

«6D071000 – Материалтану және жаңа материалдар технологиясы»  
мамандығы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесін алу үшін  
диссертациялық жұмысқа

### АҢДАТПА

Нурмуқан Асель Ержумаевна

## ФРЕОН КРИОВАКУУМДЫҚ КОНДЕНСАТЫНЫҢ ЖҰҚА ҚАБЫРШАҚТАРЫНДАҒЫ РЕЛАКСАЦИЯЛЫҚ ҮДЕРІСТЕРІ

Зерттеу жұмысы төмен температураның кең диапазонында физикалық буларды тұндыру арқылы алынған  $C_2H_2F_4$  және  $CCl_4$  фреондарының жұқа қабықшаларындағы құрылымдық релаксацияларды эксперименталды зерттеуге арналған.

### Тақырыптың өзектілігі.

Жақында жоғары кинетикалық тұрақтылығымен және жоғары тығыздығымен сипатталатын тұрақтылығы жоғары шыныларды шыны ауысу температурасына ( $T_g$ ) жақын жерде будың физикалық тұндыруымен (PVD) алуға болатыны анықталды, ол шыны температурасының күрт жоғарылауымен анықталады. қатты салқындатылған сұйықтықтың қатты шыны күйге өту уақыты. Тұрақты бу тұндыру шыныларының маңызды қасиеттерінің бірі - оларды жүздеген/мыңдаған жылдар бойы салқындатылған шынылармен салыстыруға болатын термодинамикалық күйде алуға болады.

Тұрақты шыны қалыптаушылардың көпшілігінің ортақ ерекшелігі олардың салыстырмалы түрде жоғары термодинамикалық сынғыштық мәндерінің болуы. Аррениус заңына бағынатын төмендетілген температураға құрылымдық релаксацияның уақытқа тәуелділігінен ауытқу неғұрлым көп болса, сынғыштық соғұрлым жоғары болады, т.б. сынғыштық - релаксация уақытының логарифмінің төмендеген температураға қарсы Аррениус емес өзгерісінің өлшемі. Мұндай жағдайлар үшін  $\tau$  температураға тәуелділігі Вогель-Фулчер-Тамман (VFT) өрнегімен берілген:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{DT_0}{T - T_0} \right]$$

Соңғы идеяларға сәйкес, жоғары кинетикалық тұрақтылығы бар көзілдіріктерді тек өте сынғыш сұйықтықтардан алуға болады. Бірақ, сынғыш сұйықтықтардан олардың сұйық фазасын салқындату арқылы шыны жасау өте қиын екенін атап өткен жөн.

Көміртегі төртхлориді мен тетрафторэтан фреондарын модельдік заттар ретінде зерттеу **өзекті** міндет болып табылады, олар үшін сұйықтықтан салқындату арқылы шыны күйін алу үшін бүгінгі күнге дейін ешқандай зерттеулер жүргізілмеген. Дегенмен, газ фазалық конденсация кезінде бұл заттар сынғыштық индексінің жоғары мәндері бар жоғары тұрақты шыныларды құрайды.

### Жұмыстың мақсаты.

Төмен температураның кең диапазонында будың физикалық тұндыруымен (PVD) алынған тетрафторэтан ( $C_2H_2F_4$ ) және төрт хлорлы

көміртегі ( $\text{CCl}_4$ ) фреондарының шыны тәрізді жұқа қабықшаларындағы құрылымдық релаксацияларды тәжірибелік зерттеу.

### **Зерттеу нысандары.**

Физикалық бу тұндыру (PVD) арқылы алынған тетрафторэтан ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ ) және төрт хлорлы көміртек ( $\text{CCl}_4$ ) фреондарының шыны тәрізді жұқа қабықшалары.

### **Зерттеу пәні.**

Төмен температурада болатын шынылардағы құрылымдық релаксация процестері болып табылады.

### **Зерттеу әдісі.**

жұқа қабықшалардың PVD конденсациясы; екі сәулелі лазерлік интерферометр; ИҚ спектроскопиясы;

### **Осы мақсатқа жету үшін келесі міндеттерді шешу қажет:**

- Әртүрлі құрылымдық күйдегі тетрафторэтан ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ ) және төрт хлорлы ( $\text{CCl}_4$ ) фреон шыныларының сыну көрсеткіші мен тығыздығының криоконсервацияның температурасы мен қысымына тәуелділігін зерттеу.
- Фреон молекулаларының қыздыру және термоцикл кезінде пайда болатын үлгілердегі құрылымдық релаксацияға ең сезімтал болатын діріл сипаттамалық жұтылу жолақтарын анықтау.
- Фреон молекулаларының сипатты сіңіру жолақтарының жарты енінің белгіленген жиілігінде ИҚ сәулелену қарқындылығының өзгеруін бақылау арқылы үлгілердің әртүрлі күйлері арасында құрылымдық релаксациялар болатын температураларды анықтау.
- Шөгінген фреон шынысының квазиизотермиялық жағдайда өте салқындалатын сұйықтыққа айналуын ИҚ-спектроскопия әдісімен бақылап, құрылымдық релаксация уақыттарының ( $\tau$ ) температураға тәуелділігін анықтау.
- Алынған нәтижелерді параметрлеу үшін Вогель-Фулхер-Тамман теңдеуінің көмегімен релаксация уақытының ( $\tau$ ) температураға тәуелділігін есептеу.

Жұмыстың ғылыми жаңалығы алғаш рет келесі жұмыстар жүргізілуіне байланысты:

Фреон молекулалары газ фазасынан сұйық фазадан алынған үлгілердің шыны ауысу температурасынан  $T_g$  төмен конденсацияланған кезде тұрақтылығы әртүрлі тетрафторэтан ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ ) және төрт хлорлы көміртек ( $\text{CCl}_4$ ) фреон шынылары пайда болады түзілетіні анықталды, олар кейінгі қыздыру кезінде өте салқындалатын сұйық фазаға босаңсытады.

$T_{\text{sub}}$  температурасы бумен тұндырылған шыны тұрақтылығына қатты әсер ететіні анықталды. Фреондардың кинетикалық және термодинамикалық тұрғыдан ең тұрақты ПВД шынылары оларды  $0,9T_g$  температурада тұндыру кезінде түзіледі.

Алғаш рет діріл спектроскопия әдісі фреон шыныларының квазиизотермиялық жағдайында олардың қатты салқындалатын сұйықтыққа айналуының құрылымдық релаксация уақыттарын ( $\tau$ ) анықтау үшін

қолданылды. Осы эксперименттік деректердің  $\tau$  (T) күшті экспоненциалды тәуелділігі анықталды, ол VFT теңдеуімен сипатталады.

VFT теңдеуінің константаларын пайдалана отырып, релаксация уақытының өсу дәрежелері, яғни шынылардың «сынғыштық» дәрежесі есептелді. Тетрафторэтан мен төрт хлорлы көміртегі үшін «сынғыштықтың» есептік мәндері сәйкесінше  $m=140$ ,  $m=112$ . Біз алған тетрафторметанның сынғыштық мәндері әдебиет деректерімен сәйкес келеді. Ал тетрафторэтанның сынғыштық көрсеткіші осы жұмыста алғаш рет анықталды.

### **Қорғауға арналған негізгі тұжырымдар.**

1 Газ фазасынан конденсациялау арқылы алынған тетрафторэтан ( $C_2H_2F_4$ ) және төрт хлорлы көміртек ( $CCl_4$ ) фреондарының шынылары үшін сыну көрсеткішінің және тығыздықтың мәндері  $T_{sub} = 16$  К температурадан олардың шыныға өту температураларына ( $T_g$ ) сәйкес температураға дейін.  $T_g = 72$  К,  $T_g = 78$  К сәйкес) және  $P = 1 \cdot 10^{-5}$ -тен  $P = 1 \cdot 10^{-4}$  Торр аралығындағы қысым диапазонында біркелкі өседі, олардың шыны ауысу температурасынан жоғары қанығуға жетеді, кинетикалық тұрақтылық дәрежесі әртүрлі шыныларды құрайды.

2 Кинетикалық тұрақтылығы әртүрлі  $C_2H_2F_4$  және  $CCl_4$  PVD шыныларының түзілуі олардың молекулалары шыны ауысу температурасынан төмен конденсацияланғанда  $T_g$  кинетикалық жағынан да, термодинамикалық жағынан да ең тұрақты PVD шынылары  $0,9 T_g$  температурада тұндыру кезінде түзіледі.

3  $C_2H_2F_4$  және  $CCl_4$  фреондарының тұрақты PVD көзілдіріктері жоғары «сынғыштық» индексіне ие (тиісінше  $m = 140$ ,  $m = 112$ ), сонымен олар релаксация уақыттарының температураға Аррениус емес тәуелділігі бар жүйелер ретінде қарастырылады.

### **Жұмыстың теориялық және практикалық маңыздылығы.**

Соңғы онжылдықта бумен тұндырылған көзілдіріктердің құрылымын манипуляциялауда үлкен жетістіктер болды. Тұндыру кезінде субстрат температурасын өзгерту арқылы берілген молекуладан тығыздығы мен молекулалық бағытының кең диапазоны бар шыныларды алуға болады. Соңғы зерттеулер бумен тұндырылған көзілдіріктердің құрылымын органикалық жарық шығаратын диодтардың (OLED) сыртқы кванттық тиімділігін және қызмет ету мерзімін айтарлықтай жақсарту үшін реттеуге болатынын көрсетеді. Бумен тұндырылған шынылардың құрылымын бақылау арқылы физика-химиялық қасиеттерін жақсарту үшін үлкен зерттеу мүмкіндіктері.

**Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі** жұмыс барысында алынған тәжірибелік мәліметтердің ұсынылған модельдер арқылы алынған есептеулермен жақсы сәйкес келуімен анықталады. Сонымен қатар, алынған нәтижелердің сенімділігі 1-квартильді шетелдік журналда және ҚР ҒЖБМССҚК ұсынған басылымдарда үш жарияланымның болуымен расталады. Халықаралық ғылыми конференциялар материалдарында.

**Тақырыптың зерттеу жоспарымен және әртүрлі мемлекеттік бағдарламалармен байланысы.**

Жұмыс Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің «Шыны түзуші крио-вакуумдық конденсаттардың жұқа қабықшаларындағы құрылымдық-фазалық түрлендірулер мен релаксация процестері» жобасы аясында жүзеге асырылды. органикалық молекулалар» 2020-2022 жж. (AP08855738).

#### **Автордың жеке үлесі.**

Зерттеу жұмысының барлық көлемін, зерттеу әдісін таңдауды, эксперимент жүргізуді, алынған нәтижелерді өңдеуді автордың өз бетінше жүзеге асыруында.

«Structure transformations in thin films of  $CF_3-CFH_2$  cryodeposited. Is there a glass transition and what is the value of  $T_g$ ?», «Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films», «The study of thermophysical properties of rubber and plastic household waste to determine the temperature conditions of cryoprocessing» мақалалырында Нурмукан А.Е. жазушы және тілші. Докторант барлық эксперименттерге және нәтижелерді интерпретациялауға қатысты және кіріспе, әдістеме, нәтижелер, қорытындылар мен графиканы сипаттайтын мақалалардың алғашқы нұсқаларын дайындады. Сонымен қатар, Нурмукан А.Е. журнал талаптарына сәйкес мақалаларды безендіруге және рецензияның әрбір кезеңінен кейін мақаланы жетілдіруге қатысты. Тапсырмаларды қою және нәтижелерін талқылау жетекшілермен бірлесіп жүргізілді.

#### **Жарияланымдар.**

Ғылыми-зерттеу жұмысының материалдары негізінде 20 баспа жұмыстары жарияланды: 4-і PhD дәрежесін алу үшін жұмыстың негізгі нәтижелерін жариялау үшін ҚР БҒМ Ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету комитеті тізімінен журналдарда және 10 мақала жақын және алыс шетел журналдарында. Web of Science (Clarivate Analytics, АҚШ) және Scopus (Elsevier, Нидерланды) халықаралық ақпараттық ресурстарына енгізілген импакт-фактор; Халықаралық ғылыми конференция материалдарында 5 жұмыс, пайдалы модельге 1 патент.

#### **Диссертациялық жұмыстың апробациясы.**

Зерттеу жұмысында алынған нәтижелер баяндалып, талқыланды: 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids (PNCS-ESG). – 2018, 3rd International Conference on Applied Surface Science (ICASS2019). – 2019, International Conference on Cryocrystals and Quantum Crystals 2019. – 2019, The Online 10th International Colloids Conference. – 2020, 5th International Conference on Applied Surface Science (ICASS2022). – 2022.

Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелер жарияланды:

- A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, **A. Nurmukan**, A. Shinbayeva, Structure transformations in thin films of  $CF_3-CFH_2$  cryodeposited. Is there a glass transition and what is the value of  $T_g$ ? // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 446. – P. 196-200. (Q1 WoS)
- A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, **A. Nurmukan**, A. Shinbayeva. IR studies of thermally stimulated structural phase transformations in cryovacuum

condensates of Freon 134a // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2018. – Vol. 44. – No. 8. – P.1062-1072.

– A. Drobyshev, A. Aldiyarov, D. Sokolov, **A. Nurmukan**, A. Shinbayeva. IR Studies of Thermally Stimulated Structural Phase Transformations in Cryovacuum Condensates of Freon 134a. // Low Temperature Physics. – 2018. – Vol. 44. – No 8. – P.831-839.

– A. Drobyshev, A. Aldiyarov, **A. Nurmukan**, D. Sokolov, A. Shinbayeva. ИК спектрометрические исследования криовакуумных конденсатов метанола. // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2019. – Vol. 45. – No 4. – P.511–523.

– A. Drobyshev, **A. Nurmukan**, A. Aldiyarov, D. Sokolov, A. Shinbayeva. IR spectrometry studies of methanol cryovacuum condensates. // Low Temperature Physics. – 2019. – Vol. 45. – No 4. – P.441–451.

– A. Aldiyarov, **A. Nurmukan**, D. Sokolov, E. Korshikov. Investigation of vapor cryodeposited glasses and glass transition of tetrachloromethane films. // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 507. – P. 144857. **(Q1 WoS)**

– A. Aldiyarov, **A. Nurmukan**, D. Sokolov, E. Korshikov. The study of thermophysical properties of rubber and plastic household waste to determine the temperature conditions of cryoprocessing. // Applied Surface Science. – 2020. – Vol. 511. – P. 145487. **(Q1 WoS)**

– **A. Nurmukan**, A. Aldiyarov, D. Sokolov, M. Ramos. Refractive Index at Low Temperature of Tetrachloromethane and Tetrafluoroethane Cryovacuum Condensates. // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – No 20. – P. 11671–11676. **(Q2 WoS)**

– **A. Nurmukan**, A. Aldiyarov, D. Sokolov, N. Tokmoldin, A. Akylbayeva. Термостабільність криовакуумних конденсованих плівок  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . // Fizika Nizkikh Temperatur. – 2020. – Vol .46. – No 11. – P.1318–1322.

– **A. Nurmukan**, A. Aldiyarov, D. Sokolov, N. Tokmoldin, A. Akylbayeva. On thermal stability of cryovacuum deposited  $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$  films. // Low Temperature Physics. – 2020. – Vol. 46. – No11. – P.1121–1124.

– **Нурмуқан А.**, Алдияров А., Соколов Д. Влияние условий конденсации на структурные изменения в криовакуумных пленках фреона 134а. // Вестник КазНИТУ. -2019. – Т.133, №3. -С.260-264

– **Нурмуқан А.**, Алдияров Ә., Жексен Ұ., Оман З., Төребай Ә. Азот криоматрицасындағы Этанол нанокластерлерінің ИҚ-спектрлері. // Recent Contributions to Physics. – 2019. – Т.69. – №2. – P. 104-113

– **Нурмуқан А.Е.**, Шинбаева А.К., Алдияров А.У., Дробышев А.С. ИК-спектрометрический метод регистрации структурно-фазовых превращений в тонких пленках криовакуумных конденсатов. // Recent Contributions to Physics. – 2018. – Т.64. – №1. – P. 48–53

– **Нурмуқан А.Е.**, Шинбаева А.К., Алдияров А.У., Дробышев А.С. ИК-спектрометрические исследования стеклоперехода фреона  $\text{CF}_3\text{-CFH}_2$ . // Recent Contributions to Physics. – 2018. – Т.64. – №1. – P. 39-47

**Патент**

Ережеп Д.Е., Алдияров А.У., Соколов Д.Ю., **Нурмуқан А.Е.**,  
Криовакуумная установка для получения клатратообразующих систем //  
Патент на полезную модель № 7311. – 2022.