти решения часто содержат бесконечные ряды, специальные функции, трансцендентные уравнения для собственных значений и т.д., и их числовая оценка может представлять весьма трудную задачу.

Что касается экспериментальных методов, то в основном для изучения гидроаэродинамических процессов используются разнообразные оптические приемы. Механические и химические установки применяются реже и главным образом для измерения интегральных динамических и концентрационных характеристик потоков или помещенных в поток тел. Развитие оптических методов проведения экспериментов в значительной мере обусловлено огромной важностью, которую имеет визуализация явления, позволяющая проанализировать на качественном уровне внутреннюю структуру течения, для исследования нелинейных гидроаэродинамических процессов. Пузырьковый метод, применение красителей, трассирующих частиц и нитей, метод масляной пленки и масляных капель, метод запыления, химические способы визуализации, искровой метод, метод электрохемилюминесценции; теневой, интерферометрический, голографический методы, методы конденсации и кристаллизации, Шлирен-метод – это далеко неполный перечень методов визуализации, наиболее широко применяемых в современных экспериментах. По той же причине визуализация играет огромную роль при численном моделировании гидродинамических процессов. Однако, эксперименты, базирующиеся на визуализации, как правило, дают качественную информацию о распределении плотности и давления в исследуемой области. Датчики могут зарегистрировать

числовые значения (в основном давления) лишь в тех точках пространства, где они установлены. При этом наличие датчиков искажает структуру исходного явления, что приводит к существенным погрешностям и систематическим ошибкам, оценка которых весьма затруднительна. Таким образом, не умаляя значения экспериментальных исследований (именно эксперимент в конечном итоге является критерием правильности теории и точности численных методов), можно отметить следующие принципиальные недостатки, касающиеся методологии получения и оценки информации при экспериментальном исследовании гидроаэродинамических явлений:

1. Получение количественных результатов возможно лишь в ограниченном числе точек, в которых установлены датчики, при этом приборы могут своим присутствием изменять начальную конфигурацию задачи, оказывая негативное влияние на постановку эксперимента и на точность получаемых результатов.

2. Оптические и другие экспериментальные методы, которые не создают возмущений в исследуемом потоке, очень дороги и требуют оптический доступ до объекта исследования, что не всегда возможно. Также они, как правило, позволяют получить только качественную информацию об интересующей характеристике.

3. Проведение экспериментальных исследований в целом ряде важных с практической точки зрения задач крайне затруднено или вообще невозможно. Например, для исследования процессов при экстремальных температурах и давлениях и т.п.

Однако, текущее состояние развития средств и методов эксперимента в совокупности с возможностями современных высокопроизводительных компьютеров, позволяют во многом преодолеть указанные недостатки.

Численные методы исследования гидродинамических процессов лишены многих перечисленных недостатков. Они применимы в любых пространственных и временных диапазонах, при любых давлениях и температурах. Численные методы позволяют получить распределение всех гидроаэродинамических параметров во всей расчетной области и в каждой отдельно взятой ячейке. Если процесс нестационарный, то при численном моделировании исследователь имеет возможность качественно и количественно проследить эволюцию изучаемого явления. Эти преимущества сделали численное моделирование основным инструментом в исследовании сложных, нелинейных и нестационарных процессов гидроаэродинамики. Ввиду того, что постановка задачи, получение и анализ результатов при численном моделировании методологически схожи с теми же операциями при постановке эксперимента; совокупность подготовки начальных данных, разработки метода решения и его алгоритма, создания компьютерного кода и процедур обработки результатов получила название "численного эксперимента". А область науки, посвященная численным экспериментам в гидродинамике, оформилась в отдельную дисциплину – вычислительную гидродинамику (в английской транскрипции Computational Fluid Dynamics или CFD). Отметив преимущества численных экспериментов необходимо отметить и их недостатки:

1. Значительные затраты машинного времени.
2. Трудность или невозможность корректной постановки граничных условий некоторых типов.
3. Жесткие требования к оперативной памяти, быстродействию и другим характеристикам вычислительной машины.
4. Неустойчивость работы схем в некоторых режимах.
5. Сложность разработки универсальных программ, применимых для изучения различных явлений в рамках единого подхода.

Все вышеперечисленные недостатки приводят к тому, что для подтверждения адекватности построенных математических моделей необходимо проводить сравнение расчетных данных с результатами физического эксперимента. Что значительно ограничивает самостоятельность численного моделирования как метода исследования. Тем не менее, значение численных методов решения задач в гидроаэродинамике неуклонно возрастает. Появление новой высокопроизводительной компьютерной техники открывает огромные возможности для применения CFD-технологий в решении еще вчера казавшихся неразрешимыми проблем.

Таким образом, для того чтобы повысить полноту и достоверность полученных данных о сущности изучаемых явлений и процессов необходимо использовать комбинацию различных методов исследования.

Целью настоящей работы является рассмотрение методов трехмерного численного моделирования пневмотранспорта сыпучих материалов в заторможенном плотном слое. Используемые численные методы анализа движения частиц в газовом потоке должны предоставлять следующие возможности:

- описание воздействия газовой фазы на отдельные частицы, в том числе за счет турбулентных пульсаций.

- описание взаимодействия двух и более частиц друг с другом, как за счет трения, так и за счет ударов и пульсаций.

- описание взаимодействия частиц со стенками трубопровода, как в продольном (за счет силы тяжести), так и в поперечном (за счет соударений) направлениях.

- описание действия сил, затрудняющих выход частиц из трубопровода (действие затормаживающего устройства или наклонных к выходу стенок трубы). Этот эффект создается за счет совместного действия сил трения «частица-частица» и «частица-стенка».

Для моделирования таких сложных гидроаэродинамических явлений применяются следующие подходы [2–5]:

1. Подход Эйлера к обоим фазам (как газовой, так и сыпучего материала) на основе статистического осреднения обеих фаз.

2. Рассмотрение движения твердой фазы с использованием функций распределения: модели с понятиями «псевдо-температуры твердого» («solidtemperature») и «псевдо-давления твердого» («solidpressure») – так называемая «кинетическая» теория сыпучей среды.

3. Подход Лагранжа и его модификации (метод дискретных частиц (DEM) и метод «частиц в ячейке» (PIC или MPPIC)).

Исследуя возможные варианты математической модели с учетом их достоинств и недостатков применительно к описанию процессов, происходящих в ЗПС, нами была выбрана модель DEM [6].

Основные причины выбора следующие:

1. Модель предоставляет наиболее полный учет взаимодействий «частица-частица» и «частица-стенка», т.к. именно эти взаимодействия во многом определяют основные особенности движения ЗПС.

2. Возможность органичного учета вращения частиц, т.к. без учета вращения получаются не всегда корректные данные, и часто меняется даже качественная картина при движении плотных частиц, особенно в плотных слоях.

Процессы пневмотранспорта сыпучих материалов исследовались с помощью следующих программных комплексов:

- Star CCM+ (ранее Star CD)

- MFIХ

- AnsysFLUENT (начиная с версии 12)

После прогона пробных модельных задач нами была выбрана расчётная программа MFIX.

Данный пакет программ, разработанный в американской национальной лаборатории энергетических технологий (NETL) и предназначен специально для расчета движения частиц в потоке газа.

Один из блоков программы специально реализует DEM-методику движения частиц. Модель реализована достаточно подробно. Имеет развитые методы взаимодействия частица-частица и частица-газ.

Основным недостатком следует признать работу только с ортогональными сетками (хотя в условиях несложных геометрий этот недостаток не столь существен).

Следующим шагом после выбора математической модели и компьютерной программы будет реализация математического эксперимента с целью изучения процесса кризиса заторможенного плотного слоя и его перехода в другие режимы. Полученные результаты поспособствуют разработке практических рекомендаций по выбору надежных параметров пневмотранспорта в режиме заторможенного плотного слоя в зависимости от условий его работы и свойств твердой фазы.

#### Библиографический список

1. Konrad K. Powder Technology, 49, №1, 1–35 (1986)
2. Вараксин А.Ю. Столкновения в потоке газа с твердыми частицами. М.: Физмлит, 2008. – 312 с.
3. Jakobsen H.A. Chemical Reaction Modeling: Multiphase Reactive Flows. Springer, 2014. – 1535 p.
4. Wei Xu, David S. De Croix Xin Sun Powder Technology, 253, №2, 385–392 (2014).
5. Snider D. M., 2001. Journal of Computational Physics, 170, №2, 523–549 (2001).
6. Klinzing G.E., Rizk F., Marcus R., Leung L.S. Pneumatic Conveying of Solids: A Theoretical and Practical Approach. Springer, 2010. – 435 p.

# СИНТЕЗ БИОМИМЕТИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

© Хоанг Вьет Хунг, М.А. Трубицын, Л.В. Фурда

Белгородский государственный национальный исследовательский университет,  
г. Белгород, Россия ([hung.hoangviet191290@gmail.com](mailto:hung.hoangviet191290@gmail.com), [troubitsin@gmail.com](mailto:troubitsin@gmail.com),  
[furda@bsu.edu.ru](mailto:furda@bsu.edu.ru))

*В рамках исследования был разработан способ получения нанокристаллического кремнийсодержащего гидроксиапатита в присутствии цитрат-ионов. Синтезированные материалы охарактеризованы различными физико-химическими методами. Результаты анализа показали, что полученные образцы являются однофазными. Частицы имеют сферическую форму размером от 15,7 до 85,5 нм.*

**Ключевые слова:** гидроксиапатит, биомиметический, наноструктурный, кремнийсодержащий, биосовместимость, цитрат-ионы, морфология.

В настоящее время синтетический гидроксиапатит [ГАП,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ] является перспективным биоматериалом для реставрации костной ткани в ортопедии и стоматологии благодаря его биологическому сходству с минеральной составляющей кости человека [1]. В этом аспекте ГАП обладает целым рядом ценных свойств: биосовместимостью, остеокондуктивностью и способностью к остеоинтеграции.

Недавние исследования показали, что биоактивность материалов на основе ГАП может регулироваться путем химического модифицирования биосовместимыми ионами (например  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SiO}_4^{4-}$ ), которые входят в состав биоапатита [2]. Известно, что кремний играет важную роль в формировании и росте костной ткани в условиях *invitro* и *invivo*. Кроме того, было установлено, что ГАП, модифицированный ионами кремния, способствует улучшенной пролиферации остеобластов и росту внеклеточного матрикса, а также ускоренной минерализации костной ткани. В связи с этим синтез и исследование биомиметического гидроксиапатита представляет собой актуальную физико-химическую задачу.

Также известно, что важную роль в формировании наноструктурного биоапатита в организме человека и животных играют цитрат-ионы [3]. Они влияют на морфологию и размер кристаллов формирующегося наноструктурного гидроксиапатита.

Целью настоящей работы являлось синтез биомиметического гидроксиапатита в присутствии цитрат-ионов.

В данной работе был синтезирован нанокристаллический Si-ГАП с молярным соотношением  $\text{Ca}/(\text{PO}_4^{3-} + \text{SiO}_4^{4-}) = 1,67$ ; степенью замещения ионов  $\text{PO}_4^{3-}$  ионами  $\text{SiO}_4^{4-}$   $x = 1,0$  ( $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП) в присутствии 0,5 М лимонной кислоты методом химического осаждения из водных растворов [4]. В качестве прекурсора ионов  $\text{SiO}_4^{4-}$  использовался спиртовой раствор ТЭОС ( $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ) с объемным соотношением  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):(\text{ТЭОС}) = 1:1$ . Объектом сравнения был выбран немодифицированный ГАП.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что полученный образец  $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП является однофазным (рисунок 1) с параметрами элементарной ячейки  $a=b=0,9518$ ;  $c=0,6820$  и частицы  $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП принадлежат к пространственной группе  $R\bar{6}_3/m$  гексагональной системы. При внедрении в решетку ГАП силикат-ионов наблюдается уменьшение размера первичных кристаллов  $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП (2,06 нм) по сравнению с немодифицированным ГАП (6,99 нм).

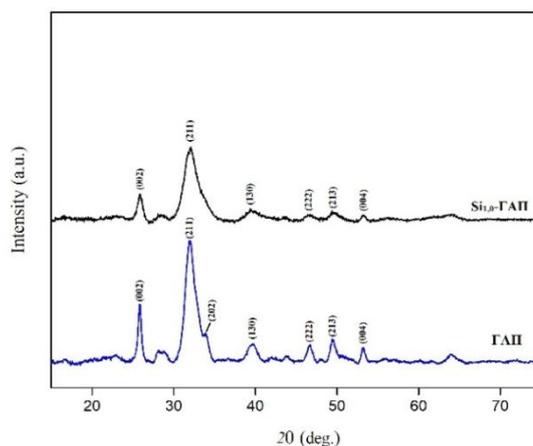


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов ГАП и  $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП

Морфологические характеристики полученного образца, такие как форма, размер частиц исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Результаты анализа показывали, что частицы  $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП имеют сферическую форму размером от 15,7 до 85,5 нм. На рисунке 2 представлено ПЭМ-изображение образца  $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП.

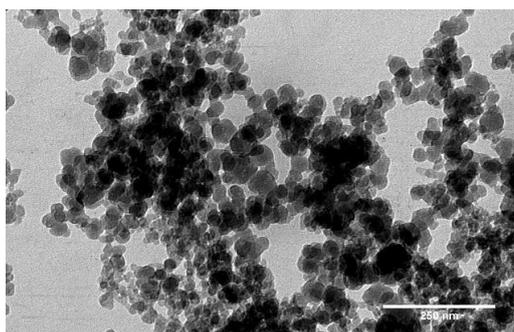


Рисунок 2 – Изображение частицы  $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП, полученное на просвечивающем электронном микроскопе

Таким образом, в ходе проведенных исследований получен кремний-содержащий гидроксиапатит  $\text{Si}_{1,0}$ -ГАП и охарактеризован физико-химическими методами анализа. Полученные данные дают основание предполагать, что введение кремния в структуру ГАП может положительно влиять на биологическую активность исследуемых материалов.

#### Библиографический список

1. Eshtiagh-Hosseini H., Housaindokht M.R., Chahkandi M. Effects of parameters of sol-gel process on the phase evolution of sol-gel-derived hydroxyapatite // Mater. Chem. Phys. 2007. Vol. 106, № 2–3. P. 310–316.
2. Best S. [et al.]. The Osteogenic Behaviour of Silicon Substituted Hydroxyapatite // Key Eng. Mater. 2007. Vol. 361–363. P. 985–988.
3. Hu Y.-Y., Rawal A., Schmidt-Rohr K. Strongly bound citrate stabilizes the apatite nanocrystals in bone // Proc. Natl. Acad. Sci. 2010. Vol. 107, № 52. P. 22425.

4. Abidi S.S.A., Murtaza Q. Synthesis and Characterization of Nano-hydroxyapatite Powder Using Wet Chemical Precipitation Reaction // J. Mater. Sci. Technol. 2014. Vol. 30, № 4. P. 307–310.

# БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ КАК КОМПОНЕНТЫ КОСМЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

© Ю.А. Шигабиева, С.А. Богданова, М.А. Сысоева

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия ([romanovakstu@yandex.ru](mailto:romanovakstu@yandex.ru), [polyswet@mail.ru](mailto:polyswet@mail.ru), [oxygen1130@mail.ru](mailto:oxygen1130@mail.ru))*

*Получены и исследованы экстракты трютового гриба чага в качестве многофункциональных компонентов косметических композиций. Выявлена их высокая антиоксидантная активность, значения которой варьируются в зависимости от условий введения. С помощью метода динамического рассеяния света показано, что исследуемые экстракты имеют частицы дисперсной фазы наноразмерного диапазона, что повышает их биологическую доступность. Разработаны рецептуры и технологии получения систем косметического назначения с данными активными компонентами.*

**Ключевые слова:** *экстракт чаги, наночастицы, косметические композиции, антиоксидантная активность, пенообразующая способность, реологические свойства.*

Одним из ведущих направлений современной косметологии является разработка средств, предназначенных для профилактики преждевременного старения кожи и волос и коррекции возрастных изменений – anti-age косметики. Биологически активные вещества в их составе, антиоксиданты, борются с окислительным стрессом кожи, связанным с избытком образования в ней активных форм кислорода [1, 2]. В системах косметического назначения используются как природные (каротиноиды, флавоноиды, катехины и др.), так и синтетические антиоксиданты (ионол, оксипиридины, дитиооктановая кислота) [3, 4]. Ведется активный поиск новых полифункциональных компонентов с антиоксидантными свойствами. Субстанции, получаемые из природного сырья, нетоксичны, обладают положительным физиологическим и косметическим действием на кожу [5]. Ранее в наших работах было показано, что экстракты природных антиоксидантов имеют коллоидную природу [6]. Особое место занимают системы с наноразмерными частицами дисперсной фазы, поскольку при применении они способны проникать в кожные покровы по межклеточному и трансклеточному путям, проявляя максимальную биологическую активность [7].

Актуальной тенденцией в производстве косметических средств является разработка и исследование инновационных рецептур с экстрактами древесных грибов, в частности, с экстрактами чаги – высокоэффективными антиоксидантами [8]. Вместе с тем, их взаимодействие с традиционными компонентами гетерогенных косметических композиций, влияние на комплекс коллоидно-химических свойств изучены недостаточно.

Целью данной работы является получение сухих экстрактов чаги, изучение их коллоидно-химических характеристик, фракционного состава, антиоксидантной активности и разработка косметических композиций с их использованием.

Экстракты чаги были получены мацерацией сырья с СВЧ обработкой мощностью 90 Вт и 180 Вт при температуре, позволяющей сохранить их терапевтическую активность. Эти биологически активные добавки характеризуются высоким содержанием меланина, ярко выраженными антиоксидантными свойствами, а также малой токсичностью. Их антиоксидантную активность определяли вольтамперометрическим методом на приборе прибора «ЦветЯуза-01-АА». Измерение размеров и  $\zeta$ -потенциала частиц дисперсной фазы экстрактов осуществляли на анализаторе Zetasizer Nano ZS компании Malvern Instruments при температуре  $25 \pm 2$  °С.

Поверхностное натяжение данных систем на границе раздела жидкость-воздух измеряли методом отрыва кольца (Дю-Нуи) на тензиометре К6 фирмы Kruss. Краевой угол смачивания, определяли методом сидящей капли при помощи катетометра КМ-8, снабженного микрометрической насадкой.

Водородный показатель рН является одним из главных нормативных показателей для косметических средств. Его измерения проводили потенциометрическим методом с помощью рН-метра милливольтметра рН-410. Пенообразующая способность гелей для душа с экстрактами чаги определяли методом Росс-Майлса при температуре  $t=37\pm 2$  °С. Реологические свойства полимерных гелевых композиций изучали методом ротационной вискозиметрии на приборе «Reotron» в режиме контролируемой скорости сдвига.

Поскольку исследуемые экстракты чаги представлены сухой формой, для получения косметических композиций с ними на начальном этапе был осуществлен подбор жидкой среды, в которой будут предварительно диспергированы эти активные добавки. В качестве данных сред были выбраны компоненты, которые применяются в составе многих косметических средств: вода, спирт этиловый, пропиленгликоль и глицерин. Методом вольтамперометрии было выявлено, что водно-глицериновая дисперсионная среда экстрактов чаги обладает наибольшей антиоксидантной активностью.

Методом динамического и электрофоретического рассеяния света установлено, что размер частиц их дисперсной фазы зависит от способа экстракции, концентрации и природы дисперсионной среды. Выявлено, что частицы исследуемых систем обладают отрицательным зарядом и размерами нанодиапазона – порядка 20–30 нм, что свидетельствует об их выраженной биологической доступности.  $\zeta$ -потенциал имеет высокие значения, что говорит о коллоидной устойчивости. Полученные водно-глицериновые системы экстрактов обладают низкой полидисперсностью. Полученные результаты позволяют использовать данные биологически активные добавки в качестве косметических ингредиентов в оптимальных концентрациях.

Нами были разработаны рецептуры косметических композиций – гелей для душа, очищающих лосьонов, полимерных гелей. Состав гелей для душа и очищающих лосьонов представлен комплексом ПАВ и со-ПАВ, загустителями, увлажняющими компонентами, регуляторами рН, консервантами, отдушками. В рецептуру полимерных гелей входили гелеобразователь Carbomer 141, глицерин, триэтаноламин, вода, экстракты, консерванты, эстетические добавки.

В связи с тем, что очищающая способность лосьонов связана с их растекаемостью по поверхности кожи, методом сидящей капли был определен краевой угол смачивания данных композиций с экстрактами чаги. Показано, что они обладают высокой смачивающей способностью, что согласуется с данными тензиометрических исследований.

Методом Росс-Майлса установлено, что пенообразующая способность гелей для душа возрастает в присутствии экстрактов грибов, что, очевидно, связано, с наличием в них поверхностно-активных компонентов.

С помощью реологических исследований полимерных гелей с данными активными компонентами показано, что все композиции являются неньютоновскими вязкопластичными жидкостями, для которых характерно асимптотическое уменьшение вязкости с ростом нагрузки [9]. Введение биологически-активных добавок в гелевые системы снижает в допустимых пределах значения прочностных характеристик – вязкости, предела текучести, коэффициента консистенции, времени релаксации, что является положительным моментом с технологической и практической точки зрения, способствует равномерному нанесению композиции. Это может быть связано со

встраиванием коллоидных частиц экстрактов в пространственную сетку и перераспределением энергии связей.

На основании данного исследования показано, что экстракты чаги являются высокоэффективными наносистемами антиоксидантного действия, а косметические композиции на их основе соответствуют всем необходимым требованиям.

#### Библиографический список

1. Кузьменко Д.И. Свободнорадикальное окисление липидов, активные формы кислорода и антиоксиданты: роль в физиологии патологии клетки / Д.И. Кузьменко, В.Ю. Серебров, С.Н. Удинцев. – Томск: ТПУ, 2007. – 214 с.
2. Эрнандес Е. Как выбрать антиоксидантную косметику / Е. Эрнандес // Косметика и медицина. 2010. № 1. С. 17–20.
3. Коллоидно-химические свойства гетерогенных косметических композиций с аминокислотным комплексом лития / Ю.А. Шигабиева [и др.] // Вестник Казан. технолог. ун-та. Казань, 2012. Т. 15, № 16. С. 44–47.
4. Исследование физико-химических свойств хромогенных комплексов трутовиков плоского и окаймленного / А.И. Носов [и др.] // Химия раст. сырья. 2013. № 3. С. 195–200.
5. Олдфилд Т., Картер Т. Использование антиоксидантов для обеспечения качества косметических средств / Т. Олдфилд, Т. Картер // *Sofw J.* 2005. № 6. С. 24–30.
6. Сысоева М.А. Высокодисперсные коллоидные системы и меланины чаги. Казань: Из-во КНИТУ, 2013. – 224 с.
7. Папина Р.И., Костюк Г.В., Терентьев А.А. Органические и гибридные наноматериалы: получение, исследование, применение. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2011. – 308 с.
8. Исследование золя водных извлечений чаги III. Влияние состава сырья на выход экстрактивных веществ водных извлечений чаги / М.А. Сысоева [и др.] // Химия растительного сырья. 2004. №4. С. 29–34.
9. Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / под ред. В.Г. Куличихина. – М.: КолосС, 2003. – 312 с.

# ПРИМЕНЕНИЕ ИНДОЛХИНОКСАЛИНУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ ПРЕВЕНТИВНОГО ДЕЙСТВИЯ В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ ДЛЯ СПЛАВОВ СТ1КП И СТ3

© К.О. Ахмедова, В.В. Ерощенко, Е.Н. Розанова, Т.Н. Кудрявцева

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия  
([ahmedovakseniya@yandex.ru](mailto:ahmedovakseniya@yandex.ru), [eroshchenko.vika@mail.ru](mailto:eroshchenko.vika@mail.ru),  
[rozanova.lena2012@yandex.ru](mailto:rozanova.lena2012@yandex.ru), [kudr15@yandex.ru](mailto:kudr15@yandex.ru))*

*Рассмотрено применение индолхиноксалинуксусной кислоты в качестве ингибитора коррозии превентивного действия в солянокислых средах для сплавов Ст1кп и Ст3. В условиях проведения эксперимента получены результаты, подтверждающие наличие ингибиторных свойств индолхиноксалинуксусной кислоты.*

**Ключевые слова:** индолхиноксалинуксусная кислота, ингибитор коррозии, солянокислые среды, сплавы Ст1кп и Ст3.

Известно, что в качестве органических ингибиторов коррозии железосодержащих сплавов в растворах минеральных кислот используются гетероциклические соединения, содержащие в своей структуре гетероатомы азот и серу [1–3]. Данные ингибиторы образуют экранирующий слой, адсорбируясь на поверхности металла. В связи с этим была выбрана индолхиноксалинуксусная кислота для изучения ее ингибиторных свойств при превентивной обработке наименее стойких к солянокислой среде низколегированных конструкционных сталей Ст3 и Ст1кп.

В исследованиях за основу был взят гравиметрический метод с оценкой эффективности защитного действия ингибиторов коррозии металлов в кислых средах по различным показателям (средней скорости убыли массы, степени защиты, коэффициенту торможения, стойкости металла).

Условия проведения эксперимента (температура 70÷80 °С, время выдержки в агрессивной среде 60 мин) варьировались содержанием соляной кислоты в интервале от 9,34 % до 31,53 % с превентивной обработкой образцов сплавов водными растворами предполагаемого ингибитора различными способами.

Результаты эксперимента показали, что превентивная обработка образцов сплавов водными растворами индолхиноксалинуксусной кислоты позволила добиться повышения степени защиты по сравнению с необработанными сплавами для Ст1кп до 43,6 %, для Ст3 до 37,5 %.

Дальнейшие исследования предполагается направить на установление оптимальных условий превентивной обработки ингибитором образцов сплавов.

## Библиографический список

1. Гаврилов Н.Б. Ингибитор коррозии латуни и углеродистых сталей: пат. 2253697 Рос. Федерация: МПК С23F 11/14 / Гаврилов Н.Б.; заявитель и патентообладатель Гаврилов Н.Б. – № 2004113280/02; заявл. 29.04.2004; опубл. 10.06.2005, Бюл. № 16.
2. Алцыбеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия. 1968. – 264 с.
3. Алцыбеева А.И., Кузинова Т.М., Бурлов В.В. Ингибитор коррозии черных и цветных металлов: пат. 2219287 Рос. Федерация: МПК С23F 11/14 / Алцыбеева А.И., Кузинова Т.М., Бурлов В.В.; заявитель Акционерное общество открытого типа «ВНИИНефтехим». – № 2002103978/02; заявл. 12.02.2002; опубл. 20.12.2003.

# ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И МОЛЯРНЫХ ОТНОШЕНИЙ В СОСТАВЕ КОМПЛЕКСОВ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА $\text{CFe}^{2+}$

© Е.Ф. Лозинская, А.С. Ванина

Курский государственный университет, г. Курск, Россия ([lozinskaya.ed@mail.ru](mailto:lozinskaya.ed@mail.ru),  
[vanina.nast.05@gmail.com](mailto:vanina.nast.05@gmail.com))

*Комплексообразование дигидрокверцетина с  $\text{Fe(II)}$  протекает в слабокислой и щелочной средах с образованием в водно-этанольной среде комплекса состава 1:1, в водном растворе – нескольких соединений в молярных соотношениях 2:1; 1:1; 2:1.*

**Ключевые слова:** дигидрокверцетин, комплексные соединения, условия комплексообразование, спектрофотометрия.

Дигидрокверцетин (ДКВ) – флавоноид, обладающий высокой биологической активностью и находящийся в настоящее время широкое применение в медицине. Катион  $\text{Fe}^{2+}$ - наиболее усвояемая для организма форма этого биогенного металла. Являясь восстановителем, железо (II) способно усиливать антиоксидантную способность дигидрокверцетина (ДКВ) [2]. Прогнозирование биологической активности комплексных соединений (КС)ДКВ с  $\text{Fe}^{2+}$  с помощью веб-ресурса PassOnline дает информацию о более выраженных антиоксидантных и антимуtagenных свойствах по отношению к ДКВ.

Для исследования оптимальных условий комплексообразования смешивали  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> растворы ДКВ в этаноле и соли  $\text{Fe}^{2+}$  в воде в молярном соотношении 1:5, в присутствии ацетатных и ацето-аммонийных буферных растворов с рН 4-8,3. При спектрофотометрировании в видимой области замечен рост оптической плотности для раствора с рН=5. При наложении спектров растворов ДКВ и ДКВ в присутствии  $\text{Fe}^{2+}$  при рН 7,2 и 8,3 можно заметить, что при  $\lambda=330$  нм и  $\lambda=285$  нм наблюдается гиперхромный эффект максимальный при рН=8,3. Таким образом, рН=8,3 является оптимальным значением для комплексообразования в водной среде.

Молярные отношения ДКВ:  $\text{Fe}^{2+}$  в составе КС изучали методами изомолярной серии и «кривой насыщения». Поскольку ДКВ обладает высокой способностью к окисляемости в щелочной среде, а условиях водно-этанольного раствора комплексообразование начинается в слабокислой среде, то состав комплекса методом изомолярной серии устанавливали в водно-этанольной среде при рН=5,6, по кривой «насыщения» - в водном растворе при рН=8,3. По изменению оптической плотности растворов изомолярной серии можно говорить об образовании КС составом 1:1, гипотетически возможно существование комплексов при избытке ДКВ составом 2:1 или 3:2 [1]. При исследовании методом кривой «насыщения» определили образование нескольких комплексов ДКВ:Fe состава 2:1; 1:1; 1:2. При наложении спектров серии растворов кривой «насыщения» можно отметить появление двух изобестических точек, лежащих в диапазонах: 1)  $\lambda=305-310$  нм; 2)  $\lambda=340-345$  нм, что подтверждает существование 3-х комплексов. На спектрах последнего соединения в видимой области наблюдается заметный рост оптической плотности, раствор имеет фиолетовую окраску.

## Библиографический список

1. Столповская Е.В. Синтез биологически активных комплексных соединений на основе дигидрокверцетина – продукта глубокой переработки древесины лиственницы: диссертация ..... кандидата химических наук: 05.21.03 [Текст] / Столповская Елена Владимировна. – Иркутск, 2015. – 183 с.

2. Ягольник Е.А. Мембранотропные и антиоксидантные свойства флавоноидов и их комплексов с катионами железа: диссертация ..... кандидата биологических наук: 03.01.02 [Текст] / Ягольник Елена Андреевна. – Пущино, 2013. 135 с.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА 2-(О-ТОЛИЛОКСИ)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© К.В. Дементьев, П.И. Сысоев, Т.Н. Кудрявцева, И.Б. Кометиани

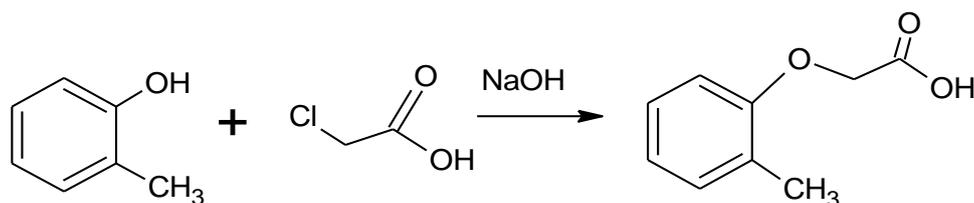
Курский государственный университет, г. Курск, Россия  
(dementjev.konst-dementiew2014@yandex.ru)

Приведены особенности синтеза 2-(о-толилокси)уксусной кислоты, проверена её растворимость в воде и исследованы морфологические характеристики продукта реакции.

**Ключевые слова:** 2-(о-толилокси)уксусная кислота, о-крезол, монохлоруксусная кислота, алкилирование, растворимость.

2-(о-Толилокси)уксусная (о-крезоксиуксусная) кислота является широко используемым веществом для создания иммуномодулирующих препаратов с адаптогенными свойствами, таких как "Трекрезан" и "Крезацин", которые могут быть применены при различных астенических состояниях и стрессах, при физических и психических нагрузках, при интоксикации солями тяжелых металлов, при срыве адаптационной системы. Поэтому в настоящее время совершенствование методов синтеза и выделения этого соединения представляет практический интерес.

2-(о-Толилокси)уксусную кислоту получают традиционным способом, алкилируя о-крезол монохлоруксусной кислотой.



Известно, что на выход продукта реакции могут влиять: мольные соотношения и порядок загрузки реагентов, количество воды в реакционной смеси, температура, время проведения синтеза, pH среды. Одним из важнейших регулируемых параметров синтеза является pH среды.

Установлено, что оптимальным значением pH, обеспечивающим максимальные выходы целевого соединения, является интервал 9-10, так как из-за недостатка щёлочи о-крезол не сможет перейти в более сильный нуклеофилкрезолят-анион, а её большой избыток приведёт к щелочному гидролизу монохлоруксусной кислоты до гликолевой.

Потери целевого продукта реакции могут наблюдаться и при его выделении. Для этого pH реакционной смеси понижают до 2-3. Однако использование в производственных условиях соляной и серной кислот нежелательно. Поэтому в технологических условиях целесообразно использовать органические кислоты.

Установлено, что выделение 2-(о-толилокси)уксусной кислоты с помощью уксусной кислоты будет неэффективным, поскольку выход целевого вещества уменьшается на 20 %, по сравнению с соляной кислотой.

Важнейшим фактором, обеспечивающим выход 2-(о-толилокси)уксусной кислоты, является её растворимость в воде. Осаждённую кислоту подвергают фильтрованию. После чего продукт реакции промывают водой на фильтре для удаления примесей (продукта щелочного гидролиза хлоруксусной кислоты, хлорида натрия и др.) При этом необходимо тщательно соблюдать температурный режим. На основе кривой растворимости, представленной на рисунке 1, для минимизации потерь,

продукт следует промывать ограниченным количеством воды с температурой не выше 50 °С.

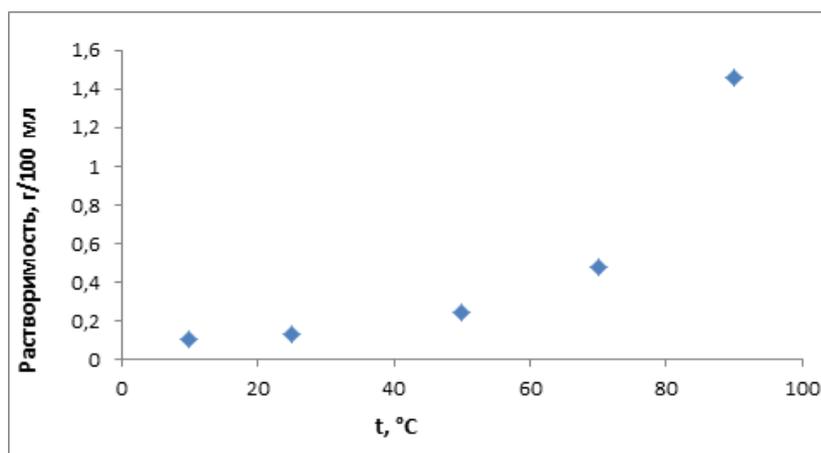
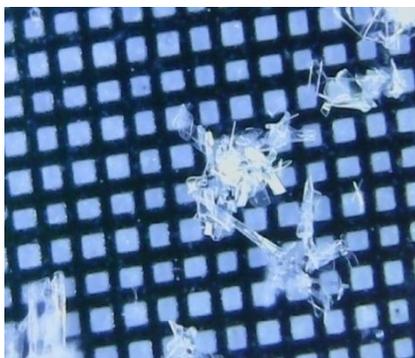
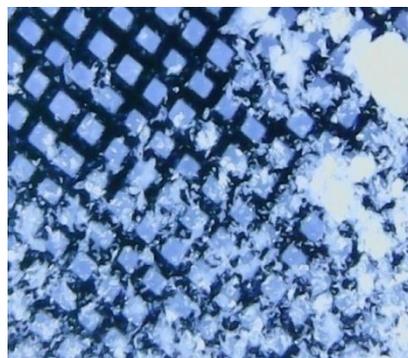


Рисунок 1 – Зависимость растворимости 2-(о-толилокси)уксусной кислоты в воде от температуры

С помощью цифрового микроскопа «Digitalmicroscope» были получены увеличенные изображения кристаллов перекристаллизованной и технической 2-(о-толилокси)уксусной кислоты (рисунок 2). Можно заметить морфологические отличия, которые объясняются различной скоростью образования кристалла при подкислении смеси и при медленной кристаллизации, а также вероятным наличием в техническом веществе содержанием солей тех же минеральных или органических кислот, образовавшихся внутри кристалла в результате окклюзии.



А



Б

Рисунок 2 – Увеличенное изображение кристаллов перекристаллизованной (А) и технической (Б) 2-(о-толилокси)уксусной кислоты, полученное при помощи цифрового микроскопа

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 4.9516.2017/БЧ).*

## ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С КАЛЬЦИЕМ И КОБАЛЬТОМ (II)

© Е.Ф. Лозинская, К. Д. Зайцева

Курский государственный университет, г. Курск, Россия  
(karinazaytseva7751@mail.ru, lozinskaya.ed@mail.ru)

*Методами спектрофотометрии и ИК-спектроскопии исследовано комплексообразование ДКВ с ионами  $Ca^{2+}$  и  $Co^{2+}$ . Показано, что образование комплексных соединений ДКВ с  $Ca^{2+}$  состава 1:1 происходит в водной среде при  $pH=8$ , с  $Co^{2+}$  состава 2:1 – в водно-этанольной при  $pH=5$ . Для комплекса ДКВ с  $Co^{2+}$  обсуждаются возможные модели связывания анионной формы лиганда с катионом металла.*

**Ключевые слова:** комплексообразование, комплексное соединение, дигидрокверцетин, метод изомолярных серий, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия.

Соединения природного антиоксиданта дигидрокверцетина (2,3-дигидро-3,5,7-тригидрокси-2-(3,4-дигидрокси-фенил)-4H-1-бензопиран-4-он, здесь и далее ДКВ) с  $Ca^{2+}$  и  $Co^{2+}$  - ионами биогенных металлов - гипотетически способны обладать высокой биологической активностью, превосходящей исходные компоненты. Прогнозирование активности с помощью веб-ресурса PASSOnline дает информацию об их антимуtagenной, противоопухолевой, противовирусной и антиоксидантной активности.

Методом изомолярных серий по изменению оптической плотности при  $\lambda=289,5$  и  $\lambda=339,5$  нм показано, что комплексные соединения ДКВ с  $Co^{2+}$  образуются в молярных отношениях – 1:2, 1:1, 2:1. При изучении оптимальных условий комплексообразования использовали 5-кратный избыток  $Co^{2+}$  по отношению к ДКВ, pH раствора создавали добавлением ацетатных и ацето-аммонийных буферных растворов с pH от 4 до 8,3: оптимальной средой можно считать pH=5 и pH=8,3. Вследствие высокой окисляемости ДКВ в щелочной среде, предпочтение в комплексообразовании с  $Co^{2+}$  следует отдать слабокислой среде (pH=5-6).

Комплексные соединения ДКВ с  $Co^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  получали в водно-этанольной и водной среде соответственно:  $\nu(\text{ДКВ}):\nu(\text{Co}^{2+}) = 2:1$ , pH=5 создается в результате гидролиза катиона;  $\nu(\text{ДКВ}):\nu(\text{Ca}^{2+}) = 1:1$ , использовали буферный раствора с pH=8,3. На спектре ДКВ в присутствии  $Co^{2+}$  происходит смещение максимума в более коротковолновую область ( $\lambda=250$  нм) по сравнению с исходным раствором ДКВ ( $\lambda=283,5$  нм), прослеживается изменение характера спектра при  $\lambda=210-240$  нм, что можно объяснить значительным поляризирующим действием иона на депротонированную молекулу лиганда с образованием комплекса с переносом заряда. В отличие от  $Co^{2+}$ , наличие на спектре ДКВ в присутствии  $Ca^{2+}$  при  $\lambda=275-310$  нм – гиперхромного, а при  $\lambda=240-275, 310-400$  нм – гипохромного сдвига при сохранении положений максимумов дает нам основания судить об образовании соединения солеподобного типа.

Полученные комплексные соединения ДКВ с  $Ca^{2+}$  и  $Co^{2+}$  обладают ограниченной растворимостью в воде, поэтому были выделены в виде кристаллов коричневого ( $Ca^{2+}$ ) и серо-коричневого цвета ( $Co^{2+}$ ). Вещества высушили до постоянной массы при 105–110 °С. При сопоставлении ИК-спектров комплексов и ДКВ можно заметить: соединение ДКВ с  $Ca^{2+}$  – происходит сглаживание полос поглощения в области 540-864  $cm^{-1}$ , незначительное смещение максимума при 1639  $cm^{-1}$  в коротковолновую область. Комплекс ДКВ с  $Co^{2+}$  – утолщение максимума в области 680-720  $cm^{-1}$ , снижение и раздваивание полосы поглощения при 1612  $cm^{-1}$ . Исчезновение полосы поглощения при 3549  $cm^{-1}$  на спектре комплекса ДКВ с  $Co^{2+}$

говорит о разрыве внутримолекулярных связей между карбонильной и гидроксильной группами вследствие участия их в комплексообразовании. Спектр ДКВ с  $\text{Ca}^{2+}$  подтверждает предположение об образовании ионного ассоциата.

# ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КРАШЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВЫМ АЗОКРАСИТЕЛЕМ С БИОЦИДНЫМ ФРАГМЕНТОМ

© Л.Н. Замыцкая, Л.В. Атрепьева, Т.Н. Кудрявцева

*Курский государственный университет, Курск, Россия  
(Ludmilazamicka88@gmail.com Zamickaа, lvatrepeva@yandex.ru, kudr15@yandex.ru)*

*Представлены результаты изучения кинетики крашения целлюлозных материалов новым азокрасителем с биоцидным фрагментом. Описаны технологические подходы и решения, проведена оценка качества полученных материалов.*

**Ключевые слова:** кинетика крашения, биоцидный фрагмент, азокрасители.

В настоящее время азокрасители занимают первое место по числу представителей. Это одна из наиболее многочисленных и важных групп органических красителей, которые дают широкую гамму цветов и составляют около четверти всей продукции промышленности синтетических красящих веществ. Достоинствами азокрасителей является простота их применения и невысокая стоимость. Интересным решением получения прочной биоцидной отделки является использование специальных азокрасителей, которые, с одной стороны, способны прочно фиксироваться на волокне, а с другой, – взаимодействовать с ионами биоцидных металлов. В нашей работе изучена кинетика крашения целлюлозных материалов новым прямым азокрасителем с биоцидным фрагментом, полученным в научно-исследовательской лаборатории органического синтеза [1].

Знание закономерностей протекания процесса во времени позволяет определять основные параметры управления и оптимальные режимы осуществления этого химического процесса. Крашение представляет собой сложный процесс, в результате которого происходит самопроизвольный переход молекул или ионов красителя из раствора на волокно. Крашение осуществляли в слабощелочном растворе красителя с добавлением электролитов по периодическому способу. В качестве электролита использовали хлорид натрия, который способствовал улучшению выбора красителя волокнистым субстратом.

Сульфогруппы, которые присутствуют в молекуле красителя, обеспечивают растворимость в воде, а силовое поле, возникающее в цепочке сопряженных связей плоскостной молекулы красителя, способствует проявлению сродства красителя к целлюлозным волокнам.

Технология протравного крашения с солями различных металлов позволяет закрепить краситель, увеличить светостойкость окраски, придать антимикробные свойства, если используются биоцидные металлы.

Новый азокраситель реагирует на изменение рН среды. Установлено заметное изменение цвета раствора красителя при рН=8,5. Исходя из полученных результатов, был сделан вывод, что краситель хорошо растворим в щелочной среде. Для последующего крашения остановились на рН=10.

Изучена кинетика крашения красителем без комплексообразователя и с комплексообразователем нитратом серебра. Во время крашения концентрация красителя в красильном растворе уменьшается, а на волокне увеличивается. Из графиков изменения концентрации красителя в процессе крашения установлено, что при крашении подготовленной хлопчатобумажной ткани краситель медленно выбирается и через 90 минут степень выбираемости достигает 40 %. При крашении с нитратом серебра краситель начинает выбираться через 20 минут и выбираемость

красителя достигает 30 % в конце крашения. Эти результаты показывают, что краситель характеризуется невысокой степенью выбираемости. Из этого делаем вывод, что красильную ванну необходимо использовать многократно, осуществляя укрепление до необходимой концентрации: на 40 % при крашении без нитрата серебра, на 30 % при крашении при совместном присутствии с солью серебра.

После сушки окрашенных образцов на воздухе проверили возможность индикации на текстиле. Для этого окрашенный хлопчатобумажный материал опускали в водные растворы с разными значениями  $pH=3,0; 6,0; 10,0$ . Обнаружено изменение цвета в данных диапазонах активной реакции среды. Результаты изучения  $pH$ -отклика окрашенных текстильных материалов новым прямым азокрасителем позволяют рекомендовать его для создания индикаторного текстиля, который может использоваться для непрерывного мониторинга кислотно-основных свойств жидких сред [2].

#### Библиографический список

1. Атрепьева Л.В. Использование полисахаридов для получения некоторых материалов медицинского назначения / Л.В. Атрепьева, С.А. Ефанов, М.А. Любимова, С.А. Ржаных, Л.Н. Замыцкая // Нанотехнологии: образование, наука, инновации: материалы IX Всероссийской научно-практической конференции. Курск: КГУ, 11–12 октября 2018 г.

2. Способ получения кислотно-основного индикатора для создания гибких  $pH$ -чувствительных систем: пат. 2626352 Рос. Федерация: МПК C09D 5/00 / Кудрявцева Т.Н., Атрепьева Л.В., Грехнева Е.В., Григорьян А.Ю. [и др.]; патентообладатель Кудрявцева Т.Н. [и др.]. – № 2015146720; заявл. 29.10.2015; опубл. 26.07.2017, Бюл. № 21.

## СИНТЕЗ НОВОГО АЛИЗАРИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

© А.В. Ильина, Л.В. Атрепьева, Т.Н. Кудрявцева

Курский государственный университет, Курск, Россия (annnetsun@yandex.ru,  
lvatrepeva@yandex.ru, kudr15@yandex.ru)

*Представлены результаты синтеза нового дисазокрасителя, с ализариновым фрагментом и исследования его свойств. Показано, что синтезированный краситель прочно окрашивает шерстяные волокнистые материалы по технологии протравного крашения. При крашении с солями серебра краситель образует прочный комплекс на волокне.*

**Ключевые слова:** протравные ализариновые красители, дисазокраситель, крашение, образование на волокне комплексов красителя с ионами серебра, биоцидные свойства текстиля.

Расширение ассортимента специальных протравных красителей является актуальным для получения натуральных текстильных материалов с биоцидными свойствами. На кафедре химии Курского государственного университета ведутся работы по синтезу и изучению свойств новых индикаторных красителей, обладающих специальными свойствами [1, 2].

Синтез нового дисазокрасителя осуществили по трем технологическим стадиям. На первом этапе провели диазотирование 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты. Следующий этап синтеза – азосочетание полученной соли диазония с сульфоализарином. Завершающим этапом является выделение и очистка синтезированного красителя. Полученный дисазокраситель с ализариновым фрагментом представляет собой порошок темно-коричневого цвета. Выход красителя составил 97,3 %.

Для подтверждения предполагаемой структуры красителя были исследованы его спектральные характеристики. Получены и проанализированы ИК-спектры исходного сульфоализарина и нового дисазокрасителя. По характеристическим полосам поглощения установили наличие соответствующих функциональных групп. В синтезированном красителе присутствуют азогруппы. Изучены спектральные характеристики дисазокрасителя при помощи кислотно-основного спектрофотометрического титрования. Анализ спектров поглощения показал, что с увеличением рН водных растворов красителей максимум поглощения смещается в длинноволновую часть спектра – происходит батохромный сдвиг.

При исследовании свойств установлена способность к индикации у нового ализаринового красителя: в кислой среде краситель имеет желтый цвет, в нейтральной – красный, в щелочной – фиолетовый.

Растворимость красителей определяет область их применения и соответствующий режим крашения. Показано, что с увеличением температуры с 20 до 90 градусов растворимость дисазокрасителя носит монотонно возрастающий характер и увеличивается в 5 раз. Изучена растворимость дисазокрасителя в зависимости от кислотности среды, выявлено, что при увеличении рН с 3 до 11 растворимость увеличивается в 1,5 раза.

Для технической оценки нового красителя определили его колористическую ценность и устойчивость получаемых окрасок. Установлено, что краситель хорошо окрашивает шерстяные волокнистые материалы по технологии протравного крашения. Крашение по серебряной протраве дает глубокую ровную окраску коричневого цвета. Доказано, что синтезированный краситель образует устойчивый комплекс на волокне.

На окрашенном текстиле реакция на pH среды отсутствует, прочность окраски к стирке очень высокая. Новый дисазокраситель по прочности и способу применения сходен с ализаринами, что дает основание присвоить ему название ализариновый.

Известно, что серебро в ионном виде обладает бактерицидным, выраженным противогрибковым и антисептическим действием и служит высокоэффективным обеззараживающим средством в отношении патогенных микроорганизмов, вызывающих острые инфекции [3]. Эффективным способом получения прочной биоцидной отделки на текстиле является использование специальных красителей, которые, с одной стороны, способны прочно фиксироваться на волокне, а с другой, – взаимодействовать с ионами биоцидных металлов. В этом направлении новый синтезированный краситель проявил себя с лучшей стороны. Для количественной характеристики антимикробных свойств окрашенных шерстяных материалов планируется провести необходимые микробиологические тест-исследования окрашенных образцов.

#### Библиографический список

1. Способ получения кислотно-основного индикатора для создания гибких pH-чувствительных систем: пат. 2626352 Рос. Федерация: МПК C09D 5/00 / Кудрявцева Т.Н., Атрепьева Л.В., Грехнева Е.В., Григорьян А.Ю. [и др.]; патентообладатель Кудрявцева Т.Н. [и др.]. – № 2015146720; заявл. 29.10.2015; опубл. 26.07.2017, Бюл. № 21.

2. Кудрявцева Т.Н. Синтез нового азокрасителя для крашения текстильных материалов специального назначения / Т.Н. Кудрявцева, Л.В. Атрепьева, В.А. Гапеева, А.Ю. Григорьян // Актуальные проблемы химии, химической технологии и химического образования: материалы Всероссийской научно-практической конференция с международным участием, посвященной 60-летию образования кафедры химии. Курск: КГУ, 2015. С. 55–58.

3. Букина Ю.А. Антибактериальные свойства и механизм бактерицидного действия наночастиц и ионов серебра / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета. 2012. С. 170–172.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОИЗВЛЕКАЕМЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ГИДРОЗОЛЕ АКТИВИРОВАННОГО ТОРФА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗНЫХ МЕТОДИК

© Н.И. Косолапова, М.А. Екимченко, А.С. Калянова, О.В. Мирошниченко

Курский государственный университет, г. Курск, Россия ([Nataliko7@yandex.ru](mailto:Nataliko7@yandex.ru))

*Апробированы несколько модифицированных методик количественного определения водоизвлекаемых гуминовых кислот в составе гидрозоля активированного торфа отличающихся техникой исполнения и способами подготовки образца к анализу. Показано, что модифицированная методика Н.Н. Бамбалова и Т.Я. Беленькой применительно к активированному торфу в составе гидрозоля является предпочтительной для использования.*

**Ключевые слова:** гидрозоль активированного торфа, гуминовые кислоты.

Гидрозоль активированного торфа, получаемый диспергированием торфяного комплекса в водной среде с использованием технологии ультразвуковой кавитационной обработки природного сырья при высоком статическом давлении является перспективной основой для получения препаратов различного функционального назначения. За биологическую активность гидрозоля наряду с водорастворимыми фульвокислотами отвечает фракция наиболее подвижных водоизвлекаемых гуминовых кислот (ГК), достоверное количественное определение которых – это важный элемент производственного контроля качества получаемой продукции. Для определения содержания водоизвлекаемых гуминовых кислот в составе гидрозоля использовали модифицированные методики Бамбалова–Беленькой [1] и Loewe [2], а также методику изложенную в МУК Р 4.1.1672-03 [3]. Модификация всех методик заключалась в том, что вместо щелочного выделения ГК из состава анализируемого объекта, как это предусмотрено при определении суммарного их содержания, проводили водное извлечение целевых компонентов. При этом анализу подвергались образцы активированного торфа, как в составе гидрозоля, так и после его обезвоживания. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты количественного определения водоизвлекаемых ГК

Наименование модифицированных методик	Фактические значения результатов испытаний, % в пересчете на сухое вещество, $X_{cp} \pm \Delta$	
	Аналізу подвергался обезвоженный образец активированного торфа (n=5)	Аналізу подвергался образец гидрозоля активированного торфа (n=5)
По Бамбалову – Беленькой	1,00±0,08	7,59±2,50
По Loewe	1,05±0,06	1,85±0,81
По МУК Р 4.1.1672 – 03	0,24±0,08	1,31±1,02

Показано, что на результаты количественного определения водоизвлекаемых гуминовых кислот в гидрозоле торфа активированного оказывают влияние как особенности пробоподготовки образцов, так и параметры процесса выделения целевых компонентов из их состава. Рекомендовано использовать для количественного определения водоизвлекаемых ГК в исследуемом объекте модифицированную методику Н.Н. Бамбалова и Т.Я. Беленькой, при этом для анализа использовать не навеску обезвоженного препарата, а сам гидрозоль.

## Библиографический список

1. Бамбалов Н.Н., Беленькая Т.Я. Фракционно – групповой состав органического вещества целинных и мелиорированных торфяных почв [Текст] / Н.Н. Бамбалов, Т.Я. Беленькая // Почвоведение. 1998. №12. С. 1431–1437.
2. Lowe L.E. Studies on the nature of sulfur in peathumic acids from Froser River delta, British Columbia // Sci. Total Environ. 1992. V.1 13. P. 133–145.
3. Р 4.1.1672-03 Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище [Текст] / ГУ НИИ питания РАМН. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – С.170–171.

# ИМИДАЗО[4,5-Е]БЕНЗО[1,2-С;3,4-С']ДИФУРОКСАНЫ – СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

© **В.Л. Королев**<sup>1,2</sup>, **Н.Л. Меркулова**<sup>1,2</sup>, **Д.С. Лоторев**<sup>2</sup>, **Т.Н. Кудрявцева**<sup>2</sup>,  
**П.Е. Кузнецов**<sup>2</sup>, **В.А. Максимов**<sup>2</sup>, **Т.С. Пивина**<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, г. Москва, Россия,

<sup>2</sup>Курский Государственный Университет, г. КурскРоссия ([fraumerk@gmail.com](mailto:fraumerk@gmail.com))

*Представлены данные по разработке методов синтеза имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов, исследованию их химических свойств и биологической активности.*

**Ключевые слова:** имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксаны, синтез, свойства, биологическая активность.

Оксид азота (NO) является важным трансммитером, участвующим во многих физиологических процессах организма. Фуроксаны являются классом NO-доноров, которые могут продуцировать высокие концентрации NO и проявлять биологическую активность. Отличительным свойством этих соединений является их медленный метаболизм, вызывающий пролонгированную генерацию NO и не приводящий к развитию нитратной толерантности.

В тетрациклической имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксановой системе варьирование биологической активности возможно за счет модификации заместителей, как у атома углерода, так и у атома азота имидазольного цикла.

Общий метод синтеза имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов впервые описан в 2003 году [1]. Имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксаны (1-7) были получены конденсацией 3,5-дибром-о-фенилендиаминa с карбоновыми кислотами или их хлорангидами, нитрованием 4,6-дибромбензимидазолов до 4,6-дибром-5,7-динитробензимидазолов, дальнейшим азидированием динитропроизводных до 4,6-диазидо-5,7-динитробензимидазолов и термоциклизацией диазидопроизводных [1, 2] (схема 1). Нитрованием незамещенного имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана (1) получен С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксан (8) [3, 4]. N-замещенные имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксаны (9–19) получали алкилированием солей имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов (схема 1) [3, 5]. Гидролизом N-(этоксикарбонилметил)имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов (17–19) в кислой среде получены соответствующие кислоты (20–22) [3, 5] (схема 1), на основе которых синтезированы продукты конденсации с аминокислотами (аргинин (23), глутамин (24)) и гетеромерные пептиды (25–44) (схема 1).

Br

Схема 1– Синтез имидазо[4,5-*e*]бензо[1,2-*c*;3,4-*c'*]дифуроксанов

Исследована антитромбоцитарная и противоопухолевая активность имидазо[4,5-*e*]бензо[1,2-*c*;3,4-*c'*]дифуроксанов. Показано, что изученные соединения эффективно ингибируют агрегацию тромбоцитов крови человека и являются перспективными противоопухолевыми агентами.

Библиографический список

1. Королев В.Л., Топоров В.В., Ившин В.П., Даниленко В.М., Выбойщик А.А. Имидазобензодифуроксаны – новая конденсированная гетероциклическая система. // Тез. докл. XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Казань, 21–26 сентября 2003, 359.
2. Королев В.Л., Топоров В.В., Меркулова Н.Л., Даниленко В.Д., Ившин В.П., Пивина Т.С. Синтез имидазо[4,5-*e*]бензо[1,2-*c*;3,4-*c'*]дифуроксанов // Изв. АН. Сер. хим. 2017, 1250–1255.
3. Топоров В.В., Королев В.Л., Ившин В.П., Даниленко В.М. Исследование поведения имидазо[4,5-*e*]бензо[1,2-*c*;3,4-*c'*]дифуроксанов в реакциях нитрования, алкилирования и кислотного гидролиза // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23-28 сентября 2007, 462.

4. Способ получения С-нитроимидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксана: пат. 2675159 Рос. Федерация: МПК С07D 498/14 / В.Л. Королев, Н.Л. Меркулова, В.М. Даниленко, Т.С. Пивина, Д.С. Лоторев, Т.Н. Кудрявцева. – №2018126841; заявл. 21.07.2018; опубл. 17.12.2018. – Бюл. №35. – 4 с.

5. Королев В.Л., Топоров В.В., Меркулова Н.Л., Даниленко В.Д., Ившин В.П., Пивина Т.С. Синтез N-замещенных [имидазо[4,5-е]бензо[1,2-с;3,4-с']дифуроксанов // Изв. АН. Сер. хим. 2017, 2126–2130.

## ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПЛЕНОК МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

© С.А. Корсунова, Л.В. Атрепьева, Т.Н. Кудрявцева, С.А. Ефанов

*Курский государственный университет, Курск, Россия  
(lana.rzhanykh@mail.ru, lvatrepeva@yandex.ru, kudr15@yandex.ru)*

*Представлены результаты изучения состава полимерных индикаторных пленок. Разработаны оптимальные соотношения компонентов, определяющие качество пленок. Описаны технологические подходы и решения, проведена оценка качества полученных водорастворимых пленок.*

**Ключевые слова:** полимерные пленки, натрий карбоксиметилцеллюлоза, кислотно-основные индикаторы, рН-ответ.

Прозрачные полимерные материалы, позволяющие наблюдать аналитический эффект, являются перспективными носителями для создания новых тест-средств. Полимерные пленки с рН-индикаторным эффектом представляют особый интерес в медицинской практике, так как кислотность биологических жидкостей является диагностическим важным параметром состояния здоровья человека. Например, известно, что рН-сигнал с 6,5 может свидетельствовать об активности стафилококковой инфекции, а рН-сигнал с 7,6 – информировать о развитии преимущественно грамотрицательной гноеродной микрофлоры (синегнойной, кишечной палочки, протей).

Нами были разработаны индикаторные плёнки, позволяющие визуально контролировать изменение рН среды. Приготовление индикаторных пленок осуществляли методом полива на стеклянную подложку. Для получения полимерной матрицы-носителя кислотно-основных индикаторов использовали натрий карбоксиметилцеллюлозу. Препараты вводили раствором методом. В качестве пластификатора использовали глицерин. Полученные пленки высушивали при температуре 60 °С в течение 2–3 часов. Раствор полимера готовили по общепринятым методикам. В качестве индикаторов использовали кислотно-основные красители, реализующие рН-ответ с 6,0 в водной среде.

Качество полученных пленок оценивали по органолептическим показателям: формоустойчивости, прозрачности, равномерности окраски, липкости. Функционирование в качестве тест-формы определяли наличием рН-отклика в виде локального цветового индикационного эффекта при контакте с буферными растворами с определенным значением водородного показателя.

Плёнки на основе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы являются гидрофильными и способны к набуханию и растворению в водных растворах. Изучена кинетика набухания индикаторной пленки при температуре 25±1 °С. Показано, что введение в полимерный состав неорганической кислоты в разных концентрациях влияет на растворимость пленки. Следовательно, кислотность среды является параметром управления для создания пленок разной устойчивости в физиологическом растворе.

В ходе исследований установлено, что кислотность полимерной композиции влияет на реализуемый пленкой рН-ответ при контакте с буферными растворами. Установлено, что неорганические кислоты являются более эффективными добавками.

Таким образом, разработаны составы индикаторных полимерных пленок, реализующих отклик при реакции среды в интервале 6,3–9,0, которые можно рекомендовать для медико-диагностических целей. Показано, что использование

регуляторов кислотности разной природы и разной концентрации можно управлять рН-ответом на индикаторных пленках, что дает возможность создать линейку рН-активных водорастворимых пленок.

#### Библиографический список

1. Атрепьева Л.В. Использование полисахаридов для получения некоторых материалов медицинского назначения / Л.В. Атрепьева, С.А. Ефанов, М.А. Любимова, С.А. Ржанных, Л.Н. Замыцкая // Нанотехнологии: образование, наука, инновации: материалы IX Всероссийской научно-практической конференции. Курск: КГУ, 11–12 октября 2018 г.

## ОРГАНИЧЕСКИЕ ПОЛУПРОВОДНИКИ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

© Т. А.Кудрявцев, В.Э. Мельниченко, Т.Н. Кудрявцева, И.Б. Кометиани

Курский государственный университет, г. Курск, Россия (timoncev@yandex.ru,  
jek-vasya@outlook.com, kudr15@yandex.ru)

Рассмотрены представители потенциальных органических полупроводников ряда акридина и 6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалина.

**Ключевые слова:** органические полупроводники, (6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалин-9-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин,  $N^2, N^4$ -бис(2-метоксакридин-9-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин.

Органические полупроводники – это органические соединения, которые обладают электронной или дырочной проводимостью. Как правило, такие соединения содержат систему сопряженных связей, либо представляют собой комплексы с переносом заряда, либо ион-радикальные соли [2].

На данный момент выделяют три вида органических полупроводников: аморфные молекулярные пленки, молекулярные кристаллы и полимерные пленки. Полупроводниковые свойства во всех этих типах органических полупроводников имеют сходное происхождение, хотя их возбужденные состояния и связанные с ними фотофизические свойства изменяются незначительно [2].

Многие органические соединения, обладающие полупроводниковыми свойствами, имеют плоскую структуру, а так же большое количество сопряженных связей, так что многие электроны могут легко перемещаться на некоторое расстояние в молекуле [1].

Гетероциклическую систему 6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалина можно рассматривать как встроенный донорно-акцепторный хромофор, сочетающий богатый электронами структурный фрагмент индола и электронодефицитный фрагмент хиноксалина. Эта уникальная дипольная структура наделяет индолохиноксалин превосходным природным потенциалом для внутримолекулярного переноса заряда [3].

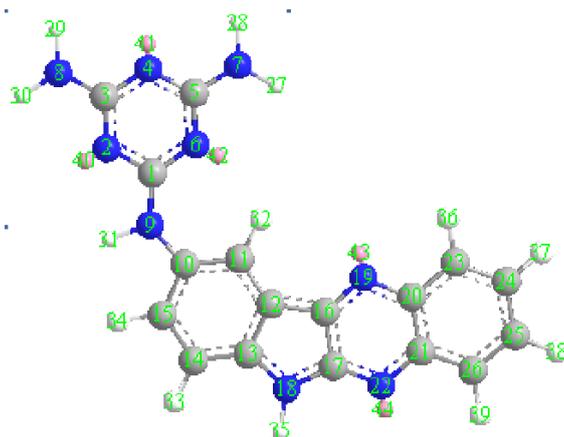


Рисунок 1 – Пространственная структура(6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалин-9-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина, построенная при помощи программы Chem3D 16 полуэмпирическим методом MP2

По предварительным исследованиям соединение(6Н-индоло[2,3-*b*]хиноксалин-9-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин (рисунок 1), полученное нами путем конденсации

меламин с 9-бромо-6H-индоло[2,3-b]хиноксалином, может обладать полупроводимостью за счет большего количества р,π-сопряжений и π,π-сопряжений, имея при этом большую разветвленную цепь, в отличие от исходного соединения. Также добавление богатого электронами меламинового фрагмента с большим количеством неподелённых электронных пар увеличивает способность соединения к полупроводимости.

Представитель ряда акридинов 2-метоксиакридин представляет собой электронодефицитное соединение, поэтому для свободного переноса заряда по молекуле следует добавить в структуру богатый электронами фрагмент, такой как меламин.

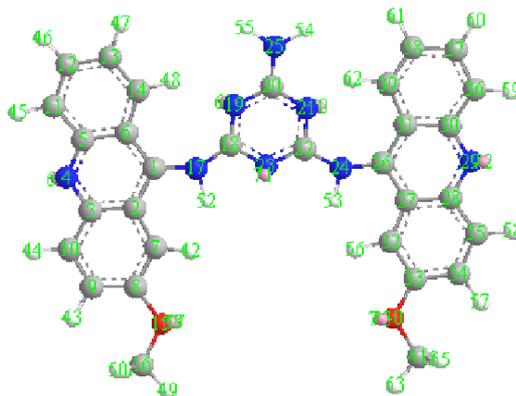


Рисунок 2 – Пространственная структура  $N^2, N^4$ -бис(2-метоксакридин-9-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамина, построенная при помощи программы Chem3D 16 полуэмпирическим методом MP2

Примером такого соединения может служить  $N^2, N^4$ -бис(2-метоксакридин-9-ил)-1,3,5-триазин-2,4,6-триамин, полученный нами взаимодействием 2-метокси-9хлоракридина с меламином. Это соединение представляет собой разветвленную систему с большим количеством р,π-сопряжений и π,π-сопряжений, ветви которого лежат в одной плоскости. При этом на концах ветвей находятся атомы кислорода в положениях 15 и 40, которые способствуют внутримолекулярному переносу заряда с одного конца молекулы в другой [4].

Предварительные исследования показали наличие у полученного соединения сегнетоэлектрических свойств [4].

#### Библиографический список

1. Bäessler H., Köhler A. Charge Transport in Organic Semiconductors [Text] / H. Bäessler, A. Köhler Springer-Top Curr Chem – Springer-Verlag Berlin Heidelberg. – 2012. V.312 – P. 1–66.
2. Köhler A., Bäessler H. Electronic Processes in Organic Semiconductors [Text] / A. Köhler, H. Bäessler. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. – P. 1–30.
3. Thomas K.R.J., Tyagi P. Synthesis Spectra and Theoretical Investigations of the Triarylamine Based on 6H-Indolo[2,3-b]quinoxaline [Text] // The Journal of Organic Chemistry. 2010. V. 75, Issue 23. P. 8100–8111.
4. Шубин Д.А., Брахнова Е.Ю., Кудрявцева Т.Н. Синтез и исследование полупроводниковых свойств N-арилакридин-9-аминов [Текст] // Сборник докладов участников VI Всероссийской научной конференции. Курск, 2015. С. 19–22.

## УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ

© М.А. Любимова, Т.Н. Кудрявцева, Е.В. Грехнева, С.А. Ефанов

*Курский государственный университет, г Курск, Россия*

*В статье рассматриваются результаты исследования по направлению разработки технологии получения пленок на основе альгината натрия. Описаны технологические подходы и решения, проведена оценка качества полученных пленок.*

**Ключевые слова:** полисахариды, альгинат натрия, пленки.

Полисахариды находят широкое применение в медицине, в частности они используются для создания препаратов пролонгированного действия. Особое внимание уделяется полисахаридам, так как они обладают рядом преимуществ: не содержат в своем составе структурных единиц, оказывающих нежелательное воздействие на организм, обладают высокой реакционной способностью в процессах химической модификации, а также являются неограниченной сырьевой базой. На их основе изготавливаются различные лекарственные средства, такие как сиропы, микрокапсулы, губки, пленки.

Одним из активно изучаемых полисахаридов является альгинат натрия. Он является компонентом различных лекарственных форм пролонгированного действия, так как растительные препараты обладают низким уровнем аллергенности, в отличие от препаратов белковой природы или животного происхождения.

Нами разработана методика получения пленок на основе альгината натрия. В качестве кросслинкеров, позволяющих регулировать скорость набухания и растворения пленки, использовали янтарную кислоту и хлористый кальций, а в качестве пластификатора был использован глицерин. Разработанная нами рецептура позволяет получать пленки, которые при растворении постепенно высвобождают находящиеся в них лекарственное вещество. Были получены модельные пленки, содержащие такие лекарственные препараты как офлоксацин и дицинон. Изучена скорость выхода действующего вещества из альгинатной пленки в дистиллированную воду. Отработана технология получения пленок в лабораторных условиях по следующим параметрам: оптимальное соотношение реагентов, температурный гидродинамический режим, время ультразвуковой обработки, условия сушки.

Анализ качества полученных пленок показал, что с использованием в качестве кросслинкера хлористого кальция, приготовленный раствор полимера получился неоднородным, поэтому для получения однородной полимерной композиции мы использовали ультразвуковое излучение. Наиболее высокие органолептические показатели, учитывающие прозрачность, однородность, эластичность пленки получаются в результате обработки раствора полимера ультразвуковым излучением в течение 10 минут при 100 % номинальной выходной мощности.

Методом УФ-спектроскопии установлено, что в дистиллированной воде из получаемых пленок в течение часа в раствор переходит примерно 65-70 % действующего вещества. Предварительные исследования показали, что оптимальным способом стерилизации получаемых пленок является стерилизация  $\gamma$ -излучением.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 4.9516.2017/БЧ).*

# СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© А.Е.Михин, В.И. Коротковский

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия (mae94@yandex.ru, kvikursk@gmail.com)*

*Рассмотрены основные способы определения скорости ультразвука, плотности и изобарной теплоемкости ионных жидкостей в широком интервале температур. Приведены соотношения для расчета некоторых теплофизических характеристик.*

**Ключевые слова:** *скорость ультразвука, плотность, изобарная теплоемкость, ионная жидкость.*

Несмотря на существование широкого набора известных катализаторов, химическая технология и органический синтез постоянно нуждаются в новых, более эффективных и экологически приемлемых катализаторах, реакционных средах и растворителях. При разработке и усовершенствовании промышленных процессов основного и тонкого органического синтеза, так же, как и в нефтехимии, необходимы новые подходы к решению существующих экономических и экологических проблем, связанных с большими энергетическими затратами и загрязнением окружающей среды. Современный подход к решению проблемы замены летучих органических соединений, используемых в качестве растворителей в органическом синтезе, включает применение ионных жидкостей. Использование ионных жидкостей в качестве новых реакционных сред может решить проблему эмиссии растворителей и повторного использования дорогостоящих катализаторов [1].

Высокая информативность акустического метода исследований вещества позволяет получить надёжную информацию о важнейших равновесных теплофизических свойствах исследуемых жидкостей на основе экспериментальных данных по плотности, скорости ультразвука и изобарной теплоёмкости на линии насыщения и при атмосферном давлении.

Полученные экспериментальные данные позволяют рассчитать важнейшие теплофизические свойства ионных жидкостей. По известным соотношениям равновесной термодинамики можно рассчитать отношение теплоемкостей  $\gamma$ , адиабатическую  $\beta_S$  и изотермическую  $\beta_T$  сжимаемости, термические коэффициенты расширения  $\alpha_p$  и давления  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ .

Измерение скорости звука проводится на линии насыщения импульсно-фазовым методом на ультразвуковой установке, разработанной в лаборатории молекулярной акустики КГУ и аттестованной Госстандартом России [2]. Учёт различных факторов, влияющих на результаты измерений, приводит к выводу о том, что погрешность измерений скорости звука не превышает 0,1%. Плотность исследуемого вещества определяется пикнометрическим методом с погрешностью не более 0,5%. Измерения изобарной теплоёмкости проводится методом монотонного нагрева на установке ИТ-Ср-400 (Россия), модернизированной авторами [3]. Измерения теплоёмкости выполняются при атмосферном давлении, погрешность измерений не более 2%.

## Библиографический список

1. Логинов Д.Г., Никешин В.В. Применение ионных жидкостей в химической промышленности // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, №22.

2. Неручев Ю.А., Зотов В.В., Вerveйко В.Н., Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Вerveйко М.В. Методика измерения скорости звука и плотности в жидких и газообразных средах в широком диапазоне параметров состояния импульсно-фазовым методом. – ГСССД МЭ 155. – М: СТАНДАРТИНФОРМ, 2009.

3. Неручев Ю.А., Рышкова О.С., Коротковский В.И., Лебедев А.В., Шевченко Ю.Е. Методика экспериментального определения изобарной теплоёмкости органических жидкостей с помощью дифференциально-сканирующего калориметра. – ГСССД МЭ 197. – М.: СТАНДАРТИНФОРМ, 2012.

## ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕМОСТАТИЧЕСКИХ ГУБОК НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ

© В.В.Сорока<sup>1</sup>, Е.В. Грехнева<sup>1</sup>, С.А. Ефанов<sup>1</sup>, Т.Н. Кудрявцева<sup>1</sup>,  
Д.А.Северинов<sup>2</sup>, В.А. Липатов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Курский государственный университет, г. Курск, Россия

<sup>2</sup>Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Россия  
([Alpenlogs@gmail.com](mailto:Alpenlogs@gmail.com))

*В статье приведены результаты по изучению возможностей получения и исследованию свойств гемостатических губок на основе натриевой соли карбоксиметил целлюлозы.*

**Ключевые слова:** натриевая соль карбоксиметил целлюлозы, кросс-линкеры, пластификаторы, гемостаз.

Одним из важных направлений в медицине является разработка и внедрение совершенно новых биосовместимых и биodeградируемых изделий для хирургии, в частности, гемостатических имплантов. Главным фактором использования целлюлозы как основы гемостатических материалов, является растительное происхождение, что исключает инфекционные и другие риски, которые возможны при использовании препаратов животного происхождения. Способность полимеров – производных целлюлозы рассасываться в тканях живого организма так же является важным свойством. Кроме того, сырьевая база для получения целлюлозы почти неисчерпаема. В нашем исследовании приоритетным материалом для разработки гемостатического импланта на основе производных целлюлозы, являлась натриевая соль карбоксиметил целлюлозы, при лиофильной сушке растворов которой могут быть получены губчатые импланты, в состав которых можно вводить различные лекарственные вещества, повышающие гемостатическую активность, обладающие антисептическими, противоспаечными и другими свойствами (рисунок 1).

Нами исследована возможность получения гемостатических губок на основе композиций натриевой соли карбоксиметил целлюлозы (КМЦ-Na) с различными соединениями.



Рисунок 1 – Полученные образцы губок: А – КМЦ-Na, модифицированная лимонная кислота, Б – губки содержащие в своем составе янтарную кислоту, глутаровый альдегид и рутин

Исследовано влияние, на свойства получаемых губок, добавления в полимерную композицию кросс-линкеров. С целью придания получаемым имплантам ряда необходимых свойств, таких как набухание образца, увеличение времени растворимости образца в модельных растворах, пролонгированность высвобождения действующего гемостатического вещества, нами была исследована возможность кросс-

линкинга полимерных цепей КМЦ-Na. Для увеличения адгезии и набухания в качестве кросс-линкеров использовали глутаровый альдегид, альгинат кальция, полиосновные кислоты: лимонную кислоту, янтарную кислоту. Схемы кросс-линкинга представлены на рисунке 2.

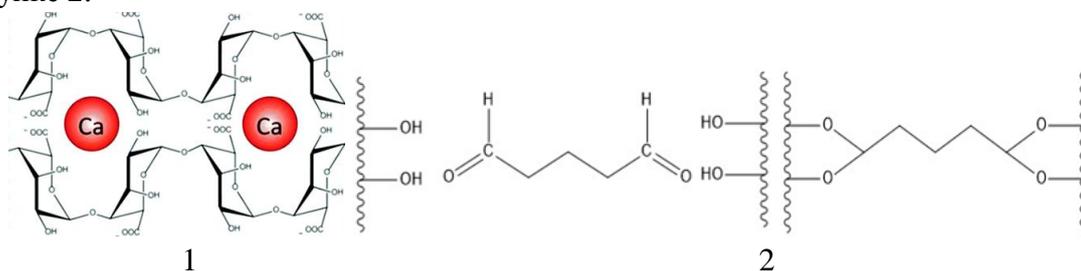


Рисунок 2 – Кросс-линкинг: 1 – альгината кальция "яичная коробка", 2 – сшивка глутаровым альдегидом

Для придания губчатым материалам таких свойств как пластичность и упругость было принято решение добавить в полимерную композицию пластификатор, требованиями выбора пластификатора были: хорошая совместимость с полимером, низкая летучесть, отсутствие запаха, химическая инертность, и возможность применения в медицине. В качестве пластификатора использовали глицерин и полиэтиленгликоль-400. Предварительные исследования показали, что введение в полимерную композицию глицерина сопровождается увеличением продолжительность лиофильной сушки.

Таким образом, показана возможность создания губчатых лекарственных препаратов для хирургии на основе натриевой соли карбоксиметил целлюлозы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 4.9516.2017/БЧ).*

# ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДИГИДРОКВЕРЦЕТИНА С $Zn^{2+}$ МЕТОДАМИ СПЕКТРОСКОПИИ

© Е.Ф. Лозинская, А.Н. Филиппова

Курский государственный университет, г. Курск, Россия  
(lozinskaya.ed@mail.ru, Anasfili1998@yandex.ru)

*Показана возможность образования и некоторые структурные особенности комплексных соединений дигидрокверцетина с цинком в водно-этанольной среде в соотношении 1:1, 1:2 и 2:1 и в водном растворе в соотношении 1:1 и 1:2.*

**Ключевые слова:** комплексообразование, комплексное соединение, флавоноиды, дигидрокверцетин, спектроскопия, ИК-спектры.

Флавоноиды, в частности дигидрокверцетин (3, 5, 7, 3', 4' - пентагидроксифлавонона, ДКВ), используют в качестве органических лигандов для получения комплексов металлов с ценными функциональными свойствами и усиленной биологической активностью.

При взаимодействии дигидрокверцетина с ионом двухвалентного металла Zn в водно-этанольных растворах при pH 5–6 были получены комплексные соединения ДКВ: Me состава 2:1, 1:1, 1:2 и состава 1:1 и 1:2 в водном растворе. Молярные отношения ДКВ: $Zn^{2+}$  установлены спектрофотометрическим методом изомолярных серий по изменению оптической плотности растворов при  $\lambda=327,5$  нм можно судить об образовании комплексов ДКВ с  $Zn^{2+}$  состава 1:2, 2:1, 1:1 в водно-этанольных растворах.

Для получения комплексных соединений использовали водные растворы ацетата цинка и растворы дигидрокверцетина в спирте в случае водно-этанольного способа выделения комплексов и раствор ДКВ в горячей воде. Растворы смешивали в заданных молярных отношениях, нагревали при температуре 80 °С в течение 1,5–2 ч. Полученные продукты представляли собой мелкокристаллические малорастворимые в воде порошки желто-коричневого цвета.

Структурные особенности комплексов изучали с применением ИК-спектроскопии ДКВ и высушенных при 105 °С кристаллов КС.

В ИК-спектрах всех образцов появляются новая полоса поглощения 608–617  $cm^{-1}$  относящаяся к валентным колебаниям связи Me-O иона металла с кислородным атомом гидроксильной группы. На участие в комплексообразовании кислородного атома карбонильной группы указывают уширения пика полосы поглощения карбонильной группы и сдвиги в низкочастотную область (до 60  $cm^{-1}$ ) по отношению к 1644  $cm^{-1}$  для свободного ДКВ для КС выделенных из водно-спиртовых и водных растворов молярного соотношения 1:1; для комплексов соотношения 1:2 наблюдается уширение полосы поглощения и деление ее на два пика, что возможно связано с присутствием избыточной части ДКВ, не задействованной в комплексообразовании; для комплекса ДКВ: $Zn^{2+}$  2:1 область поглощения карбонильной группы не меняется, вероятно, в этом случае карбонильная группа не будет задействована в комплексообразовании.

В ИК-спектрах ДКВ наблюдается полоса поглощения в области 3500-3550  $cm^{-1}$ , свидетельствующая о наличии внутримолекулярной водородной связи с карбонильным кислородом гидроксильных групп. Для всех КС ДКВ с  $Zn^{2+}$  в данной области максимумы отсутствуют, что указывает на разрушение этой связи и образование связи с цинком. Таким образом, в комплексообразовании ДКВ с  $Zn^{2+}$  в условиях водно-

этанольной и водной среды в молярных отношениях 1:1 и 1:2 возможным сайтом связывания металла с лигандом будет атом кислорода карбонильной и гидроксильной группы 3-ОН или 5-ОН, а в соединении состава 2:1 цинк связь образуется за счет гидроксильных групп ДКВ, вероятнее всего 3- и 4'-ОН или 5- и 7-ОН, а карбонильная группа остается свободной.

## СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГИДРАЗИДА 2-(О-ТОЛИЛОКСИ)УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© В.А. Харламов<sup>1</sup>, Т.Н. Кудрявцева<sup>1</sup>, П.И. Сысоев<sup>1</sup>, Л.Г. Климова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Курский государственный университет, г. Курск, Россия (volodia\_kh@mail.ru),

<sup>2</sup>Курский государственный медицинский университет, г. Курск, Россия

*В статье приведены синтез некоторых производных 2-(о-толилокси)уксусной кислоты, а именно замещенных арилиденгидразидов и пара-замещенных сульфонилгидразидов. А также проверена вероятность появления биологической активности у всех синтезированных производных и проведена проверка противомикробной активности у двух арилиденгидразидов.*

**Ключевые слова:** 2-(о-толилокси)уксусной кислота, о-крезоксиуксусная кислота, противомикробная активность, биологическая активность, арилиденгидразиды, сульфонилгидразиды.

Производные 2-(о-толилокси)уксусной (о-крезоксиуксусной) кислоты хорошо зарекомендовали себя как в качестве биологически активных соединений, поэтому синтез новых соединений данного ряда, сочетающих структурный фрагмент о-крезоксиуксусной кислоты с другими фармакофорными группами, представляет практический интерес, поскольку является одним из способов создания мультитаргетных лекарственных препаратов.

В ходе работы нами были получены арилиденгидразиды и сульфонилгидразиды о-крезоксиуксусной кислоты, виртуальный прогноз биологической активности которых показал высокую вероятность наличия у них антимикробных свойств.

Гидразид о-крезоксиуксусной кислоты получали кипячением ее бутилового эфира с трёхкратным избытком гидразина гидрата в среде диоксана.

где

Арилиденгидразиды о-толилоксиуксусной кислоты получали взаимодействием гидразида о-крезоксиуксусной кислоты и ряда ароматических альдегидов, взятых в эквимольных соотношениях, в среде изопропанола. Процесс для соединений Ia, Ib, Ic, Id протекает быстро даже при комнатной температуре, при этом соответствующие арилиденгидразиды выделяются из раствора в виде осадка. Выход целевых соединений составляет 75-85 %.

Сульфонилгидразиды о-толилоксиуксусной кислоты получали смешиванием эквимольных количеств гидразида о-крезоксиуксусной кислоты и пара-замещённых сульфонилхлоридов в среде пиридина. Реакция протекает в течение 1,5 часа при температуре 55–60 °С, после смесь выливают в воду, при этом соответствующий пара-замещённый сульфонилгидразид выделяется в виде осадка кремового цвета. Структура полученных соединений подтверждена методами хромато-масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Для полученных соединений был осуществлён прогноз биологической активности с помощью программного ресурса PASS Online. Установлено что синтезированные нами арилиденгидразиды с высокой вероятностью могут обладать антимикобактериальной и противотуберкулёзной активностью, а пара-замещённые сульфонилгидразиды – антидиабетическими свойствами.

Исследование антибактериальной активности соединений Ia и Ic *in vitro* на шести тест-штаммах микроорганизмов: *Escherichiacoli*, *Pseudomonaeruginosa*, *Proteusvulgaris*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Candidaalbicans* показало, что производное п-гидрокси-м-метоксибензальдегида (Ic) проявляет высокую противомикробную активность по отношению ко всем микроорганизмам кроме *Escherichiacoli*.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 4.9516.2017/БЧ).*

## ВЛИЯНИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ШЕРОХОВАТОСТЬ МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

© С.Ю. Челышов<sup>1</sup>, В.О. Петрова<sup>2</sup>, П.А. Белов<sup>2</sup>, В.И. Коротковский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Российский институт радионавигации и времени», г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>Курский государственный университет, г. Курск, Россия

*В данной статье представлены результаты исследования влияния одностенных углеродных нанотрубок на шероховатость медных электрохимических покрытий.*

**Ключевые слова:** шероховатость, медное электрохимическое покрытие, углеродные одностенные нанотрубки.

Шероховатость покрытия является одной из важных характеристик качества поверхности изделия. Оценка шероховатости поверхности очень важна для решения многих фундаментальных задач, таких как трение, контактная деформация, теплопроводность и электропроводность, герметичность контактных соединений. По этой причине шероховатость поверхности на протяжении многих десятилетий является предметом экспериментальных и теоретических исследований [1].

В работе приведены экспериментальные исследования влияния одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) на шероховатость медных электрохимических покрытий. Исследование шероховатости покрытия проводилось с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) профильным методом, параметры определялись согласно стандарту ISO 4287-1:1997 [2].

Значения параметров шероховатости зависят от масштаба исследуемого покрытия, поэтому для получения более достоверной оценки были выбраны масштабы 5x5 мкм и 10x10 мкм.

Данные, полученные в результате исследований, представлены в таблице 1.

На рисунке 1 представлены изображения поверхностей медных электрохимических покрытий, полученных методом АСМ.

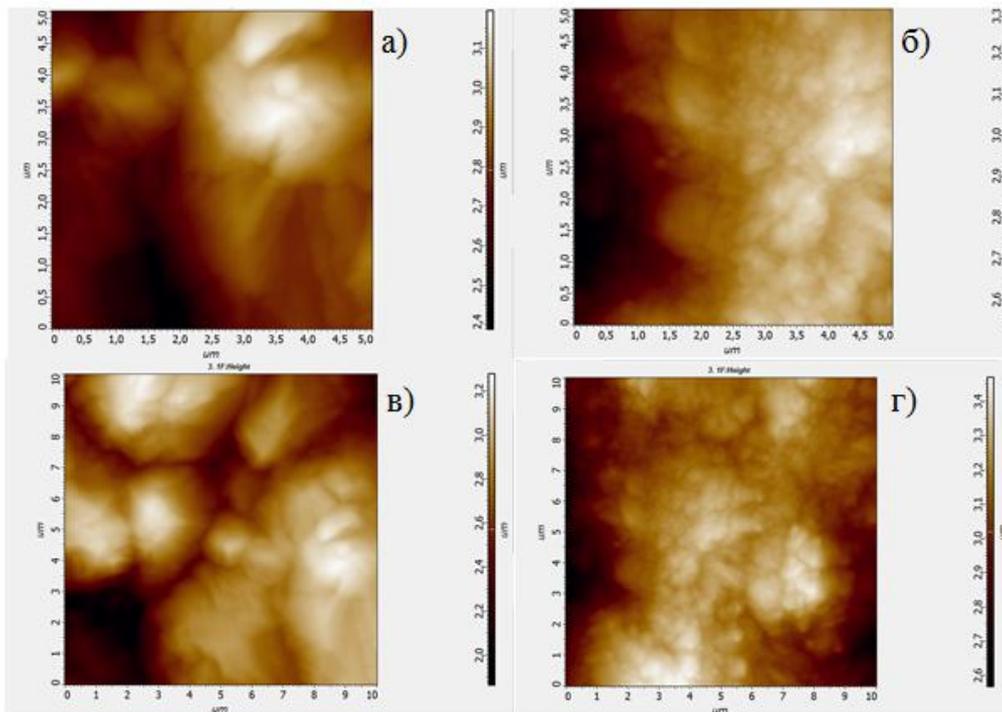


Рисунок 1 – АСМ-изображения медных электрохимических покрытий без углеродных добавок (а) и с углеродными нанотрубками (б) в масштабе 5x5 мкм, без углеродных добавок (в), с одностенными нанотрубками (г) в масштабе 10x10 мкм

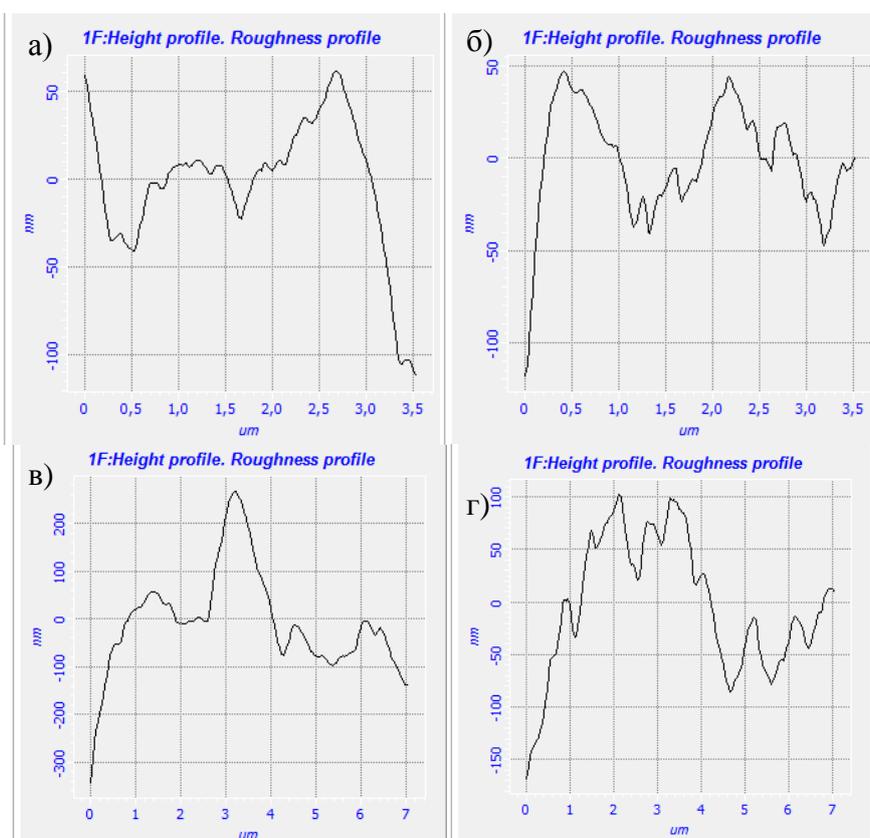


Рисунок 2 – Профили шероховатости медного покрытия без углеродных добавок (а), с одностенными нанотрубками (б) в масштабе 5x5 мкм; без углеродных добавок (в), с одностенными нанотрубками (г) в масштабе 10x10 мкм

На рисунке 2 представлены профили шероховатости медного покрытия без углеродных добавок и с одностенными нанотрубками в масштабах 5x5 мкм и 10x10 мкм.

Таблица 1 – Значения параметров шероховатости стандартного медного покрытия и медного покрытия с ОУНТ

Параметры	Стандартное медное покрытие (5x5 мкм)	Медное покрытие с ОУНТ (5x5 мкм)	Стандартное медное покрытие (10x10 мкм)	Медное покрытие с ОУНТ (10x10 мкм)
Амплитудные параметры (средние величины ординаты)				
Среднее арифметическое профиля шероховатости	26.963 нм	22.940 нм	0.0765 мкм	53.377 нм
Среднеквадратическое отклонение профиля шероховатости	37.967 нм	29.486 нм	0.105 мкм	63.446 нм
Ассиметрия профиля шероховатости	1.207	0.951	0.335	0.345
Кругизна профиля шероховатости	4.487	4.948	4.063	2.387
Среднее арифметическое отклонение профиля	28.545 нм	23.828 нм	0.0821 мкм	60.792 нм
Среднеквадратическое отклонение профиля	39.863 нм	29.875 нм	0.117 мкм	71.332 нм
Ассиметрия профиля	0.679	1.035	0.544	0.0730
Кругизна профиля	3.890	5.115	3.951	2.292
Амплитудные параметры (пик и впадина)				
Максимальная высота пика профиля шероховатости	60.794 нм	46.834 нм	0.266 мкм	102.039 нм
Максимальная глубина впадины профиля шероховатости	111.732 нм	117.908 нм	0.342 мкм	167.915 нм
Средняя высота элементов профиля шероховатости	66.535 нм	91.799 нм	0.239 мкм	153,298 нм
Наибольшая высота неровностей профиля шероховатости	172.527 нм	164.743	0.608 мкм	269.954 нм
Общая высота профиля шероховатости	172.527 нм	164.743 нм	0.608 мкм	269.954 нм
Максимальная высота пика первичного профиля	73.483 нм	43.160 нм	0.292 мкм	127.071 нм
максимальная глубина впадины первичного профиля	118.064	119.311 нм	0.346 мкм	169.914 нм
Максимальная высота основного профиля	191.547 нм	162.472 нм	0.638 мкм	296.985 нм

Общая высота основного профиля	191.547 нм	162.472нм	0.638 мкм	296.985 нм
Максимальная высота пика профиля волнистости	19.611 нм	7.315 нм	0.0658 мкм	39.718 нм
Максимальная глубина долины профиля волнистости	6.694 нм	8.173 нм	0.0346 мкм	27.219 нм
Максимальная высота профиля волнистости	26.305 нм	15.489нм	0.100 мкм	66.938 нм
Общая высота профиля волнистости	26.305 нм	15.489	0.100 мкм	66.938 нм
Пространственные параметры				
Средняяширинаэлементов профиля	1.451 мкм	1.098 мкм	1.098 мкм	3.255 мкм
Среднее квадратическое значение наклона оцениваемого профиля	0.179	0.269	0.269	0.187

В ходе исследований медных электрохимических покрытий без добавок и с углеродными одностенными нанотрубками при различных масштабах было выявлено положительное влияние ОУНТ на шероховатость поверхности покрытия.

#### Библиографический список

1. E.S. Gadelmawla, M.M. Koura, T.M.A. Maksoud, I.M. Elewa, H.H. Soliman Roughness parameters, Journal of Materials Processing Technology Volume 123, Issue 1, 10 April 2002, Pages 133–145.
2. ISO 4287:1997 «Geometrical Product Specifications (GPS) – Surface texture: Profile Method – Terms, definitions and surface texture parameters».

## ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВОГО ГИДРОЛИЗАТА ИЗ ПУХОПЕРОВОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА

Я.С. Дорохова, Е.Н.Розанова, И.Б. Кометиани, Е.С. Соболева

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия*  
([yana.dorohova96@mail.ru](mailto:yana.dorohova96@mail.ru), [rozanova.lena2012@yandex.ru](mailto:rozanova.lena2012@yandex.ru), [ilona.kometiani@gmail.com](mailto:ilona.kometiani@gmail.com),  
[ya.sobolevalena@yandex.ru](mailto:ya.sobolevalena@yandex.ru))

*Рассмотрено получение белкового гидролизата из пухоперового сырья методом кислотного гидролиза.*

*Ключевые слова:* белковый гидролизат, пухоперовое сырье, кислотный гидролиз.

Известно, что переработка пухоперовых отходов имеет большое значение и в экологическом плане и в связи с ценностью содержащегося в этих отходах кератина и составляющих его аминокислот. Поэтому поиск наиболее эффективных, безопасных и экономически выгодных способов получения из кератинсодержащего сырья разнообразных продуктов, которые находят широкое применение во многих сферах жизнедеятельности, является актуальным научным направлением [1 - 4].

Согласно литературным источникам, существует ряд методов для извлечения кератина из кератинсодержащего сырья, а именно водный, кислотный, щелочной и ферментативный гидролизы, а также их сочетание [2].

Кислотный гидролиз осуществляют действием на пухоперовое сырье различных кислотных реагентов. Известен способ получения белковых гидролизатов с использованием соляной кислоты [3]. Предварительно сырье обрабатывают поверхностно-активным веществом для улучшения смачиваемости и, тем самым, уменьшения времени гидролиза. Процесс проводят при температуре 95 °С в течение 10 часов при непрерывном перемешивании.

Преимущество кислотного гидролиза состоит в его простоте и дешевизне, однако он предъявляет крайне высокие требования к соблюдению технологии и главное - качеству и точности дозировок реагентов [4].

В продолжение предыдущих исследований, проводимых на кафедре химии Курского государственного университета, представляло интерес выявить комплексное влияние физических и химических факторов на характеристики получаемого белкового гидролизата из пухоперового сырья под действием кислотных реагентов.

### Библиографический список

1. Сапожникова А.И. Разработка и оценка качества продукции на основе фибриллярных белков из отходов сырья животного происхождения: дис.... докт. техн. наук. – Москва, 1999. – 312 с.
2. Агаджанян А.Е., Оганисян Г.Ж., Варданян А.А., Егиян К.И. Получение аминокислот в результате комплексной переработки белоксодержащего сырья // Биотехнология. 2014. №3 (30). С. 55–61.
3. Способ кислотного гидролиза белоксодержащего сырья: пат. 1144379 SU, МПК С12Р 21/06 / Чернин В.Н., Удровский Г.А., Кузина О.П., Леван В.А. №3635853/13; заявл. 16.08.1983; опубл. 23.11.1992, Бюл. №43.
4. Слепнева Е.В., Хамматова В.В. Влияние химических реагентов на кератин шерстяных волокон // Вестник Казанского технологического университета. 2014. №16 (17). С. 73–75.

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕДНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В РАМКАХ ТЕХНОЛОГИИ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

© А.Ю. Бельчикова, Е.Ю. Хорунжая

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия*

*В работе представлены результаты исследования морфологических и эксплуатационных характеристик композиционных медных гальванических покрытий в рамках технологии печатных плат.*

**Ключевые слова:** печатные платы, электрохимическая металлизация, медные покрытия, композиционные медные гальванические покрытия

В наши дни широко распространено применение композиционных медных гальванических покрытий. Наиболее часто их используют в качестве скользящих контактов, промежуточных слоев многослойных электрических проводов, кабелей, токопроводящих частей электротехнической аппаратуры и при производстве печатных плат, т.к. медь обладает высокой электропроводимостью. Основной проблемой практического использования медных покрытий является их низкие механические свойства (твердость, трещино-износостойкость). В свою очередь печатные платы применяются практически во всех отраслях народного хозяйства, и потребность в них постоянно возрастает [2].

Печатная плата представляет собой изделие, состоящее из плоского изоляционного основания с вырезами, отверстиями, пазами, и системой проводников (токопроводящих полосок металла). Данное изделие используют для установки и коммутации изделий радиоэлектроники и функциональных узлов в соответствии с электрической принципиальной схемой.

К печатным платам, согласно ГОСТ 23752-79, предъявляют такие требования, как точность расположения проводящего рисунка, величина сопротивления изоляции диэлектрика, механическая прочность. Одним из важных требований – обеспечение способности к пайке, которое достигается соответствующим выбором гальванического покрытия и технологией металлизации. Таким образом, особое внимание в производстве печатных плат уделяется химико-гальваническим процессам [4].

Гальваническая металлизация – это метод нанесения металлических материалов на поверхности, который основан на электрохимическом процессе осаждения из электролита под действием электрического тока. Основой для электрохимической (гальванической) металлизации является водный раствор солей металла, который содержит осаждаемый материал в виде положительно заряженных ионов. При этом необходимые для восстановления электроны поступают от внешнего источника постоянного тока. Под действием внешнего напряжения ионы металла движутся к катоду, присоединяют электроны и осаждаются на нем как нейтральные атомы.

В производстве ПП к гальваническим покрытиям предъявляют целый ряд требований, связанных с электрическими, конструктивными характеристиками, устойчивостью к внешним воздействиям в процессе эксплуатации.

Непременным условием доброкачественности защитных, защитно-декоративных и специальных покрытий является надежность их сцепления с основой, т.е. адгезионная прочность. Сила сцепления, возникающая на границе между материалом и покрытием, прежде всего, определяется физико-химической

природой данной конкретной пары. В принципе, сцепление покрытия и основы обуславливается межатомными силами, поэтому степень чистоты и однородности покрываемой поверхности имеет решающее значение.

Под чистотой и однородностью подразумевается отсутствие на поверхности различных включений и загрязнений минерального или органического происхождения, которые могут препятствовать возникновению контакта между материалом основы и покрытием. Чем больше отношение истинной поверхности этого контакта к геометрической, тем надежнее сцепление. Поэтому, когда физико-химическое сродство между покрытием и основой недостаточно, сцепление можно повысить за счет создания шероховатой поверхности [1].

Шероховатость является одной из основных геометрических характеристик поверхности, оказывает существенное влияние на внешний вид покрытий, их износостойкость, стойкость против коррозии и др. Иными словами, качество поверхности определяется ее шероховатостью. Шероховатость – это совокупность неровностей с относительно малыми шагами, выделенная в пределах базовой длины. Шероховатость поверхности контролируют либо качественно – сравнением с эталонными образцами, либо количественно – определением значений параметров шероховатости с помощью специальных приборов.

Для количественной оценки и нормирования шероховатости поверхностей ГОСТ 2789-73 устанавливает шесть параметров: три высотных ( $R_a$  – среднее арифметическое отклонение профиля,  $R_z$  – высота неровностей по десяти точкам,  $R_{max}$  – наибольшая высота профиля); два шаговых ( $S$  – средний шаг местных выступов профиля,  $S_m$  – средний шаг неровностей профиля) и параметр относительной опорной длины профиля ( $R_z$  – относительная опорная длина профиля,  $p$  – уровень сечения профиля).

Основным во всех случаях является нормирование высотных параметров. Предпочтительным считается и чаще используется параметр  $R_a$ , который наиболее информативен и обеспечен надежными средствами измерений.

Шероховатость поверхности оценивали с помощью сканирующего зондового микроскопа СОЛВЕР НЕКСТ методом Roughness 2D. В данном методе проводится сечение поверхности вдоль заданной линии и на основе полученного профиля рассчитываются параметры, определяемые согласно основным стандартам.

В результате получили изображение гальванических покрытий с выбранной линией сечения (рисунок 1).

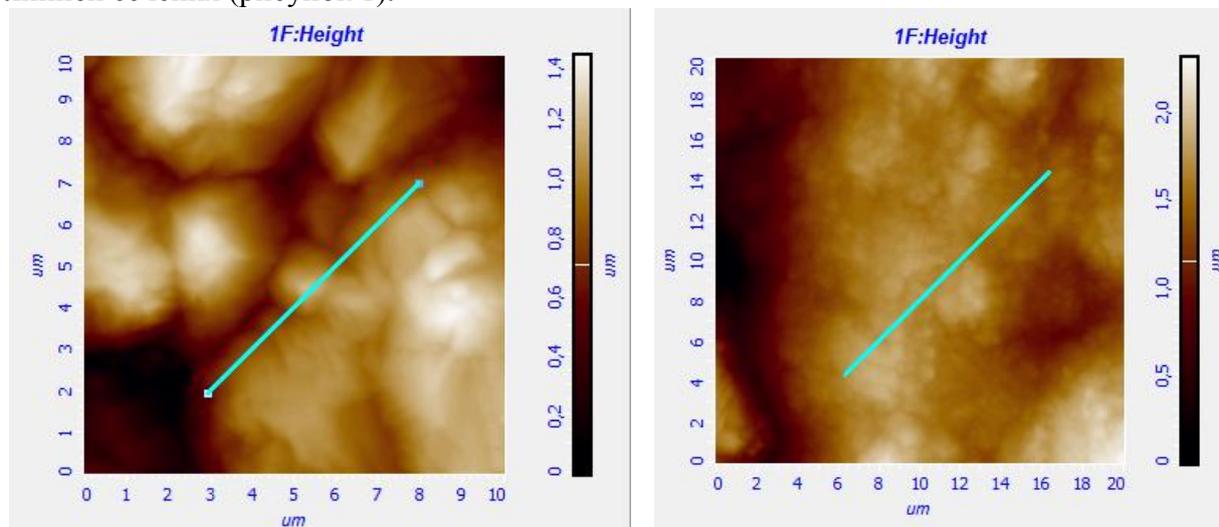


Рисунок 1 – Медное покрытие без добавления наночастиц и с добавлением УНТ

На вкладке Roughnessprofile отображается профиль шероховатости, полученный в результате вычитания из первичного профиля средней линии шероховатости.

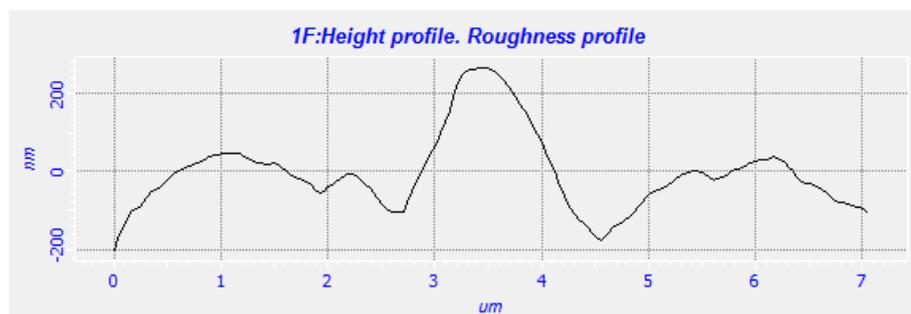


Рисунок 2 – Профиль шероховатости покрытия без добавления наночастиц

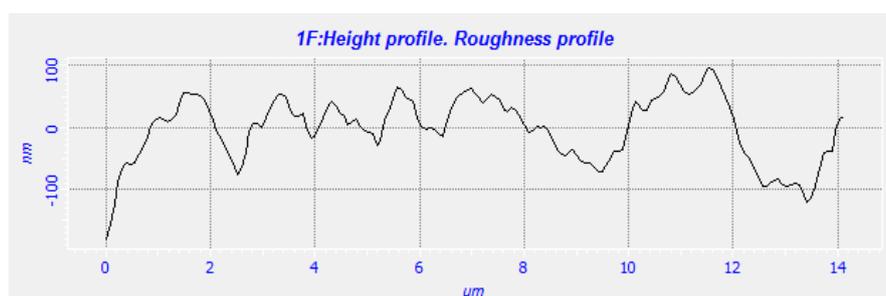


Рисунок 3 – Профиль шероховатости покрытия с добавлением УНТ

В ходе испытаний на шероховатость были получены значения, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Значения шероховатости

	Шероховатость обычного покрытия	Шероховатость покрытия с добавлением с УНТ
$R_a$	0,203	0,287

В ходе проведенного исследования получены и изучены медные гальванические покрытия – стандартное и модифицированное, с добавлением углеродных нанотрубок. По результатам сравнительных экспериментальных исследований было установлено, что среднее арифметическое отклонение профиля у медного покрытия с добавкой наночастиц незначительно больше, чем у стандартного медного покрытия

#### Библиографический список

1. Рогожин В.В. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химические методы исследования металлов и сплавов», Нижний Новгород, 2014, С. 21–23.
2. Соколовская Е.М. Физико-химия композиционных материалов [Текст] / изд. МГУ, 1976. – 230 с.
3. Медведев А. Технология производства печатных плат. – Москва: Техносфера, 2005, С. 134–136.
4. Агеева Е.В., Латыпов Р.А., Хорьякова Н.М., Агеев Е.В. Исследование физико-механических и трибологических свойств медных гальванических покрытий, полученных с добавлением медного электроэрозионного нанопорошка // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 1. С. 35–43.

5. Румянцева К.Е. Физические и технологические свойства покрытий: учеб. пособие / ГОУ ВПО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2007. – 80 с. – ISBN 978-5-9616-0246-3.

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАЗРАБОТКИ МАЛОГАБАРИТНОГО СВЧ-СОЕДИНИТЕЛЯ С ИЗМЕНЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

© В.В. Катаев

Курский государственный университет, г. Курск, Россия

В работе представлены результаты разработки малогабаритного СВЧ-соединителя с измененными параметрами, путем изменения материала, используемого для изолятора.

**Ключевые слова:** СВЧ электроника, СВЧ-соединитель, коаксиальный соединитель.

Современный этап развития инфокоммуникационных систем характеризуется, прежде всего, широким освоением миллиметрового диапазона волн, возрастанием скоростей передачи информации до 1 Гбит/с и более, снижением массогабаритных характеристик используемой радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). Одним из основных элементов конструкции РЭА являются приборные, кабельные и приборно-кабельные соединители, предназначенные для соединения между собой модулей, блоков и комплексов СВЧ диапазона. В этих условиях актуальным направлением является улучшение технических характеристик СВЧ-соединителей путем совершенствования технологии их изготовления [1].

В настоящее время для изготовления СВЧ-соединителей применяются следующие материалы:

- центральный проводник – 29НК (ковар), медь;
- изолятор – фторопласт-4;
- корпус – латунь [2].

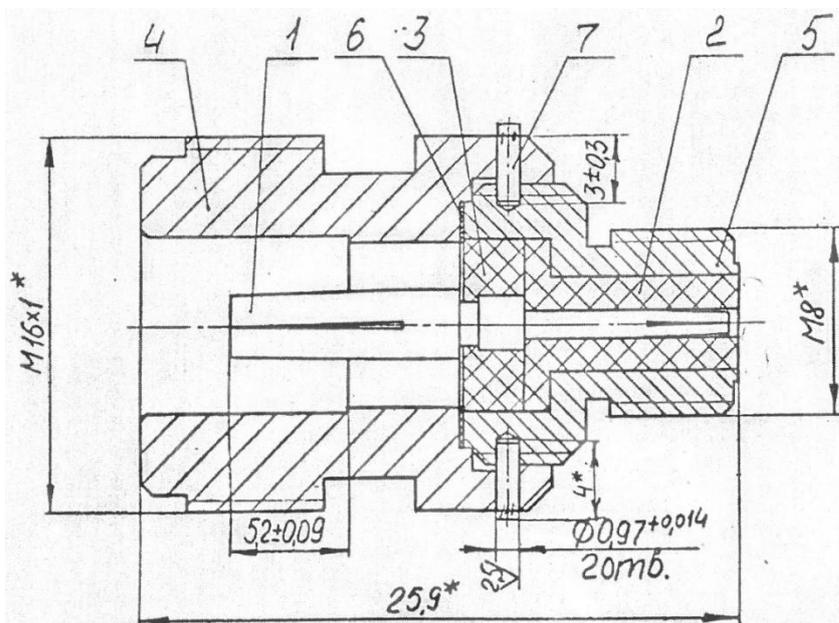


Рисунок 1 – Сборочный чертеж изготавливаемого СВЧ-соединителя [6]

В таблице ниже (таблица 1) перечислены используемые при сборке детали в соответствии с их номерами на чертеже (рисунок 1).

Таблица 1 - Используемые при сборке детали

Позиция	Наименование	Кол-во
1	Гнездо	1
2	Изолятор	1
3	Изолятор	1
4	Корпус	1
5	Корпус	1
6	Кольцо	4

Для усовершенствования малогабаритного СВЧ-соединителя изменим материал, который применяется для изготовления изолятора. В настоящее время в качестве такого материала применяется фторопласт – 4. Путем замены фторопласта – 4 на полиамид-66 получим следующие характеристики.

Таблица 2 – Физико-химические и диэлектрические свойства фторопласта – 4 и полиамида-66

Основные свойства и характеристики	Вид диэлектрика	
	Фторопласт – 4	Полиамид-66
Температура плавления, °С	327	260
Максимальная рабочая температура при эксплуатации, °С	260	180
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,2	1,14
Водопоглощение за 24 часа, %	0	3
Твердость по Бринеллю, Н/м <sup>2</sup>	3x10 <sup>7</sup> –4x10 <sup>7</sup>	1,2x10 <sup>8</sup>
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	10 <sup>15</sup> –10 <sup>18</sup>	10 <sup>16</sup>
Электрическая прочность при толщине 4 мм, 10 <sup>6</sup> В/м	25–27	40–45
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10 <sup>6</sup> , Гц	2,0–2,1	3,01
Волновое сопротивление, Ом	51,87	42,28
Прочность при растяжении, кгс/см <sup>2</sup>	200–300	856

Как видно, характеристики полиамида-66 по температуре плавления, максимальной температуре эксплуатации, плотности материала, по степени водонасыщения несколько уступают таковым у фторопласта – 4. При этом электрическая прочность на пробой у полиамида выше. Большая твердость и прочность

при растяжении материала обеспечивает большую стойкость в деформации центрального проводника, а также стойкость к растрескиванию при механической обработке. Волновое сопротивление материала (3.1) уступает фторопласту – 4, что говорит о некоторых потерях при передаче сигнала через СВЧ-соединитель.

Таким образом, применение полиамида-66 возможно в СВЧ-соединителях, используемых для частых соединений/рассоединений. Показатель волнового сопротивления для полиамида-66 обуславливает большие потери по передаваемому сигналу, при этом же более высокая электрическая прочность позволяет выдержать более высокое приложенное напряжение при передаче и обеспечить меньший риск короткого замыкания коаксиальной линии при таких условиях.

Также, изготовление малогабаритных СВЧ-соединителей с использованием в качестве изолятора полиамид-66, позволяет удешевить производство данных соединителей.

Основные затраты при изготовлении штырей и гнезд складываются из трудоемкости изготовления, стоимости проволоки и инструмента, а также заработной платы вспомогательных рабочих и ИТР (инженерно-технических работников) цеха.

В таблице 3 приведены затраты на основные материалы (в закупочных единицах) для изготовления одного СВЧ-соединителя без учета работы.

Таблица 3 – Затраты на основные материалы для изготовления одного СВЧ-соединителя

№	Наименование компонентов, затрат	Ед. измерения	Кол -во	Цена за ед. (руб.)	Использовано	Сумма (руб.)	Поставщик
1.	Лента латунная Л63 0,05x1000 мм	м	1	50,32	12 мм	0,7	Альмет (г. Москва)
2.	Пруток латунный ЛС 59-1 20x1000 мм	м	1	1050	17 мм	17,85	Альмет (г. Москва)
3	Пруток латунный ЛС 59-1 24x1000 мм	м	1	1534,45	23 мм	35,27	Альмет (г. Москва)
4.	Фторопласт Ф-4 стержень 15x400 мм	м	0,4	1150	14 мм	40,25	ООО«С-Агросервис» (г. Ставрополь)
5.	Полиамид-66 стержневой 15x1000 мм	м	1	110	14 мм	1,53	МетПромStar (г. Москва)
6.	Пруток бронзовый БрБ	кг	1	744	4 гр	2,9	Активиста (г. Москва)
Итого себестоимость (руб.): с фторопластом-4: 98,50 с полиамидом-66: 58,25							

Изготовление соединителя с использованием в качестве изолятора полиамида-66 обходится в 1,7 раз дешевле, чем с фторопластом – 4, благодаря низкой себестоимости выбранного диэлектрика.

## Библиографический список

1. Коаксиальные соединители – основные понятия [Электронный ресурс]. URL: <http://www.micran.ru/productions/Accessory/connectors/?print=on> (дата обращения: 11.12.2018).
2. Джуринский К.Б. Миниатюрные коаксиальные радиокомпоненты для микроэлектроники СВЧ [Текст] / К.Б. Джуринский. – М.: «Техносфера», 2006.
3. Калинин А., Сахатюк М., Джуринский К.Б. Миниатюрные, микроминиатюрные и ультраминиатюрные соединители фирмы Radial для микроэлектроники [Текст] / А. Калинин, М. Сахатюк, К.Б. Джуринский // Электронные компоненты. 2004. № 4.
4. Sladek N.J. Основные соображения по расчету и применению прецизионных коаксиальных соединителей // Зарубежная радиоэлектроника. 1967. No 10. с. 101.
5. Джуринский К.Б., Калина В.Г., Родионов А.Д. Коаксиальный СВЧ-ввод для герметичных модулей на основе гибридно-интегральных схем // Электроника СВЧ. 1987. Вып. 7 (401). С. 56.
6. Исаков А. В. Научные и технические аспекты разработки и производства высокочастотных соединителей [Текст]: диссертация ... кандидата технических наук: 05.12.07 / Уральский государственный технический университет. – Екатеринбург, 2006. 172 с.

# ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЭП С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СВЧ-СОЕДИНИТЕЛЕЙ

© П.С. Малыхин

*Курский государственный университет, г. Курск, Россия*

*В работе представлены результаты оценки влияния углеродных нанотрубок на процессы электрохимического осаждения и на экранирование СВЧ излучения. Для этого были проведены экспериментальные исследования, по данным которых сделаны выводы о возможности использования КЭП с применением углеродных нанотрубок в гальванической технологии при производстве СВЧ-соединителей.*

**Ключевые слова:** *наночастицы, углеродные нанотрубки, композиционные электрохимические покрытия, рассеивающая способность.*

Использование наноразмерных углеродных материалов при создании гальванических покрытий оказывает значительное влияние на свойства этих покрытий. Так, например, при равномерном распределении наночастиц по границам зерен можно значительно улучшить коррозионную стойкость гальванических покрытий.

Для получения наноразмерных частиц часто используют электрохимические методы, преимуществом которых является возможность наносить эти частицы прямо из электролита на изделия. Структура электроосаждаемых металлов зависит от ряда факторов и определяется скоростью образования центров кристаллизации и их роста. Диспергированные частицы ужесточают условия кристаллизации металлов из-за их постоянного взаимодействия и включения в катод. При этом происходит изменение микрповерхности катода, перераспределение катодного тока и изменение условий свободного роста кристаллов. Следовательно, структура покрытий в процессе получения КЭП мелкокристаллическая, более сложная, чем при обычном электроосаждении металлов [1].

Основными факторами соосаждения частиц в случае горизонтального расположения катода и периодического перемешивания электролита являются масса частиц в электролите, скорость их осаждения и скорость осаждения металла. Образование КЭП в данном случае возможно при одинаковой скорости осаждения металла и частиц, и скорость осаждения металла должна обеспечивать равномерное и полное зарастивание частиц в объеме покрытия. При невыполнении этого условия образуется рыхлое покрытие с низким содержанием частиц [2].

Рассеивающая способность электролита определяет разницу в толщине гальванического покрытия на различных участках поверхности катода. Макрорассеивающая способность электролита зависит от геометрической формы катода, анода и взаимного их расположения. Микрорассеивающая способность электролита сказывается на разнотолщинности покрытия в зависимости от распределения силовых линий. Неравномерность распределения силовых линий влияет на процесс образования КЭП: на выступающих частях частиц может осадиться больше, чем в углублениях [3].

Таким образом, принцип получения КЭП в присутствии наноструктурированных углеродных материалов основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы (наночастицы) различных размеров и видов. Кинетика образования КЭП включает

следующие стадии: доставку частиц к катоду, удерживание их у поверхности катода и зарастание частиц осаждающимся металлом.

Определение прочности сцепления покрытий с основой.

Контроль прочности сцепления покрытий проведем с помощью метода нанесения сетки царапин (метод рисок, представленный на рисунке 1). Данный метод контроля соответствует требованиям ГОСТ 9.301-86 [4].

На поверхность покрытия острием (твердость материала острия должна быть выше твердости покрытия) наносим три параллельных риска с расстоянием между ними 3 мм и перпендикулярно к ним также три параллельные риски. Риски наносят в одном направлении острием, установленным под углом  $30^\circ$ , глубиной до основного металла.

Также может быть использован метод перегиба, представленный на рисунке 2. Образцы из того же листового материала, из которого изготавливаются изделия, после покрытия подвергают многократному перегибу на угол  $90^\circ$  или  $180^\circ$  до перелома. Сцепление покрытия считается прочным, если во время перегибания образца в месте изгиба не возникает трещин, сопровождающихся отслаиванием металла покрытия. Далее, после разрушения образца, осматривая место излома при помощи лупы, устанавливают степень прилегания покрытия к основному металлу, если покрытие удерживается на протяжении не менее 95 % длины излома, то покрытие считается удовлетворительным.



Рисунок 1– Метод царапания

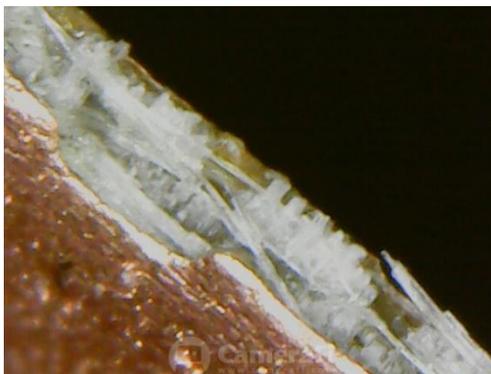


Рисунок 2 – Метод перегиба

Результат контроля: После проверки на адгезию покрытия к подложке в соответствии с методами не было обнаружено отслаивания покрытия между линиями и

в сетке квадратов. Образцы типовые испытания выдержали и требованиям ГОСТ 9.301-86 [4] по стойкости к внешним воздействующим факторам соответствуют.

В ходе изучения результатов экспериментального исследования было выявлено положительное влияние углеродных нанотрубок на процессы электрохимического осаждения: рассеивающая способность электролита увеличилась на  $\approx 3\%$ , улучшилась адгезия к фольге основания.

Также было изучено влияние нанотрубок на экранирование СВЧ излучения. Исследования структурного состояния и топология поверхностей бумаги из УНТ выполнялись на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-806. Для исследования взаимодействия электромагнитного излучения (ЭМИ) с бумагой из углеродных нанотрубок бумага помещалась между фланцами волновода, внутри которого возбуждалась стоячая волна. Выполнялось два измерения: сначала без бумаги, а после помещения бумаги в волновод измерялось рассогласование электромагнитного излучения с волноводом. В качестве параметров, характеризующих взаимодействие излучения с веществом, измерялись величина ослабления электромагнитного излучения (таблица 1) и коэффициент стоячей волны (КСВ).

Таблица 1 – Величина ослабления электромагнитного излучения бумагой из углеродных нанотрубок в различных диапазонах

Диапазон, GHz	Средняя величина ослабления электромагнитного излучения, dB
25,5 – 36,8	20
36,3 – 53,42	37
53,41 – 74,3	41

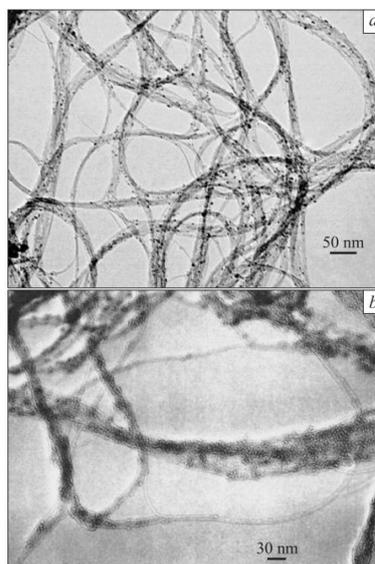


Рисунок 3 – ПЭМ-микрофотографии углеродных нанотрубок, полученных методом HiPCO: а – светопольное изображение, б – изображение в двухпучковом режиме

Представленные результаты с учетом толщины сформированных образцов бумаги из УНТ ( $\sim 30 \mu\text{m}$ ) свидетельствуют о сильном взаимодействии этого материала с ЭМИ [5].

Таким образом, представленные свойства нанотрубок могут непредсказуемо повлиять на электрические параметры соединителей в диапазоне СВЧ, поэтому необходимо провести ряд исследований в этой области.

Опираясь на полученные по окончании эксперимента результаты, можно сделать вывод, что использование КЭП с применением углеродных нанотрубок в гальванической технологии при производстве СВЧ соединителей может улучшить их некоторые эксплуатационные параметры, такие, например, как износостойкость.

#### Библиографический список

1. Медведев А. Технология производства печатных плат [Текст] / А. Медведев. Москва: Техносфера, 2005. – 360 с.
2. Милчев А. Электрокристаллизация: зародышеобразование и рост нанокластеров на поверхности твердых тел [Текст] / А. Милчев // Электрохимия. 2008. Т. 44, № 6. С. 669 – 697.
3. Чернышева Е.В. Особенности соосаждения диспергированных частиц с металлами в композиционных электрохимических покрытиях [Текст] /Е.В. Чернышева, В.Б. Платонов, Е.Ю. Хорунжая // Современные материалы, техника и технология: материалы 3-й Международной научно-практической конференции (27 декабря 2013 года). Курск, 2013. Т.3. С.261–265.
4. ГОСТ 9.301-86 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС).

# РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СЕРНОКИСЛЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ МЕДНЕНИЯ

© А.А. Шахов, А.А. Чирва

Курский государственный университет, г. Курск, Россия

В работе представлены результаты экспериментов с использованием стандартного сульфатного электролита с добавлением ультрадисперсных наноалмазов (УДА) и углеродных нанотрубок (УНТ). Было проведено сравнение данных рассеивающей способности (РС) и скорости осаждения различных электролитов.

**Ключевые слова:** ультрадисперсные наноалмазы, углеродные нанотрубки, сульфатный электролит, рассеивающая способность, скорость осаждения, ячейка Хулла.

Для оценки характеристик электролитов в гальванотехнике широко используются угловые ячейки [1].

Так как катод расположен под углом к аноду, ток распределяется на катоде неравномерно. На ближнем к аноду конце пластинки плотность тока и толщина покрытия больше, чем на противоположном.

Покрытие на катоде осаждается в широком диапазоне плотностей тока. Это позволяет смоделировать покрытие деталей любой сложности, также позволяет оценить состояние электролита в реальной производственной ванне.

Во многих случаях по характеру и расположению дефектов на катодной пластине можно судить о причинах неполадок работы электролитов.

Помимо определения причин брака покрытия катода, ячейку Хулла можно использовать для определения блескообразующих добавок, для корректировки электролита. Также одной из важных функций ячейки Хулла может быть входной контроль качества добавок и сравнительная характеристика различных добавок. Рассеивающая способность электролита – это способность электролита улучшать первичное распределение тока по поверхности детали [2].

Рассеивающая способность определяется:

$$PC = \left[ 1 - \frac{|\delta_1 - 1| + |\delta_2 - 1| + \dots + |\delta_5 - 1|}{6,37} \right], \quad (1)$$

где  $|\delta - 1|$  – абсолютное значение разностей  $\delta - 1$ ; 6,37 – коэффициент, определенный первичным распределением тока.

Для сравнения использовался стандартный электролит меднения и электролит меднения с УДА и УНТ [3].

Таблица 1 – Составы используемых электролитов

№	Компонент	Стандартный сульфатный электролит, г/л	Электролит меднения с УДА, г/л	Электролит меднения с УНТ
1	CuSO <sub>4</sub>	70	70	70
2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	160	160	160
3	УДА	–	1	–
4	УНТ	–	–	1

Используя данные составы, были получены покрытия с различными добавлениями. Затем сравнением масс покрытий была рассчитана рассеивающая способность разных составов. Гистограмма с полученными значениями представлена на рисунке 1.

Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что добавление в серноокислый электролит меднения УДА позволяет улучшить рассеивающую способность электролита, что несет в себе потенциал для заметного сокращения расходов на процесс нанесения покрытия, за счет уменьшения требуемого времени для получения достаточной толщины покрытия а также за счет уменьшения количества затраченных материалов.

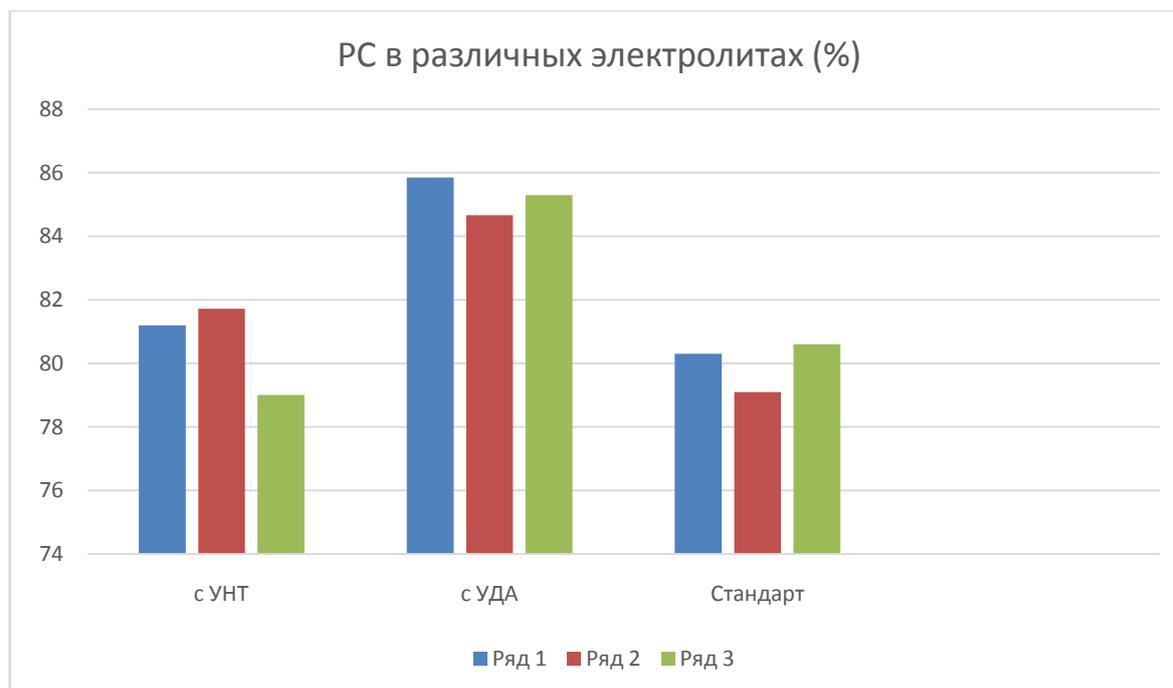


Рисунок 1 – Сравнение РС в различных электролитах

Толщину покрытия определяли оптическим методом на измерительном микроскопе NikonMM-400. Данный измерительный микроскоп оснащен системой лазерной автофокусировки через объектив. Система лазерной автофокусировки обеспечивает скорость фокусирования 0,5 с, при этом воспроизводимость составляет 0,5 мкм, таким образом, достигается высокий уровень точности при измерении по оси Z и минимизируется вероятность ошибки из-за разной глубины резкости объективов. В начальный момент фокусируемся в месте, где нет гальванического покрытия (поверхность P2). Принимаем точку на этой поверхности за начало отсчета. Далее переходим на поверхность P1 и фокусируемся на ней. Величина, которую нам выдаст устройство индикации (рисунок 2б), по оси Z это и есть толщина нашего покрытия. Результаты измерений представлены в таблице 2.

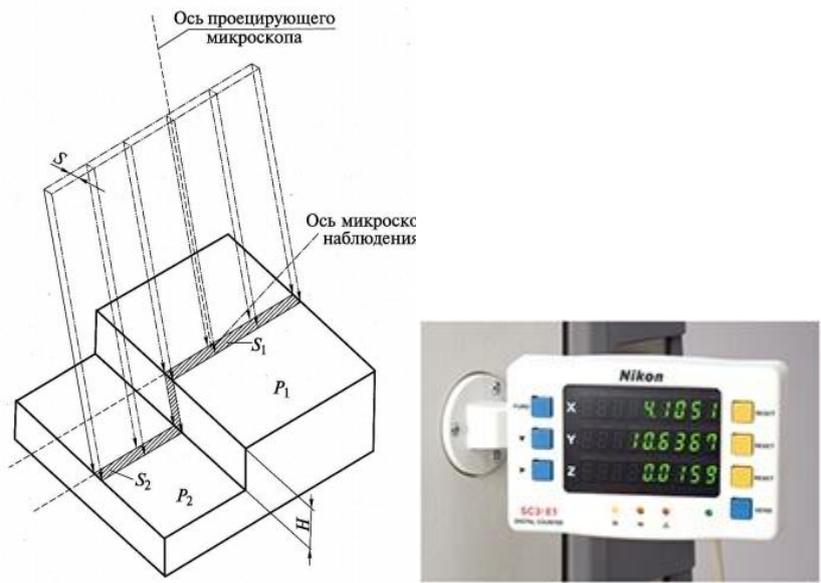


Рисунок 2 – (а) Схема измерения толщин с помощью измерительного микроскопа NikonMM-400; (б) Устройство индикации, показывающее толщину покрытия по оси Z

Таблица 2 – Толщины пластинок, полученные в результате экспериментов

Электролит меднения без добавок, мкм	Электролит меднения с УДА, мкм	Электролит меднения с УНТ, мкм
17,9	28,5	42,2
22,2	31,2	43,6
21,7	30,5	52,7
23,3	29,2	53,1
18,8	30,9	47,8
22,4	30,2	43,5
21,5	28,8	46,7
20,6	31,3	45,5
19,8	30,5	48,9
20,2	29,7	42,7

Была проделана статистическая обработка полученных толщин, и результаты занесены в таблицу 3.

В ходе статистической обработки были высчитаны математические ожидания толщин, полученные из разных электролитов по формуле:

$$M(X) = \sum_{i=1}^k x_i p_i \quad (2)$$

Затем произвели расчет дисперсии D и среднего квадратичного отклонения  $\sigma$ :

$$D(X) = M(X^2) - [M(X)]^2 \quad (3)$$

$$\sigma = \sqrt{D(X)} \quad (4)$$

Таблица 3 – Описательная статистика толщин

	Без добавок,	УДА, мкм	УНТ, мкм
Математическое ожидание	20,84	30,0	46,67
Дисперсия	2,58	0,88	13,98
Среднее квадратичное отклонение	1,61	0,94	3,74

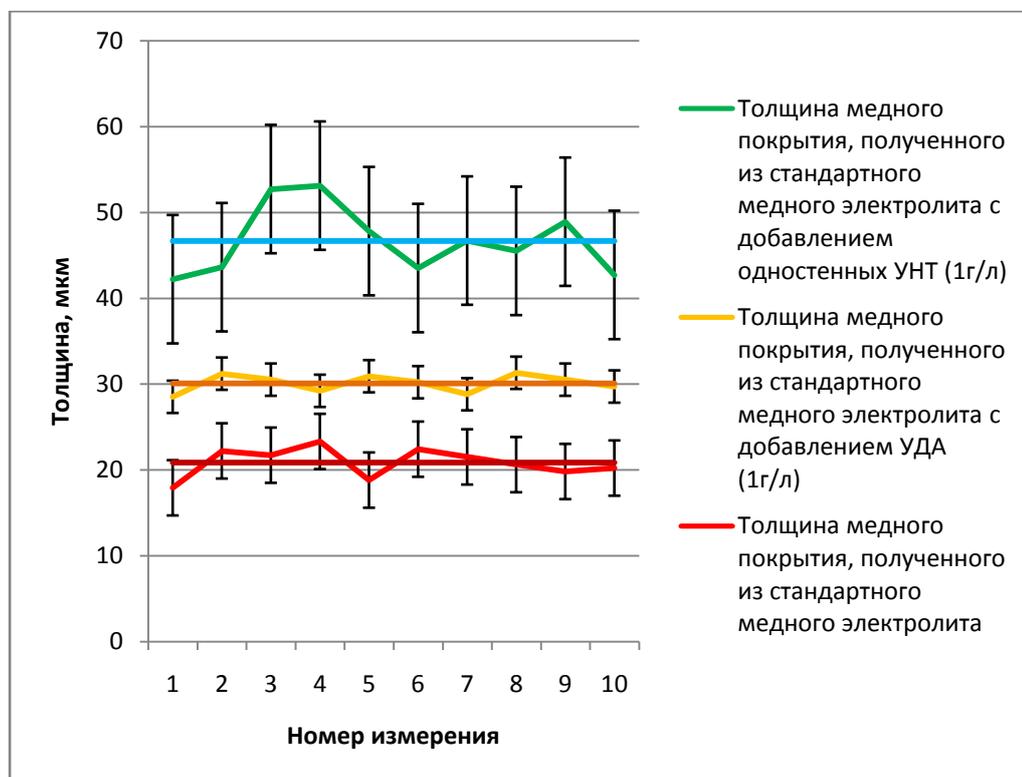


Рисунок 3 – Распределение полученных толщин из разных электролитов

В данной работе представлены результаты исследования рассеивающей способности и скорости осаждения покрытия при использовании разных электролитов. Используя электролит с добавлением УДА, повышается рассеивающая способность, чем при использовании стандартного электролита. Также применяя электролит с добавлением УНТ повышается не только РС, но и значительное увеличение скорости осаждения, приблизительно равное 122 % относительно стандартного электролита.

#### Библиографический список

1. Гамбург Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению. Мир материалов и технологий. – М.: Техносфера, 2006. – 220 с.
2. ГОСТ 9.309-86 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия гальванические. Определение рассеивающей способности электролитов при получении покрытий.
3. Козенков О.Д., Пташкина Т.В. Исследование суспензий ультрадисперсных алмазов в диспергирующей среде на основе водных растворов электролитов. Воронежский государственный технический университет (ВГТУ), 2011.

## РАСЧЕТ ПРОЦЕССОВ АДГЕЗИИ МАЛЫХ КЛАСТЕРОВ АЛЮМИНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

© А.П. Кузьменко, Лин Ко Ко, А.С. Петров, Н.А. Хохлов

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия (apk3527@mail.ru, linkoko53@gmail.com, petr0v-a-s@yandex.ru, nikolakhokhlov@yandex.ru)*

*В рамках теории функционала плотности с использованием пакета ABINIT был проведен расчет характеристик адгезии кластеров алюминия  $Al_n$  ( $n=2-5$ ) на поверхности монокристаллического алюминия (111,100). Получены энергетические характеристики и геометрии пространственной структуризации этих кластеров на поверхности указанного монокристалла.*

**Ключевые слова:** теория функционала плотности, кластеры, алюминий, энергия адгезии.

Метод магнетронного напыления даже без нагрева мишени позволяет получить более однородные пленки с лучшей адгезией чем метод термического напыления [1]. Метод магнетронного напыления также позволяет синтезировать такие наноразмерные структуры как кластеры и наночастицы [2–4]. При обычном магнетронном напылении в аргонной среде с давлением в десятки паскаль позволяет получать в основном малые кластеры металлов с числом атомов около 5 [5–7].

Для анализа элементарных процессов происходящих при образовании нанопленки нами были проведены первопринципные расчеты энергий адгезии кластеров алюминия  $Al_n$  ( $n=1-5$ ) на трех различных наиболее упакованных плоскостях монокристаллического алюминия (100), (110) и (111) в рамках теории функционала плотности, также были рассчитаны геометрии таких кластеров на указанных плоскостях.

Расчеты состояний кластеров алюминия  $Al_n$  ( $n=4-5$ ) на поверхности монокристаллического алюминия в плоскостях (100), (110) и (111) проводились в формализме теории функционала плотности (ТФП) [8,9]. ТФП являясь приближением Борна-Оппенгеймера позволяет выполнять реалистические расчеты многих свойств кристаллов и наносистем. Представленные на рисунках 1–3, а также в таблице 1 результаты были получены с использованием программного пакета ABINIT, проекта Université Catholique de Louvain, Corning Incorporated и других организаций [10–12].

Мы рассматриваем специальные условия магнетронного напыления, когда напыляемые кластеры являются «холодными» (находятся в основном состоянии) и малыми ( $n=1-5$ ). Мы также предполагаем, напыление является достаточно медленным, так что избыток энергии рассеивается термостатической подложкой. Таблица позволяет нам проанализировать процессы роста алюминиевой пленки в указанных условиях для трех различных ориентаций кристаллического зародыша на поверхности подложки. Для случая плоскости (100) параллельной подложке (рисунок 1) зародыш будет расти с близкими скоростями, как вдоль подложки, так и ортогонально ей для всех напыляемых кластеров. На таких зародышах будут формироваться кристаллические островки, растущие равномерно во всех направлениях. В случае плоскости (110) зародыша параллельной подложке (рисунок 2), рост в ортогональном направлении является более предпочтительным для всех кластеров, кроме одноатомного. На таких зародышах будут формироваться кристаллические островки, растущие вдоль поверхности подложки медленнее чем в ортогональном направлении. Наконец, в случае плоскости зародыша (111) параллельной подложке (рисунок 3) рост вдоль подложки является более предпочтительных для всех кластеров кроме одноатомного.

На таких зародышах будут формироваться кристаллические островки, растущие преимущественно вдоль поверхности подложки.

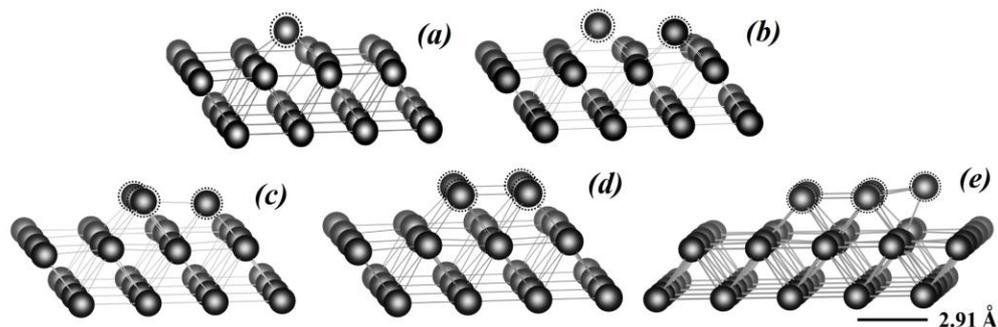


Рисунок 1 – Структуры кластеров алюминия на плоскости(100) кристалла алюминия. Атомы кластера указаны пунктирными сферами

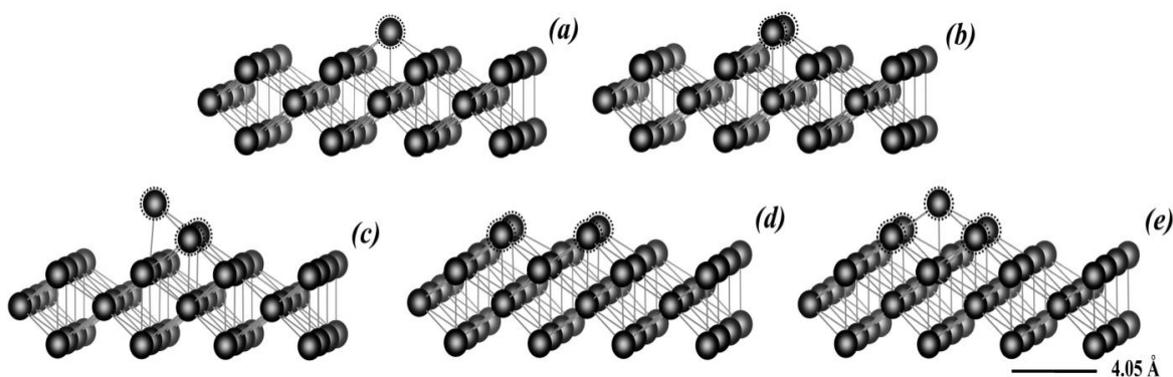


Рисунок 2 – Тоже, что на рисунке 1 для плоскости (110)

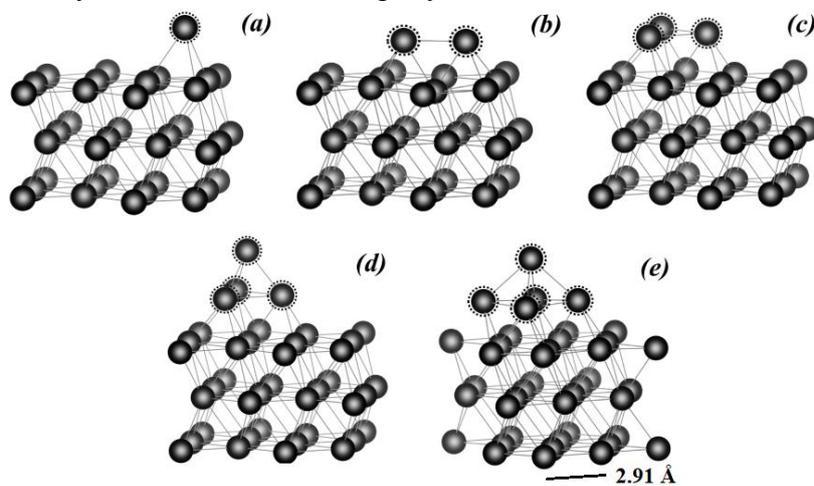


Рисунок 3 – Тоже, что на рисунке 1 для плоскости (111)

Таблица 1 – Параметры кластеров алюминия  $Al_n$  на различных плоскостях кристалла алюминия

$N$ (буква на рис. 2–4)	$E_N^{(100)}$ , (эВ)	$E_N^{(100)}/N$ , (эВ/атом)	$E_N^{(110)}$ , (эВ)	$E_N^{(110)}/N$ , (эВ/атом)	$E_N^{(111)}$ , (эВ)	$E_N^{(111)}/N$ , (эВ/атом)
1 (a)	2.43	2.43	3.04	3.04	3.16	3.16
2 (b)	3.57	1.79	4.48	2.24	3.37	1.69
3 (c)	4.38	1.46	4.32	1.44	3.67	1.22
4 (d)	5.66	1.41	5.92	1.48	4.42	1.11
5 (e)	6.35	1.27	6.69	1.34	4.95	0.99

Таким образом, нами были проведены первопринципные расчеты, в рамках ТФП свойств «холодных» кластеров алюминия  $Al_n$  ( $n=4-5$ ) на различных плоскостях кристалла алюминия. Были рассчитаны энергетические характеристики и геометрии пространственной структуризации кластеров на указанных плоскостях. Полученные результаты указывают на возможность микроскопического контроля процесса напыления нанопленок на монокристаллическую поверхность, в частности для алюминия.

#### Библиографический список

2. Thompson M.W., Colligon J.S., Smith R., Xirouchaki C., Palmer R.E. / Deposition of size-selected metal clusters generated by magnetron sputtering and gas condensation: a progress review // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. Vol. 362. P. 117–124.
3. Milani P., de Heer W.A. / Improved pulsed laser vaporisation source for production of intense beams of neutral and ionised clusters // *Rev. Scient. Instrum.*, 1990. N61. P. 1835–1838.
4. Pratontep S., Preece P., Xirouchaki C., Palmer R.E., Sanz-Navarro C.F., Kenny S.D., Smith R. / Scaling relations for implantation of size-selected Au, Ag and Si clusters into graphite // *Phys. Rev. Lett.* 2003a. Vol. 90. 055503, 1–4.
5. Knauer W. / Formation of large metal clusters by surface nucleation // *Appl. Phys.* 1987. Vol. 62. P. 841.
6. Kiohara V.O., Carvalho E.F.V., Paschoal C.W.A., Machado F.B.C., Roberto-Neto O. / DFT and CCSD(T) electronic properties and structures of aluminum clusters:  $Al_n^x$  ( $n = 1-9$ ,  $x = 0, \pm 1$ ) // *Chem. Phys. Lett.* 2000. Vol. 8. P. 95-101.
7. Кузьменко А.П., Хохлов Н.А., Лин К.К., Мьо М.Т., Зюзин А.К., Петров А.С., Гуламов А.А., Жакин А.И., Ниязи Ф.Ф. / Расчет малых кластеров металлов Cu, Ni и Al в рамках теории функционала плотности // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2018. Т. 8, № 2 (27). С. 138–146.
8. Кон В. / Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // *УФН* 98. 2002. №3. С. 336.
9. Richard M. Martin / *Electronic Structure. Basic Theory and Practical Methods* // Cambridge University Press. 2004. P. 642.
10. Gonze X., Beuken J.-M., Caracas R. [et al.] / First-Principles Computation of Material Properties: The ABINIT Software Project // *Computational Materials Science* 25. 2002. P. 478.
11. Gonze X., Rignanese G.-M., Verstraete M. [et al.] / A brief introduction to the ABINIT software package // *Zeit. Kristallogr.* 220, 2005, P. 558.
12. Genovese M., Neelov A., Goedecker S. / Daubechies wavelets as a basis set for density functional pseudopotential calculations // *J. Chem. Phys.* 2009. Vol. 129.
13. Wagman D.D., Evans W.H, Parker V.B. [et al.] / Selected values of chemical thermodynamic properties // U.S. Department of commerce national bureau of standards. 1969. 144 p.

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ $\text{CeO}_2$ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

© Ней Вин Аунг, В.А. Мамонтов, М.А. Пугачевский

ЮгоЗападный государственный университет, Курск, Россия ([pmaximal@mail.ru](mailto:pmaximal@mail.ru),  
[vladimirmamontov2013@yandex.ru](mailto:vladimirmamontov2013@yandex.ru), [naywinaungnano@gmail.com](mailto:naywinaungnano@gmail.com))

*Разработана методика получения наночастиц диоксида церия с помощью импульсного лазерного излучения в процессе абляции материала под действием концентрированного потока энергии. С помощью просвечивающей электронной микроскопии исследована морфология и структура аблированных наночастиц. На основе анализа спектров характеристических потерь энергии электронов делается вывод о значительной концентрации кислородных вакансий в структуре аблированных наночастиц  $\text{CeO}_2$ .*

**Ключевые слова:** диоксид церия, наночастицы, абляция вещества, лазерное излучение.

В последнее время неуклонно растет количество работ, посвященных получению диоксида церия в нанокристаллической форме, что связано с уникальными физико-химическими свойствами данного материала. Известно, что  $\text{CeO}_2$  является активным редкоземельным оксидом, который находит широкое применение во многих областях, таких как сенсорные системы, катализаторы дожигания выхлопов автомобильных двигателей, крекинга (FCC), антикоррозионных покрытий и др. [1] Большинство применений диоксида церия связано с его высокой способностью к накоплению кислорода, что делает возможным быстрые окислительно-восстановительные циклы на его поверхности при низких парциальных давлениях кислорода и повышенных температурах, приводящих к смешанной ионной электронной проводимости оксида церия в условиях реакций. В результате окислительно-восстановительных реакций степень окисления церия в  $\text{CeO}_2$  может варьироваться между  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$ , что сопровождается порождением кислородных вакансий на поверхности и в объеме материала. При этом эффективность работы окислительно-восстановительных циклов увеличивается с ростом количества кислородных вакансий на поверхности  $\text{CeO}_2$ .

В наноразмерном состоянии  $\text{CeO}_2$  отношение рабочей площади поверхности к объему увеличивается, а энергия образования дефектов с ростом нестехиометрии оксида заметно снижается. Кроме того, электронные и оптические свойства [2], ширина запрещенной зоны, физико-химические свойства [3], удельная теплота фазовых переходов, точка плавления и др. заметно изменяются в наноструктурном состоянии по сравнению с объемным материалом, что приводит к высокой активности в энергетически сложных реакциях, к высокой селективности в отношении ряда химических веществ, что также обуславливает значительное повышение эффективности действия  $\text{CeO}_2$  и появлению у него ряда уникальных свойств.

Метод лазерной абляции позволяет получить наночастицы вещества, обогащенных поверхностными структурными дефектами, которые за счет развития термоупругих напряжений способны стабилизировать метастабильные состояния вещества. В связи с этим наноструктурирование  $\text{CeO}_2$  в форме аблированных наночастиц является актуальной задачей.

В экспериментах был использован диоксид церия классификации ХЧ, в виде порошка спрессованного в цилиндрические таблетки. Под действием сфокусированного лазерного излучения  $\text{CeO}_2$  взрывообразно распылялся, образуя поток аблированных частиц. Данные частицы направлялись на подложку монокристаллического кремния (111), расположенную на расстоянии 10–15 мм, на которой тем самым формировалось покрытие из аблированных наночастиц.

Полученные слои из наночастиц  $\text{CeO}_2$  исследовались с помощью металлографического микроскопа МИМ10. Структура и фазовый состав наночастиц  $\text{CeO}_2$  изучались в просвечивающем электронном микроскопе ZeissLibra-120 (ускоряющее напряжение 120 кВ), оснащенного HAADF детектором и  $\Omega$ -фильтром. Калибровка электронограмм в режиме микродифракций осуществлялась с помощью тестового образца для просвечивающей микроскопии на основе поликристаллической пленки Au. Идентифицирование дифракционных картин осуществлялось по данным картотеки ASTM. Препарирование объектов для просвечивающей микроскопии производилось путем напыления аблированных частиц на кристаллы NaCl, с последующим растворением в воде и осаждением частиц на медные сеточки.

Исследования оптической микроскопии показали, что на поверхности кремниевой подложки в процессе лазерной абляции диоксида титана образуется сплошное, равномерное покрытие белого цвета. Толщина покрытия в зависимости от интенсивности и времени напыления варьировалась от 100 нм до 1 мкм.

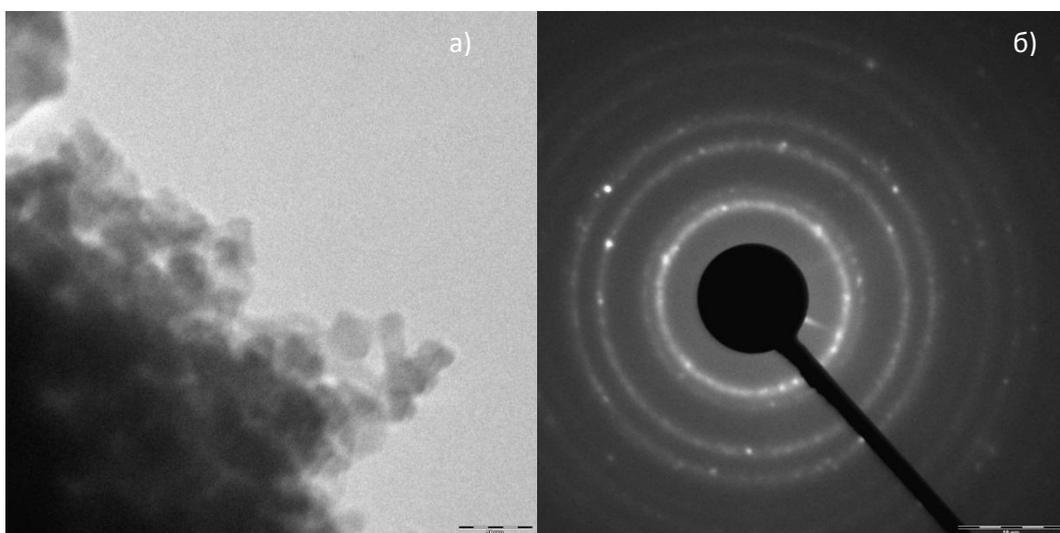


Рисунок 1– Изображение просвечивающей электронной микроскопии аблированных наночастиц  $\text{CeO}_2$  (а); картина электронной дифракции от наночастиц  $\text{CeO}_2$  (б)

С помощью просвечивающей электронной микроскопии было определено, что аблированный слой состоит из частиц кубической формы. На рисунке 1 представлено изображение частиц  $\text{CeO}_2$ , аблированных при интенсивности лазерного излучения  $10^8 \text{ Вт/м}^2$ . Из рисунка видно, что размер частиц варьируется в пределах от 20 до 100 нм. Средний количественный размер, определенный с помощью гранулометрического анализа составил 45 нм. Как показали исследования в режиме микродифракции, электронограмма от аблированных частиц представляет собой наложение соосных дифракционных колец, что свидетельствует о поликристалличности вещества. Межплоскостные расстояния дифракционных колец соответствуют кубической структуре  $\text{CeO}_2$ :  $3.10\text{\AA}$ (111),  $2.68\text{\AA}$ (200),  $1.89\text{\AA}$ (220),  $1.61\text{\AA}$ (311),  $1.53\text{\AA}$ (222),  $1.24\text{\AA}$ (331),  $1.20\text{\AA}$ (420),  $1.1\text{\AA}$ (422).

Результаты исследований образцов в режиме спектроскопии характеристических потерь энергии электронов [4] на просвечивающем микроскопе показали, что аблированные наночастицы  $\text{CeO}_2$  обладают подстехиометрическим составом 1:1.83. Пониженная стехиометрия свидетельствует о большом количестве кислородных вакансий в аблированных наночастицах. Согласно нашим исследованиям данные дефекты способны стабилизировать структуру наночастиц [5]. Так, кислородные

вакансии способны приводить к возникновению термоупругих напряжений в поверхностных атомарных слоях наночастиц, которые могут обуславливать энергетический барьер для их размерных и морфологических изменений.

#### Библиографический список

1. Scire S., Palmisano L. Cerium Oxide (CeO<sub>2</sub>): Synthesis, Properties and Applications. – Elsevier, 2019. – 402 p.
2. Пугачевский М.А., Панфилов В.И. / Оптические свойства наночастиц HfO<sub>2</sub>, полученных лазерной абляцией // Журнал прикладной спектроскопии. 2014. Т. 81, № 4. С. 585–588.
3. Пугачевский М.А. / Фотокаталитические свойства наночастиц диоксида титана, полученных методом лазерной абляции // Российские нанотехнологии. 2013. Т. 8, № 7–8. С. 18–21.
4. Пугачевский М.А., Карпович Н.Ф. / Применение спектроскопии характеристических потерь энергии электронов для оценки фотокаталитической активности наночастиц TiO<sub>2</sub> в полимерной пленке // Журнал прикладной спектроскопии. 2015. Т. 82, № 4. С. 636–639.
5. Пугачевский М.А. / Формирование структурных дефектов в наночастицах CeO<sub>2</sub> при лазерной абляции // Письма в Журнал технической физики. 2017. Т. 43, № 15. С. 28–33.

## ЦЕНТРИФУГИРОВАННЫЕ ПЛЁНКИ ИЗ МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS

© А.П. Кузьменко, Е.А. Новиков, М.А. Пугачевский, О.И. Шутяева

*Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия (e-mail: [apk3527@mail.ru](mailto:apk3527@mail.ru), e-mail: [novikov.2403@mail.ru](mailto:novikov.2403@mail.ru), e-mail: [pmaximal@mail.ru](mailto:pmaximal@mail.ru), e-mail: [lesya03297@yandex.ru](mailto:lesya03297@yandex.ru))*

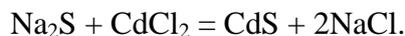
*Предложены методики получения ультратонких пленок на основе квантовых точек CdS с помощью центрифуги и выбора оптимального режима их формирования путем анализа конфокальных изображений. Даны результаты исследования сформированных плёночных структур различными аналитическими методами.*

**Ключевые слова:** квантовые точки, сульфид кадмия, центрифугирование, нанопленка, диффузия, агрегирование.

Быстрые темпы миниатюризации технических устройств способствуют актуализации исследований ультратонких плёночных структур и применению квантовых точек (КТ) в качестве материала для формирования пленок [1–5]. В этой связи можно выделить простую по исполнению технологию формирования плёночных структур из КТ – метод центрифугирования, в котором ключевая роль отводится явлениям самоорганизации (центробежная сила выступает в качестве управляющего параметра при создании регулярных плёночных структур из КТ [6, 7]).

Целью настоящего исследования явилось формирование плёнок из КТ CdS методом центрифугирования и их комплексная характеристика с привлечением современного аналитического наноинструментария.

КТ CdS синтезировались в соответствии с [8] в химической реакции



В качестве стабилизатора, предотвращающего агрегацию частиц сульфида кадмия, использовался пищевой желатин. Синтезированный раствор наносился на кремниевую подложку квадратной формы (7×7 мм) и центрифугировался. Для подложки фиксации в центрифуге использовалось устройство, специально изготовленное на 3D-принтере.

Центрифугирование раствора КТ CdS осуществлялась при изменениях частоты вращения –  $\nu$ , продолжительности –  $t$ , концентрации –  $c$  и его объема –  $V$ , что позволило получать равномерно распределенные по всей поверхности подложки структуры в виде однослойной по толщине пленки.

Для определения качества поверхностей формируемых плёночных структур из КТ была разработана и применена оригинальная методика обработки растровых конфокальных изображений (рисунок 1). В ней учтено, что каждый пиксель изображения характеризуется фиксированным цветом. Меньшей толщине пленки соответствовало более светлое ее конфокальное изображение. Таким образом, контролировалось влияние каждого из указанных управляющих параметров ( $\nu$ ,  $t$ ,  $c$  или  $V$ ) на толщину и равномерность нанесения плёнки, определялись их рациональные значения. Так, было установлено, что на частотах центрифугирования  $\nu$  в интервале от 4 до 9 тыс. об./мин. было достигнуто его максимальное утонение.

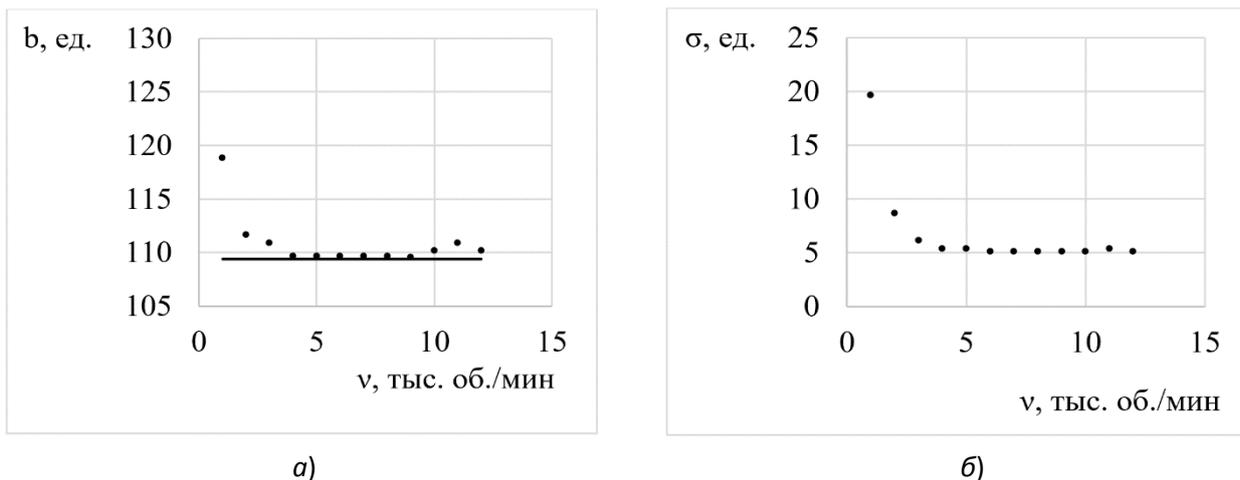


Рисунок 1 – Средняя яркость (*b*) конфокальных монохроматизированных изображений пленочного покрытия – *a* и отклонение ( $\sigma$ ) яркости изображений – *b* в зависимости от частоты вращения центрифуги для  $V = 0.005$  мкл и  $t = 10$  мин

Анализ структуры пленок проводился не только по конфокальным, но и по атомно-силовым (рисунок 2) изображениям. Последние позволили зафиксировать периодичность распределения частиц и определить шероховатость –  $R_a$ , латеральные –  $d$  и высотные –  $h$  характеристики для пленок КТ CdS:  $R_a = 12$ ,  $d = 270 \div 650$ ,  $h = 12$  нм, соответственно.

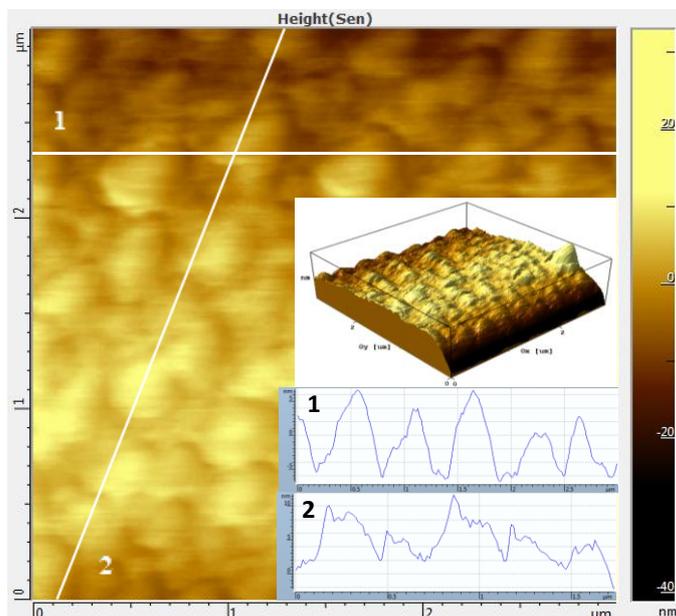


Рисунок 2 – Атомно-силовое изображение структур из КТ CdS (на вставках представлены поверхность в 3D-виде и профилограммы вдоль указанных направлений)

Метод просвечивающей электронной микроскопии также позволил зафиксировать упорядочение частиц раствора, подвергнутого центрифугированию (рисунок 3). Как видно из представленного на рисунке изображения, размеры частиц варьируются около  $10 \div 20$  нм.

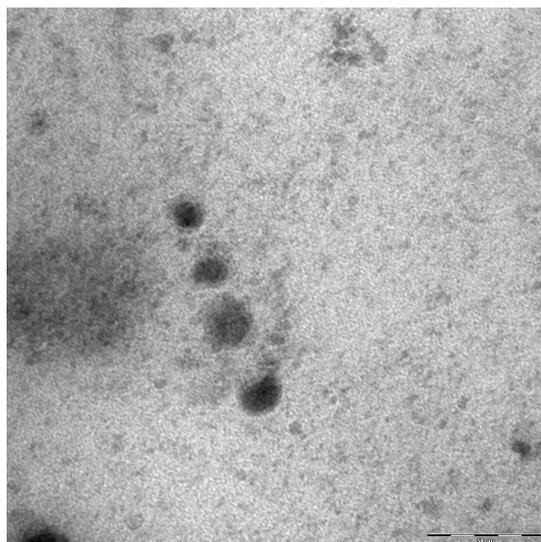


Рис. 3 – Электронное изображение структуры из КТ CdS, сформированной методом центрифугирования

Указанные выше латеральные размеры структурных образований были также подтверждены данными сканирующей электронной микроскопии (рисунок 4, *а*). На рисунке 4, *б* приведено картирование поверхности пленки, свидетельствующее о наличии КТ CdS и об их пространственном распределении.

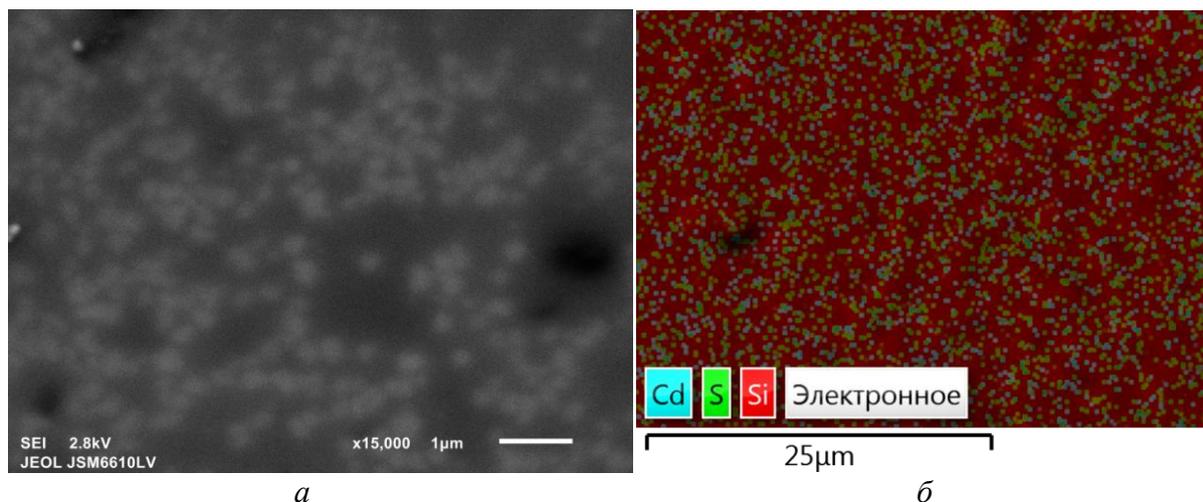


Рисунок 4 – Растровое электронно-микроскопическое изображение структур из КТ CdS – *а*; поэлементное распределение – *б*

Химическая структура формируемых плёнок была также определена методом комбинационного рассеяния света (рамановской спектроскопии). В спектре КРС для всех исследуемых пленочных структур наблюдалось рассеяние на линии  $305\text{ см}^{-1}$ , отвечающее продольным оптическим фононным модам  $A_1$  и  $E_1$  для CdS.

Наиболее достоверные (со статической выборкой до  $10^5$ ) измерения размеров КТ CdS в исходном состоянии в растворе были получены методом малоуглового рентгеновского рассеяния (рисунок 5). Преимущественно они принимают два значения, согласующиеся с данными просвечивающей электронной микроскопии:  $5.05 \pm 0.77\text{ нм}$  и  $19.4 \pm 0.12\text{ нм}$ ; последнее из них указывает на тенденцию к агрегированию наночастиц. Приведённые результаты согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии.

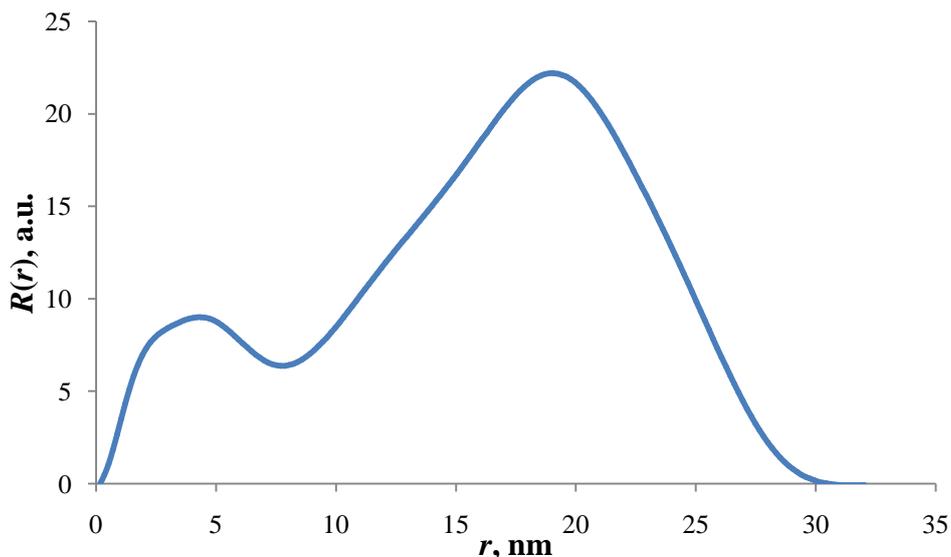


Рисунок 5 – Функция распределения парных расстояний, построенная по данным малоуглового рентгеновского рассеяния на КТ CdS, находящихся в растворе

Таким образом, предложена и апробирована методика анализа микроразмерных изображений поверхности нанопленок; различными методами проведена комплексная характеристика морфологии поверхности и химического состава пленок КТ CdS, сформированных методом центрифугирования.

#### Библиографический список

1. Новиков Б.Ю. Лазерно-индуцированное формирование микроэлементов на основе стеклокерамических материалов / Б.Ю. Новиков, М.К. Шадчин // Научно-технический вестник Санкт-Петербургского государственного университета информационных технологий, механики и оптики. 2009. №2. С. 46–51.
2. Abdel-Latif K. Facile Room – Temperature Anion Exchange Reactions of Inorganic Perovskite Quantum Dots Enabled by a Modular Microfluidic Platform / K. Abdel-Latif [et al.] // Advanced functional materials. 2019. №19. p. 712–724.
3. Gwangwoo Kim. Planar and van der Waals heterostructures for vertical tunnelling single electron transistors / Gwangwoo Kim [et al.] // Nature communications. 2019. №10. P. 230–238.
4. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский // Российский Химический Журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2002. Т. XLVI, №5. С. 50–56.
5. Штыков С.Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения / С.Н. Штыков, Т.Ю. Русанова // Российский Химический Журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). 2008. Т. LII, №2. С. 92–100.
6. Kelso M.V. Spin coating epitaxial films / M.V. Kelso [et al.] // Science. 2019. № 364. С. 166–169.
7. Шамин А.А. Получение пленок методом центрифугирования / А.А. Шамин // Аллея науки. 2017. №5. С. 193–198.
8. Кузьменко А.П. Разработка и характеристика квантовых точек сульфида кадмия / А.П. Кузьменко, О.И. Шутяева, Мьо Мин Тан [и др.] // Известия Юго-Западного государственного университета. 2018. Т. 8, №3(28). С. 67–82.

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© А.П. Кузьменко, Н.А. Хохлов, Чжо Аунг Хейн, Мьо Мин Тан

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия ([apk3527@mail.ru](mailto:apk3527@mail.ru),  
[nikolakhokhlov@yandex.ru](mailto:nikolakhokhlov@yandex.ru), [kyawaunghein53@gmail.com](mailto:kyawaunghein53@gmail.com), [tawywarthar@gmail.com](mailto:tawywarthar@gmail.com))

*В результате ультразвукового перемешивания в среде  $H_2SO_4$  и  $HNO_3$  на поверхность многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) были введены группы  $-OH$ ,  $-CHO$ ,  $-COOH$ . После промывания в дистиллированной воде, функционализированные МУНТ были диспергированы в воде. В электрохимическом процессе на МУНТ были образованы наноструктуры соединений меди (II) ( $CuO$ ,  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$ ).*

**Ключевые слова:** электрохимическая кристаллизация, соединения меди, наноструктуры.

Уникальная цилиндрическая форма МУНТ позволяет разрабатывать разнообразные и перспективные приложения на их основе [2]. Такие свойства МУНТ, как их химическая стабильность, большая удельная площадь, особенные электрические характеристики. В исходном состоянии МУНТ не достаточно химически активны для применения в химических приложениях. Химическая активность МУНТ существенно повышается в результате их функционализации, например, карбоксильной группой [3, 4], а также возможных последующих покрытий (декорирований) и заполнений [5, 6]. Функционализация МУНТ необходима для декорирования МУНТ металлами и их оксидами [7]. Имеются примеры полых наноструктурных конструкций оксидов металлов в виде нано- и микросфер [8–12].

По аналогии с работами [8–12] нами была предположена возможность получения на поверхности МУНТ трубчатых наноструктур соединений меди. На первом шаге решения поставленной задачи была выполнена функционализация МУНТ группами  $-OH$ ,  $-COOH$  в кислотной ванне (смесь серной и соляной кислот), мы получили функционализированные МУНТ (ФМУНТ). Затем путем ультразвукового перемешивания была создана водно-коллоидная система с ФМУНТ.

В ванну с коллоидной системой были помещены параллельно медный и графитовый плоские электроды площадью  $1,5 \times 1,5 \text{ см}^2$  на расстоянии около 1 см. Между электродами было приложено напряжение порядка 10 вольт, обеспечивая ток около 4 мА в течении заданного времени. Многочисленные дефекты на поверхности ФМУНТ являются активными центрами зародышеобразований для кристаллизации соединений меди. Медный положительный электрод является источником ионов.

На рисунке 1 показаны результаты сканирующей электронной микроскопии для порошка полученного в результате электрохимического процесса после сушки. В целом форма трубок не изменилась. Была проведена рамановская микроспектрометрия (РМС) (рисунок 2). В спектре РМС исходных образцов ФМУНТ после процесса электрохимической кристаллизации наблюдаются характерные линии МУНТ  $D = 1336 - 1353 \text{ см}^{-1}$  и  $G = 1567 - 1600 \text{ см}^{-1}$  с распределением интенсивности  $I_D > I_G$ . После отжига образца на воздухе они полностью отсутствуют. В тоже время линии оксида меди (II) в области до  $600 \text{ см}^{-1}$  становятся более отчетливыми [14–16].

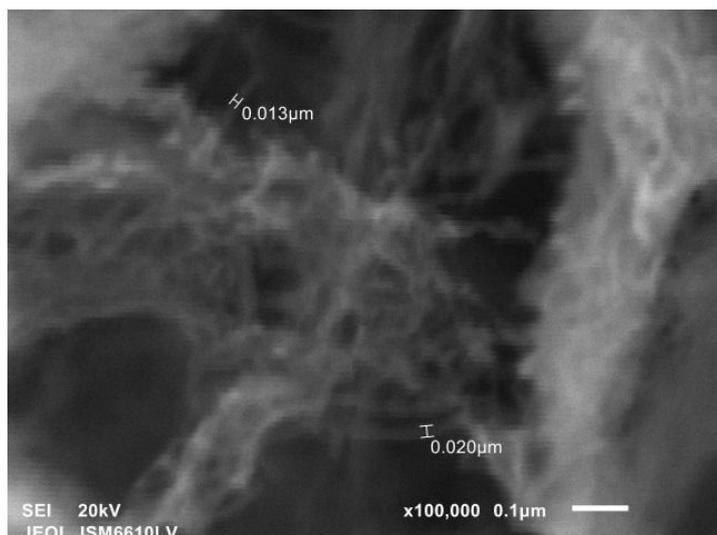


Рисунок 1 – Результаты СЭМ для наноструктур соединений меди на ФМУНТ (до нагревания)

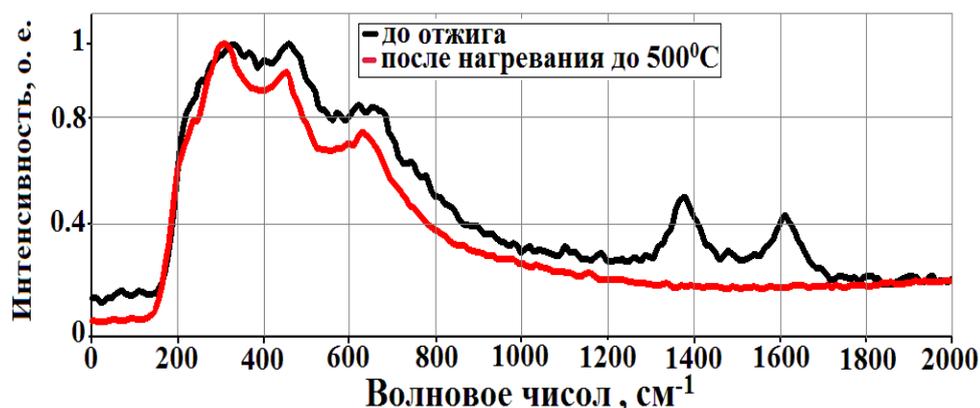


Рисунок 2 – Результаты РМС для порошков наноструктур соединений меди на ФМУНТ (до нагревания и после нагревания при 500 °С)

Также нами был проведен рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов в процессе медленного нагрева от комнатной температуры до 500° (рисунок 3). Результаты РСА показывают, что вследствие диффузии ионов меди в водную коллоидную систему ФМУНТ на поверхности ФМУН была сформирована кристаллическая поверхность из наноструктур оксида меди (II), а также других соединений меди:  $(CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2)$ ,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$  (обозначены на рисунке 3 как X). Соединения меди –  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ ,  $Cu(OH)_2$  при нагревании разлагаются, в результате чего образуется оксид меди (II):



В результате после отжига при температурах до 500 °С можно получить трубчатые наноструктуры с различным содержанием указанных соединений меди, после отжига при 500 °С – наноструктуры оксида меди (II).

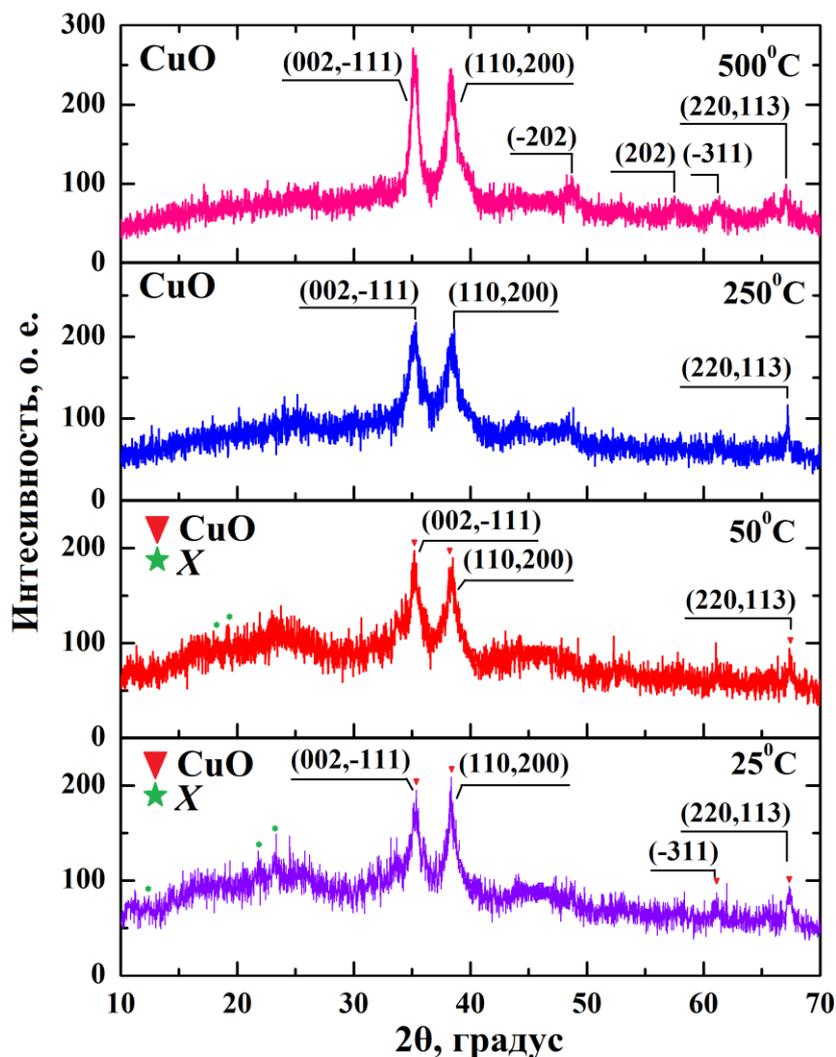


Рисунок 3 – Результаты РСА для порошков наноструктур соединений меди на ФМУНТ (нагревание от исходной температуры 25 °С до 500 °С)

Таким образом, нами был разработан способ получения порошков трубчатых наноструктур соединений меди, наноструктуры сохраняют исходную форму наноструктур ФУНТ. В настоящее время продолжается разработка способов изготовления подобных порошков из соединений других металлов.

#### Библиографический список

9. Радушкевич Л.В., Лукьянович В.М. / О структуре углерода // Журнал физической химии. 1952. Т. 26. С. 88–95.
10. Radushkevich L.V. The Structure of carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst / L.V. Radushkevich, V.M. Lukyanovich // Russian Journal of Physical Chemistry. 1952. Vol. 26. P. 88–95.
11. Baughman R. H. Carbon Nanotubes – The Route toward Applications / R.H. Baughman, A.A. Zakhidov, W.A. de Heer // Science. 2002. Vol. 297. Issue – 5582. P. 787–792.

12. Liu J. Fullerene Pipes / J. Liu, A.G. Rinzler, H. Dai, J.H. Hafner, R.K. Bradley, P.J. Boul, A. Lu, T. Liverson, K. Shelimov, C.B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, S. Yong-Seok, T.R. Lee, D.T. Colbert, R.E. Smalley // *Science*. 1998. Vol. 280. Issue – 5367. P. 1253–1256.
13. Jun L.Y. Comparative study of acid functionalization of carbon nanotube via ultrasonic and reflux mechanism / L.Y. Jun, N.M. Mubarak, L.S. Yon, C.H. Bing, M. Khalid, E.C. Abdullah // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6. Issue – 5. P. 5889–5896.
14. Ahmandpoor A. Decoration of multi-walled carbon nanotubes with silver nanoparticles and investigation on its colloid stability / F. Ahmadpoor, S.Mojtaba Zebarjad, K. Janghorban // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. Vol. 139. P. 113–117.
15. Capobianchi A. Controlled filling and external cleaning of multi-wall carbon nanotubes using a wet chemical method / A. Capobianchi, S. Foglia, P. Imperatori, A. Notargiacomo, M. Giammatteo, T.D. Buono, E. Palange // *Carbon*. 2007. Vol. 45. Issue – 11. P. 2205–2208. S. Sahebian, S.M. Zebarjad, J. Vahdati Khaki, A. Lazzeri, *Int. Nano Lett.* 6, 183–190 (2016).
16. Wang X. Preparation and Characterization of ZnO Hollow Spheres and ZnO – Carbon Composite Materials Using Colloidal Carbon Spheres as Templates / X. Wang, P. Hu, Y. Fangli, L. Yu // *J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 111. Issue – 18. P. 6706 – 6712. X. Sun, and Y. Li, *Angewandte Chemie International Edition* 43, 597–601 (2004).
17. Кузьменко А.П. Электрохимический синтез наноструктурированного композита оксида меди (II) на многостенных углеродных нанотрубках / А.П. Кузьменко, Н.А. Хохлов, А.В. Кочура, В.В. Родионов, Мьо Мин Тан, Чжо Аунг Хеин, А.А. Гуламов, Ю.А. Нуручев, В.М. Буторин, В.Ф. Харламов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия техники и технологии*. 2018. Т.8, №3(28). С. 94–104.
18. Кузьменко А.П. Электрохимический синтез композита CuO и многостенных углеродных нанотрубках / А.П. Кузьменко, Н.А. Хохлов, Чжо Аунг Хеин // *Физика: фундаментальные и прикладные исследования образование: материалы XVI региональной научной конференции*. 2018. С. 185–188.
19. Sun X. Oxides@C Core–Shell Nanostructures: One-Pot Synthesis, Rational Conversion, and Li Storage Property / J. Liu, Y. Li // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. Issue – 15. P. 3486–3494.
20. He F. Preparation and up-conversion luminescence of hollow La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Ln (Ln = Yb/Er, Yb/Ho) microspheres / F. He, P. Yang, D. Wang, C. Li, N. Niu, S. Gai, M. Zhang // *Langmuir*. 2011. Vol. 27. Issue – 9. P. 5616–5623.
21. Murphy H. Raman study of multiwalled carbon nanotubes functionalized with oxygen groups / H. Murphy, P. Papakonstantinou, T.I.T. Okpalugo // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2006. Vol. 24. P. 715–720.
22. Kadm P.M. Enhanced electrochromic performance of f-MWCNT-WO<sub>3</sub> composite / P.M. Kadam, N.L. Tarwal, S.S. Mali, H.P. Deshmukh, P.S. Patil // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 58. P. 556–561.
23. Hageman H. Raman spectra of single crystal CuO / H. Hageman, H. Bill, W. Sadowski, E. Walker, M. Francois // *Solid State Communication*. 1990. Vol. 73. № 6. P. 447–451.
24. Goldstein H. F. Raman study of CuO single crystals / H.F. Goldstein, Dai-sik Kim, Peter Y. Yu, L.C. Bournet // *Physical Review B*. 1990. Vol. 41. № 10. P. 7192– 7194.
25. Xu J.F. Raman Spectra of CuO Nanocrystals / J.F. Xu, W.Ji, Z.X. Shen, W.S. Li, S.H. Tang, X.R. Ye, D.Z. Jia, X.Q. Xin // *Journal of Raman Spectroscopy*. 1999. Vol. 30. Issue – 5. P. 413–415.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© П.В. Абакумов<sup>1</sup>, П.А. Белов<sup>2</sup>, В.О. Петрова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Курский государственный университет, г. Курск, Россия

<sup>2</sup>Юго-западный государственный университет, г. Курск, Россия

*В данной статье представлены результаты исследования электрохимических покрытий на основе меди, модифицированных одностенными углеродными нанотрубками методом Рамановской спектроскопии*

**Ключевые слова:** электрохимические покрытия, одностенные углеродные нанотрубки.

В настоящее время разработки и совершенствования систем функциональных покрытий идет по пути создания более совершенных технологий и новых видов покрытий. В области технологий нанесения электрохимических покрытий научные и практические разработки идут по пути создания новых составов электролитов, так как совершенствование традиционных гальванических покрытий путем оптимизации технологических режимов их нанесения практически себя исчерпало, и для создания покрытий с более высоким уровнем свойств, требуются новые способы их нанесения, – одним из наиболее перспективных является осаждение покрытий из электролитов, содержащих наночастицы углеродных добавок, в частности одностенные углеродные нанотрубки.

В данной работе представлены результаты исследования спектров комбинационного рассеяния электрохимических медных покрытий, полученных из сульфатного электролита с добавлением одностенных углеродных нанотрубок.

Согласно литературным данным [DelCorro E., Gonzalez J. et al. Ramanspectra of double-wall carbon nanotubes under extreme uniaxial stress // Nano Letters. – 2008. – V. 8, № 8. – P. 2215-2218.] спектр комбинационного рассеяния одностенных углеродных нанотрубок имеет несколько характерных и уникальных особенностей. Спектры содержат три группы линий: RBM (radial breathing modes), D и G.

RBM-полоса радиальных дыхательных мод находится в области низких частот ( $150\text{--}250\text{ см}^{-1}$ ) и обусловлена радиальными колебаниями атомов углерода в стенке нанотрубки. Наличие и четкая выраженность этой полосы является характеристическим признаком наличия в исследуемом образце одностенных УНТ, т.к. в многостенных нанотрубках радиальным колебаниям атомов углерода препятствуют стенки соседних трубок. Поэтому их интенсивность очень мала и данная полоса на спектре либо вообще не видна, либо очень слабо выражена.

G-полоса является наиболее сильной по интенсивности и находится в области  $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ . Данная полоса обусловлена колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя – так называемыми тангенциальными колебаниями. В зависимости от структурного совершенства и величины искривленности данного слоя, G-полоса может отличаться по частоте и форме. В стенках однослойных УНТ атомы углерода могут осуществлять колебания в различных, энергетически неидентичных, направлениях. Наиболее отличающимися по энергии являются колебания вдоль и поперек оси нанотрубки. Кроме того, в спектрах однослойных УНТ G-полоса вырождается на несколько полос, образующих две подгруппы полос – G – и G + .

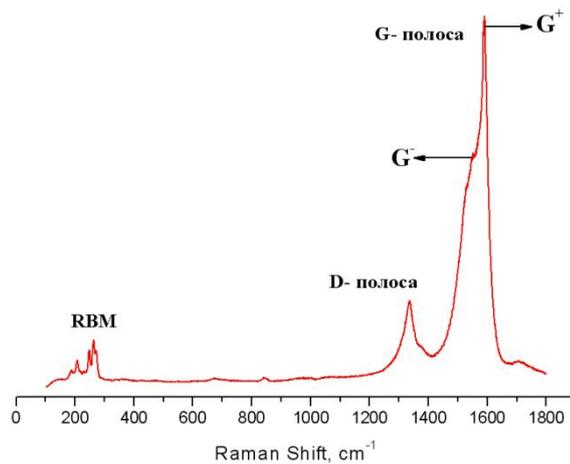


Рисунок 1 – Спектр одностенной нанотрубки  
[\[http://test.nanotechnology.sfedu.ru/index.php?page=rus.rspect.nanotubes\]](http://test.nanotechnology.sfedu.ru/index.php?page=rus.rspect.nanotubes)

D-полоса находится в диапазоне частот 1250-1450  $\text{cm}^{-1}$ , и присутствует в Рамановских спектрах всех углеродных материалов. Ее интенсивность характеризует дефектность, т.е. степень нарушения симметрии идеального графитового слоя с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода. Поэтому отношение интенсивностей полос  $I_D/I_G$  характеризует соотношение в анализируемом образце количества материалов с разупорядоченной и упорядоченной структурой [Jorio A.Pimental M.A., Souza A., Filho G.Characterizing carbon nanotube samples with resonance Ramans cattering // New Journal of Physics. – 2003. – V. 5, № 139. – P. 1–17. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Raman spectroscopy of carbon nanotubes //Physics Reports. – 2005. – V. 409, № 2. – P. 47–99.].

Исследования проводились на спектрографе «OmegaScore» это – СЗМ с конфокальным рамановским и флуоресцентным спектрометром, данные представлены на рисунке 1.

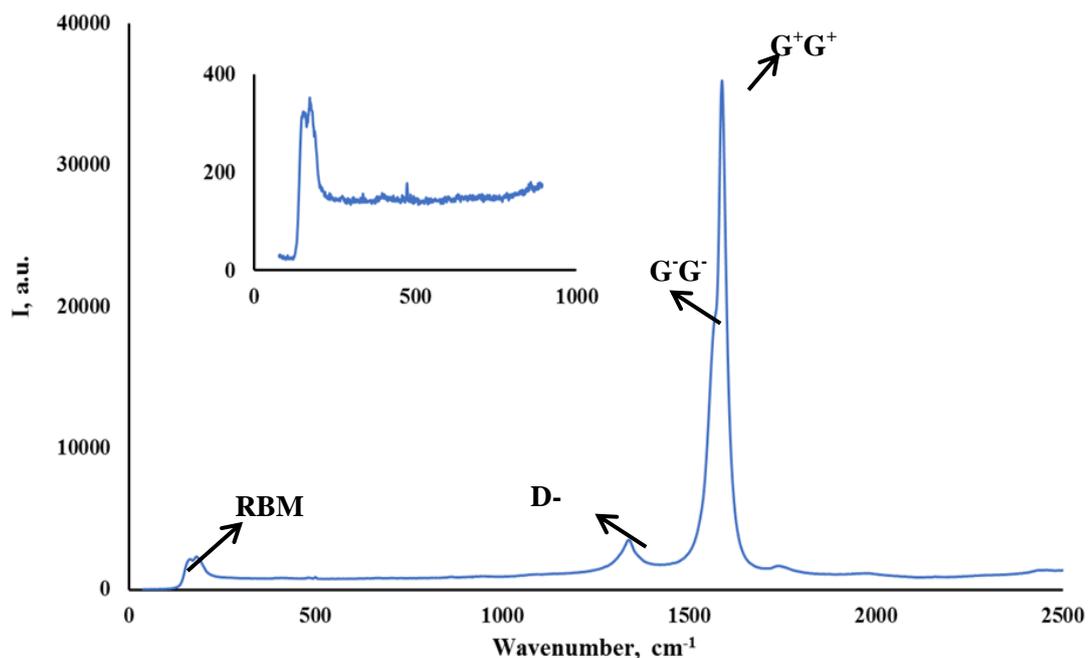


Рисунок 2 – Рамановский спектр медных гальванических покрытий с однослойными УНТ

Согласно представленным результатам видно, что получаемые покрытия содержат одностенные углеродные нанотрубки.

#### Библиографический список

1. Del Corro E., Gonzalez J. [et al.]. Raman spectra of double-wall carbon nanotubes under extreme uniaxial stress // Nano Letters. 2008. V. 8, № 8. P. 2215–2218.
2. URL: <http://test.nanotechnology.sfedu.ru/index.php?page=rus.rspect.nanotubes> (дата обращения: 05.09.2019).
3. Jorio A., Pimental M.A., Souza A., Filho G. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering // New Journal of Physics. 2003. V. 5, № 139. P. 1–17.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R. Raman spectroscopy of carbon nanotubes // Physics Reports. 2005. V. 409, № 2. P. 47–99.

# НАНОТЕХНОЛОГИИ: ОБРАЗОВАНИЕ, НАУКА, ИННОВАЦИИ

Сборник докладов  
участников X Всероссийской  
научно-практической конференции

г. Курск, 10–11 октября 2019 года

Ответственный редактор: П.А. Белов

Редактор: О.В. Смолина

Курский государственный университет

305000, г. Курск, ул. Радищева, 33

Лицензия ИД №06248 от 12.11.2001 г.