

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE  
KABARDINO-BALKARIAN  
STATE UNIVERSITY**

**TOM XII, № 3, 2022**

Учредитель: Кабардино-Балкарский государственный  
университет им. Х.М. Бербекова (КБГУ)

Главный редактор **С.Ю. ХАШИРОВА**  
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**  
Зам. главного редактора **А.М. КАРМΟΚΟV**  
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**  
Ответственный секретарь **И.В. ДОЛБИН**

**Редакционная коллегия**

Ашхотов О.Г., Берлин А.А., Борукаев Т.А., Дедков Г.В., Киреев В.В.,  
Койфман О.И., Кушхов Х.Б., Ляхов Н.З., Мазуров В.Д., Махнев А.А., Музафаров А.М.,  
Рубаков В.А., Сухинов А.И., Хоконов М.Х., Хохлов А.Р.

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.*

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций.

Доступ к рефератам статей журнала осуществляется на сайте научной электронной библиотеки «eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

**Адрес редакции:** 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,  
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

**Телефоны:** (88662) 722313

**E-mail:** [rio@kbsu.ru](mailto:rio@kbsu.ru), <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2022

© Кабардино-Балкарский государственный  
университет им. Х.М. Бербекова, 2022

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **S.Yu. KHASHIROVA**  
The 1<sup>st</sup> Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**  
Deputy Editor **A.M. KARMOKOV**  
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**  
Executive secretary **I.V. DOLBIN**

**Editorial board**

Ashkhotov O.G., Berlin A.A., Borukaev T.A., Dedkov V.G., Kireev V.V.,  
Koifman O.I., Kushkhov Kh.B., Lyakhov N.Z., Mazurov V.D., Makhnev A.A., Muzafarov A.M.,  
Rubakov V.A., Sukhinov A.I., Khokonov M.Kh., Khokhlov A.R.

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-76623* from 15.08.2019

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

Access to abstracts of articles of the magazine is carried out on the Scientific Electronic Library Online «eLIBRARY.RU» (<http://elibrary.ru>).

ISSN 2221-7789

**Editorial address:** Kabardino-Balkarian State University, Chernyshevsky st., 173, Nalchik, 360004

**Phone number:** (88662)722313

**E-mail:** [rio@kbsu.ru](mailto:rio@kbsu.ru), <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2022

© Kabardino-Balkarian State University, 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

### ФИЗИКА

|                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Ахкубекова С.Н., Беждугов А.С.</b> Влияние примеси и электропереноса на структурообразование и микротвердость при формировании контактных прослоек в системе In - (Cd + 0,2 ат % Na) .....          | 5  |
| <b>Гайтукиева З.Х., Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Быков А.О., Куготова А.М.</b> Влияние различных нанодобавок на диэлектрические свойства композита из полиэтилена и каучука .....                      | 9  |
| <b>Долбин И.В., Дубовицкая Л.Л., Давыдова В.В., Козлов Г.В.</b> Физический смысл изменения свойств полимерных нанокомпозитов у порога перколяции анизотропных нанонаполнителей ...                     | 14 |
| <b>Дышеков А.А., Савинцев А.П., Барашев М.Н.</b> Новый подход к описанию отражения и преломления электромагнитных волн, излученных точечным источником. II. Случаи плоских и цилиндрических волн ..... | 18 |
| <b>Жирикова З.М., Алоев В.З.</b> Влияние дисперсных наполнителей на структуру и механические свойства верхвысокомолекулярного полиэтилена .....                                                        | 24 |
| <b>Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.</b> Межсоединения с пониженной интенсивностью к электромиграции для многокристалльных интегральных структур .....                                    | 29 |

### ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                                                                                             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Базелюк А.Д., Соколик В.Н., Наумова Ю.А.</b> Способы повышения сроков хранения наполненных резиновых смесей на основе силиконовых каучуков, вулканизуемых по аддиционному механизму .....                                                                | 34         |
| <b>Борукаев Т.А., Китиева Л.И., Маламатов А.Х.</b> Термические свойства полибутилентерефталата, стабилизированного различными антиоксидантами .....                                                                                                         | 40         |
| <b>Висханов С.С., Сапаев Х.Х., Слонов А.Л., Иванова Л.В., Шафенков М.Ю.</b> Органомодификация и исследование свойств природного бентонита месторождения Чеченской Республики ...                                                                            | 47         |
| <b>Гематдинова В.М., Канарская З.А., Канарский А.В., Зиганшина А.С., Дебердеев Т.Р., Хошимов С.Н.</b> Свойства и применение арабиноксилана .....                                                                                                            | 52         |
| <b>Журавков С.П., Бойцова Е.Л., Королев М.С.</b> Стабилизация полипропилена производными фенотиазина .....                                                                                                                                                  | 59         |
| <b>Игнатов А.В., Сахапова Т.С.</b> Теоретическое обоснование применения стеклопластика в емкостях фасонного профиля на основе расчета на прочность в программе Solidworks Simulation .....                                                                  | 63         |
| <b>Исупова З.Ю., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А.</b> Получение комплексных соединений ионов неодима на основе полиметакрилата гуанидина для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов .....                                    | 68         |
| <b>Кириш И.А., Банникова О.А., Безнаева О.В., Губанова М.И., Тверитникова И.С., Новиков М.Н., Кириш А.В., Румянцев Н.В., Дымицкий В.А., Зиганшина А.С., Дебердеев Т.Р.</b> Исследование влияния ультразвуковой обработки на смеси вторичных полимеров ..... | 72         |
| <b>Кудрявцева Е.В., Буринская А.А., Аитова А.Н.</b> Модификация полимерных материалов биметаллическими наночастицами .....                                                                                                                                  | 79         |
| <b>Машуков Н.И.</b> Некоторые парадоксы нанотехнологии в полимерном материаловедении .....                                                                                                                                                                  | 84         |
| <b>Сахапова Т.С., Игнатов А.В.</b> Создание средств производства для изготовления сложнопрофильных полимерных емкостей .....                                                                                                                                | 89         |
| <b>Фазылова Д.И., Вафина А.Р.</b> Полимерные композиции медицинского назначения .....                                                                                                                                                                       | 96         |
| <b>Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н.</b> Динамика контракции микронных капель растворов молочной кислоты при поликонденсации .....                                                                                                                              | 99         |
| <b>Хараева З.Ф., Хаширова С.Ю., Виндижева А.С., Гринева Л.Г.</b> Перспективы применения полимеров и полимерных композиционных материалов в реконструктивной хирургии .....                                                                                  | 105        |
| <b>Эльчепарова С.А., Исупова З.Ю., Пшуков А.М., Хаширова С.С.</b> Исследование комплексообразования ионов самария с полиметакрилатом гуанидина .....                                                                                                        | 112        |
| <b>Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» .....</b>                                                                                                                 | <b>116</b> |

## CONTENTS

### PHYSICS

|                                                                                                                                                                                                                        |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Ahkubekova S.N., Bezhugov A.S.</b> Influence of impurities and electric transfer on structure formation and microhardness during the formation of contact interlayers in the system In-(Cd + 0.2 at % Na) .....     | 5  |
| <b>Gaitukieva Z.H., Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Bykov A.O., Kugotova A.M.</b> The effect of various nano-additives on the dielectric properties of a composite made of polyethylene and rubber .....                | 9  |
| <b>Dolbin I.V., Dubovitskaya L.L., Davydova V.V., Kozlov G.V.</b> The physical meaning of change of polymer nanocomposites properties at percolation threshold of anisotropic nanofillers .....                        | 14 |
| <b>Dyshekov A.A., Savintsev A.P., Barashev M.N.</b> A new approach to description of the reflection and refraction of electromagnetic waves radiated by a point source. II. Cases of plane and cylindrical waves ..... | 18 |
| <b>Zhirikova Z.M., Aloev V.Z.</b> Investigation of mechanisms of structural changes of ultra-high molecular weight polyethylene in solid-phase extrusion .....                                                         | 24 |
| <b>Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G.</b> Interconnections with reduced intensity to electromigration for multicrystalline integral structures .....                                                      | 29 |

### CHEMISTRY

|                                                                                                                                                                                                                                                                  |            |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>Bazelyuk A.D., Sokolik V.N., Naumova Yu.A.</b> Methods for increasing the shelf life of filled rubber compounds based on siloxane rubbers vulcanized by the addition crosslinking mechanism .....                                                             | 34         |
| <b>Borukaev T.A., Kitieva L.I., Malamatov A.Kh.</b> Thermal properties of polybutylene terephthalate stabilized with various antioxidants .....                                                                                                                  | 40         |
| <b>Viskhanov S.S., Sapaev Kh.Kh., Slonov A.L., Ivanova L.V., Shaphenkov M.Yu.</b> Organomodification and study of the properties of natural bentonite deposit of the Chechen Republic .....                                                                      | 47         |
| <b>Gematdinova V.M., Kanarskaya Z.A., Kanarsky A.V., Ziganshina A.S., Deberdeev T.R., Khashimov S.N.</b> Properties and uses of arabinoxylan.....                                                                                                                | 52         |
| <b>Zhuravkov S.P., Boytsova E.L., Korolev M.S.</b> Stabilization of polypropylene by phenothiazine derivatives.....                                                                                                                                              | 59         |
| <b>Ignatov A.V., Sakhapova T.S.</b> Theoretical substantiation of the application of fiberglass for shaped containers on the basis of the strength calculation into the Solidworks Simulation program .....                                                      | 63         |
| <b>Isupova Z.Yu., Pshukov A.M., Khashirova S.Yu., Elcheparova S.A.</b> Obtaining complex compounds of neodymium ions based on guanidine polymethacrylate for the creation of Nd-containing liquid organic scintillators .....                                    | 68         |
| <b>Kirsh I.A., Bannikova O.A., Beznaeva O.V., Gubanova M.I., Tveritnikova I.S., Novikov M.N., Kirsh A.V., Rumyantsev N.V., Dymitskii V.A., Ziganshina A.S., Deberdeev T.R.</b> Study of the effect of ultrasonic treatment on blends of secondary polymers ..... | 72         |
| <b>Kudriavtseva E.V., Burinskaya A.A., Aitova A.N.</b> Modification of polymer materials with bimetallic nanoparticles .....                                                                                                                                     | 79         |
| <b>Mashukov N.I.</b> Some paradoxes of nanotechnology in polymer materials science .....                                                                                                                                                                         | 84         |
| <b>Sakhapova T.S., Ignatov A.V.</b> Creation of technological equipment for manufacturing intricate shape tanks of polymer materials .....                                                                                                                       | 89         |
| <b>Fazylova D.I., Vafina A.R.</b> Polymer compositions for medical purposes .....                                                                                                                                                                                | 96         |
| <b>Fedoseev V.B., Fedoseeva E.N.</b> Dynamics of contraction for micron droplets of lactic acid solutions during polycondensation .....                                                                                                                          | 99         |
| <b>Kharaeva Z.F., Khashirova S.Yu., Vindizheva A.S., Grineva L.G.</b> Prospects for the use of polymers and polymer composite materials in reconstructive surgery .....                                                                                          | 105        |
| <b>Elcheparova S.A., Isupova Z.Yu., Pshukov A.M., Khashirova S.Yu.</b> Study of complex formation of samarium ions with guanidine polymethacrylate .....                                                                                                         | 112        |
| <b>The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University» .....</b>                                                                                                            | <b>116</b> |

---

---

# ФИЗИКА

---

---

УДК 538.9, 536.42

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ И ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И МИКРОТВЕРДОСТЬ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КОНТАКТНЫХ ПРОСЛОЕК В СИСТЕМЕ In-(Cd + 0,2 ат % Na)

**\*Ахкубекова С.Н., Беждугов А.С.**

*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

\*aminka07-07@mail.ru

*В статье приводятся результаты исследования влияния примеси и электропереноса на структурообразование и микротвердость в контактных прослойках при пропускании тока в различных направлениях в системе In-(Cd + 0,2 ат % Na). Выяснилось, что примесь щелочного металла и электрический ток играют заметную роль при фазообразовании в данной системе, а также отражается на механических свойствах контактной прослойки.*

**Ключевые слова:** контактное плавление, система, электроперенос, примеси, интерметаллид, фазообразование, микротвердость.

## INFLUENCE OF IMPURITIES AND ELECTRIC TRANSFER ON STRUCTURE FORMATION AND MICROHARDNESS DURING THE FORMATION OF CONTACT INTERLAYERS IN THE SYSTEM In-(Cd + 0.2 at % Na)

**Ahkubekova S.N., Bezhdugov A.S.**

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*The article presents the results of a study of the influence of impurities and electrical transfer on structure formation and microhardness in contact interlayers when current is passed in different directions in the In-(Cd + 0.2 at % Na) system. It turned out that the alkali metal impurity and electric current play a significant role in the phase formation in this system, and also affect the mechanical properties of the contact layer.*

**Keywords:** contact melting, system, electrotransfer, impurities, intermetallic compound, phase formation, microhardness.

### **Введение**

Явление контактного плавления (КП) заключается в образовании жидкой фазы в контакте 2-х и более разнородных веществ при температуре ниже температуры плавления наиболее легкоплавкого компонента [1]. КП проявляется в системах с минимумом на диаграмме состояния, т. е. эвтектических системах.

Контактное плавление широко применяется для исследования диффузии в расплавах, в технологии пайки, металлизации, жидкофазного спекания и ряда других областей [2–5]; при исследовании влияния на указанные процессы внешних воздействий: давления, электромагнитных и ультразвуковых полей, а также примесей различной природы (щелочных, щелочноземельных и т. д.) [6, 7].

В ходе исследования проанализированы сплавы, образующиеся при КП твердого раствора ( $\text{Cd} + 0,2 \text{ ат \% Na}$ ) и  $\text{In}$ . Твердый раствор представлял собой сплавы кадмия с примесью натрия. Он взаимодействовал с индием.

Эффект КП достаточно хорошо описан в различных его проявлениях [1, 6, 7]. Однако до сих пор недостаточно работ по изучению одновременного влияния примесей различной природы, в частности щелочных или щелочно-земельных, образующих твердые растворы с контактируемыми компонентами, и внешних факторов, например элетропереноса. Возникает ряд вопросов соответствия структуры сплавов контактных прослоек диаграммам состояния исходных материалов. Не влияют ли вводимые примеси и ток, проходящий в процессе КП, на образование новых (или исчезновение) интерметаллидов в сравнении с диаграммами состояния?

Целью настоящего сообщения является изучить влияние указанных выше факторов на фазообразование и микротвёрдость диффузионных зон, формирующихся при КП, в системе  $\text{In}-(\text{Cd} + 0,2 \text{ ат \% Na})$ , что представляет научный и практический интерес.

### Эксперимент

Эксперименты были проведены в термостате, наполненном силиконовым маслом ПФМС-2/5Л, при температуре  $137^\circ\text{C}$ . Длительность эксперимента 4 часа. КП проводилось в нестационарно-диффузионном режиме [1, 8]. В процессе эксперимента исследовалось влияние электропереноса на структурообразование в контактных прослойках, для этого ток пропускался по двум образцам в различных направлениях, через третий образец ток не пропускался. Плотность тока составляла  $0,5 \text{ А/мм}^2$ . Различное направление тока поразному оказывало влияние на протяженность контактных прослоек – при одном направлении тока – ускорял, при другом – замедлял процесс перехода твердых компонентов в жидкость. Результат определялся так называемым «Интегральным критерием электропереноса» [9]. Процесс ускорялся в том случае, когда ток проходил от твердого раствора к чистому металлу, в обратном случае процесс замедлялся.

### Результаты и обсуждение

Структура закристаллизованных контактных прослоек исследовалась с помощью рентгеновского дифрактометра D2 Phaser, имеющегося в центре коллективного пользования «Рентгеновская диагностика материалов» Кабардино-Балкарского государственного университета. Длина волны излучения дифрактометра составляет  $1,54 \text{ \AA}$ , ширина пучка  $0,8 \text{ мм}$ . Полученные результаты говорят о том, что при контактном плавлении могут образовываться различные интерметаллиды, причем пропускание электрического тока различных направлений приводит к появлению новых, либо отсутствию некоторых химических соединений, имеющих согласно диаграмм состояния.

Так, в образце без тока образовались три химических соединения:  $\text{InNa}$ ,  $\text{Cd}_{11}\text{Na}_2$ ,  $\text{Cd}_{1,92}\text{Na}$ . Первые два имеются на диаграммах плавкости систем  $\text{In-Na}$  и  $\text{Cd-Na}$  соответственно. Третье соединение близко по составу к соединению  $\text{Cd}_2\text{Na}$  и является, скорее всего, его разновидностью ввиду того, что интерметаллиды в большинстве своем нестехиометричны и могут иметь довольно широкую область гомогенности.

Все три соединения имеют кубическую решетку. Соединение  $\text{InNa}$  инконгруэнтно плавящееся, параметр решетки  $a=7,312 \text{ \AA}$ . Плотность, определенная рентгеновским методом составляет  $4683 \text{ кг/м}^3$ , параметр решетки интерметаллида  $\text{Cd}_{11}\text{Na}_2$   $a=9,605 \text{ \AA}$ , плотность –  $7310 \text{ кг/м}^3$ . Интерметаллид  $\text{Cd}_{1,92}\text{Na}$  характеризуется параметрами:  $a=30,56 \text{ \AA}$ , плотность равна  $5502 \text{ кг/м}^3$ .

Прохождение электрического тока существенным образом меняет характеристики интерметаллидов и их количество. При ускоряющем направлении присутствует соединение  $\text{Cd}_{11}\text{Na}_2$  и появляется два новых –  $\text{In}_{27}\text{Na}_{15}$  и  $\text{CdIn}_{28}$ , которые отсутствуют на равновесных диаграммах состояния [9]. Согласно [9], индий и натрий образуют соединение  $\text{In}_8\text{Na}_5$ . Скорее всего интерметаллид  $\text{In}_{27}\text{Na}_{15}$  соответствует реальной формуле.

Данный интерметаллид имеет орторомбическую кристаллическую решетку с параметрами  $a = 16,108 \text{ \AA}$ ,  $b = 35,279 \text{ \AA}$ ,  $c = 15,931 \text{ \AA}$ . Плотность  $5175 \text{ кг/м}^3$ .

Интерметаллид  $\text{CdIn}_{28}$  содержит  $3,5 \text{ ат. \%}$  кадмия, т. е. согласно диаграмме состояния – это область твердого раствора. Данное обстоятельство служит примером того, что равновесные диаграммы состояния не всегда точно описывают сильно неравновесные процессы (КП относится к таким). Т. е. при определенных условиях могут появиться соединения (структуры), которые отсутствуют в стабильных состояниях.  $\text{CdIn}_{28}$  имеет тетрагональную решетку с параметрами  $a=4,623 \text{ \AA}$ ,  $c=4,872 \text{ \AA}$ . Плотность вещества, определенная

рентгеновским методом, равна 3714 кг/м<sup>3</sup>. Если сравнить ее с плотностями чистых металлов (7300 кг/м<sup>3</sup> для индия и 8700 кг/м<sup>3</sup> для кадмия), то она существенно меньше. Это говорит о «рыхлости» решетки соединения и, скорее всего, о его неустойчивости. Данное обстоятельство могло быть причиной того, что вещество не обнаруживалось в сплавах, приготовленных традиционным способом.

В образце, где ток замедляет процесс КП обнаруживается 4 интерметаллида: InNa, In<sub>27</sub>Na<sub>15</sub>, Cd<sub>0,1</sub>In<sub>0,9</sub> и Cd<sub>141</sub>Na<sub>26</sub>. Первый из них наблюдается и в бестоковом образце. Второй присутствует и при ускоряющем направлении тока. Два других соединения появляются только в этом варианте эксперимента. Интерметаллид Cd<sub>0,1</sub>In<sub>0,9</sub> имеет кубическую кристаллическую решетку ( $a=4,6937 \text{ \AA}$ ) и плотность 7360 кг/м<sup>3</sup>. Если сравнить с диаграммой состояния системы In–Cd, то он попадает в область  $\beta$ -фазы. Согласно [10], «...фаза  $\beta$  имеет гранецентрированную кубическую структуру с параметром решетки  $a=0,45131 \text{ нм}$ , что хорошо коррелирует с результатом данного проекта.

Соединение Cd<sub>141</sub>Na<sub>26</sub> отсутствует на равновесной диаграмме состояния системы Cd–Na. Но по содержанию натрия (15,57 ат. %) оно очень близко к соединению Cd<sub>11</sub>Na<sub>2</sub> (15,38 ат. %). Плотность Cd<sub>141</sub>Na<sub>26</sub> (7218 кг/м<sup>3</sup>) также близка к плотности Cd<sub>11</sub>Na<sub>2</sub> (7310 кг/м<sup>3</sup>). Но Cd<sub>141</sub>Na<sub>26</sub> имеет гексагональную структуру с параметрами решетки  $a=21,306 \text{ \AA}$ ,  $c=9,625 \text{ \AA}$ . Количественный анализ приведенных интерметаллидов затруднен ввиду сложности получения их в чистом виде и из-за их химической неустойчивости.

Результаты исследования фазообразования при контактном плавлении в системе (Cd+0,2 ат. % Na)–In говорят о том, что состав диффузионных зон зависит от электрического тока и его направления. В его отсутствии образуются только интерметаллиды, содержащие натрий. Пропускание тока приводит к появлению соединений кадмия с индием, а также других интерметаллидов с натрием, не наблюдающихся в бестоковом случае.

Микротвердость, как структурно чувствительная величина сплавов, может в определенной степени отражать появление или отсутствие интерметаллидов, так как они сами являются структурно чувствительными характеристиками. Нами в исследованной системе определялась микротвердость контактной прослойки, образованной в указанной выше системе, как при наличии тока в двух образцах разных направлений, так и без тока. Измерения проводились на микротвердомере ПМТ-3.

В табл. 1 приведены средние значения микротвердости вдоль контактной прослойки.

Таблица 1

Усредненные значения микротвердости вдоль контактной прослойки

| N/n | $d, 10^{-3}, \text{ м}$ | Без тока<br>Нц, $10^6 \text{ Па}$ | Ускоряющее<br>Нц, $10^6 \text{ Па}$ | Замедляющее<br>Нц, $10^6 \text{ Па}$ |
|-----|-------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|
| 1   | 0                       | 46                                | 45,5                                | 45                                   |
| 2   | 0,3                     | 43                                | 44                                  | 44,5                                 |
| 3   | 0,8                     | 47                                | 47                                  | 42                                   |
| 4   | 1,2                     | 42                                | 40                                  | 44                                   |
| 5   | 1,5                     | 38                                | 38                                  | 37                                   |
| 6   | 1,8                     | 44                                | 36                                  | 42                                   |
| 7   | 2                       | 40                                | 40                                  | 40,5                                 |
| 8   | 2,2                     | 41                                | 38                                  | 39                                   |
| 9   | 2,5                     | 38                                | 40                                  | 40                                   |
| 10  | 2,8                     | 45                                | 41                                  | 40,5                                 |
| 11  | 3                       | 38                                | 41,5                                | 38                                   |
| 12  | 3,3                     | 44                                | 38,5                                | 40                                   |
| 13  | 3,6                     | 38                                | 38,5                                | 40                                   |
| 14  | 4                       | 42                                | 41,5                                | 39                                   |
| 15  | 4,3                     | 40                                | 41                                  | 42                                   |

Как видно из табл. 1, микротвердость бестокового образца меняется вдоль прослойки. Намечается некоторый минимум. Микротвердость контактных прослоек зависит от электропереноса. На этих зависимостях намечается так же некоторый минимум. Минимальное значение микротвердости для всех случаев приходится на эвтектическую область контактной прослойки, что характерно для сплавов эвтектического состава. Следует отметить одну особенность: в замедляющем варианте микротвердость на отдельных участках контактной прослойки увеличивается по сравнению с ускоряющим и бестоковым вариантами опыта. На наш взгляд, это связано с уплотнением интерметаллидов в контактной прослойке, в виду уменьшения ее размера.

### **Выводы**

В целом можно уверенно утверждать, что малая примесь щелочного металла натрия и электрический ток играют заметную роль в фазообразовании в исследуемой системе и это сказывается на свойствах формирующихся сплавов, в данном случае на микротвердости.

### **Библиография**

1. Рогов В.И., Савинцев П.А. Контактное плавление металлов. Нальчик: КБГУ, 1983. 97 с.
2. Лашко Н.Ф., Лашко С.В. Пайка металлов. М.: Машиностроение, 1988. 376 с.
3. Савинцев С.П., Ахкубеков А.А. Использование контактного плавления для определения коэффициентов взаимной диффузии в расплавах бинарных систем // Зав. лаборатория. 1981. Т. 47, № 3. С. 30–33.
4. Саламатин А.Н., Фомин С.А., Чистяков В.К., Чугунов В.А. Математическое описание и расчет процесса контактного плавления // Инженерно-физический журнал. 1984. Т. 47, № 3. С. 439–446.
5. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука, 1991. 184 с.
6. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: Физматлит, 2008. 152 с.
7. Ахкубекова С.Н. Межфазные явления и электроперенос в легкоплавких металлических системах, образующих эвтектики: автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 2005. 18 с.
8. Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкоплавких металлических системах при контактном плавлении: автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик, 2001. 39 с.
9. Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С. Связь параметров диффузии и электропереноса компонентов бинарных расплавов при контактном плавлении // ПЖТФ. 2002. Т. 28, № 2. С. 60–65.
10. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3-х т. / под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2001. 2463 с.



## ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ НАНОДОБАВОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ИЗ ПОЛИЭТИЛЕНА И КАУЧУКА

\*Гайтукиева З.Х.<sup>1</sup>, Кунижев Б.И., Савинцев А.П.<sup>2</sup>, Быков А.О.<sup>2</sup>, Куготова А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ингушский государственный университет

<sup>2</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М.Бербекова

\*zareta.amatxanova@mail.ru

*С использованием электронно-зондового метода исследования микроструктуры конструкционного материала, метода гидростатического взвешивания, основанного на определении плотности композита его двукратным взвешиванием, и электронного теневого микроскопа, получены результаты, которые позволяют рассмотреть модели и физические механизмы, приводящие к экстремумам диэлектрической проницаемости и проводимости композиционных материалов.*

*Получена зависимость диэлектрической проницаемости и удельного объемного сопротивления конструкционного композита на основе синтетического изопренового каучука (80 % масс) и полиэтилена низкой плотности (20 % масс) от содержания наноразмерных частиц наполнителей (алюминия, нальчикина и сажи) в малых количествах.*

**Ключевые слова:** синтетический изопреновый каучук, диэлектрические постоянные, нанокompозиты.

## THE EFFECT OF VARIOUS NANO-ADDITIVES ON THE DIELECTRIC PROPERTIES OF A COMPOSITE MADE OF POLYETHYLENE AND RUBBER

Gaitukieva Z.H.<sup>1</sup>, Kunizhev B.I.<sup>2</sup>, Savintsev A.P.<sup>2</sup>, Bykov A.O.<sup>2</sup>, Kugotova A.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ingush State University

<sup>2</sup>Kabardino-Balkarian State University

*Using an electron probe method for studying the microstructure of a structural material, a hydrostatic weighing method, based on determining the density of a composite by its double weighing, and an electron shadow microscope, the results was obtain, which allow to examine the models and physical mechanisms that lead to extremes the permittivity and conductivity of composite materials.*

*The dependence of the dielectric constant and specific volume resistance of a structural composite based on synthetic isoprene rubber (80 wt %) and low density polyethylene (20 wt %) from the content of nanosized particles (aluminum fillers, Nalchikin and carbon black) in small quantities was obtained.*

**Keywords:** synthetic isoprene rubber, dielectric constants, nanocomposites.

### Введение

Актуальность работы определяется несомненной важностью нахождения зависимости диэлектрических свойств конструкционных материалов (композитов) от нанодобавок. Высокопрочные композиты все шире используются не только для научных, но и практических целей. Прочность композита увеличивают с введением усиливающих компонентов. Поведение диэлектрической проницаемости для микросистем обычно рассматривается согласно теории поляризации Максвелла – Вагнера. Изменение диэлектрических параметров происходит за счет релаксационной поляризации диполей на границе раздела между двумя материалами с различными диэлектрическими свойствами.

Известно [1], что в диэлектриках с нанонаполнителями, добавки должны иметь известные величины проводимости и диэлектрической проницаемости.

### Постановка задачи

Задачей исследований являлось изучение зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объемного сопротивления конструкционного композита на основе синтетического изопренового каучука (80 % масс) и полиэтилена низкой плотности (20 % масс) от содержания (в малых количествах) наноразмерных частиц наполнителей: алюминия, нальчикина и сажи.

Количество наполнителя рассчитывалось по формуле:

$$c = 0,1 e^n,$$

где  $c$  – содержание наполнителя, в масс %, а  $n = 0, 1, 2, 3, 4$ .

### Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 1 представлено влияние содержания примесей на диэлектрическую проницаемость изучаемого композита.

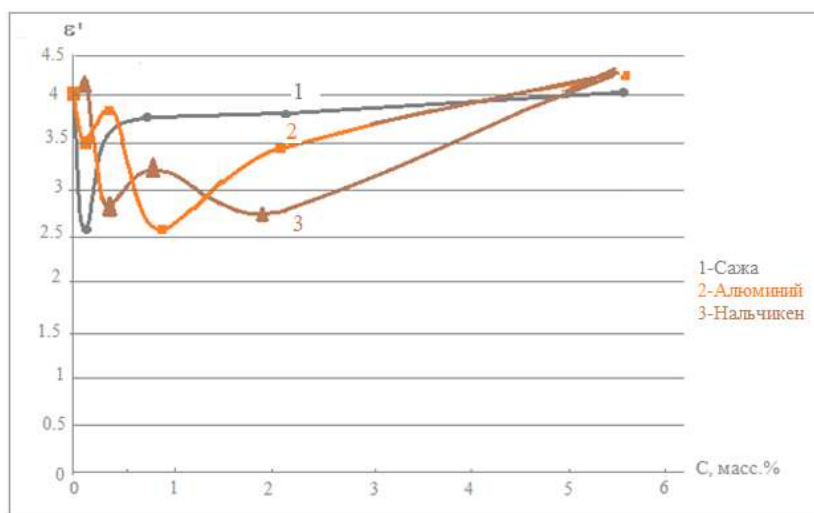


Рис. 1. Концентрационные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости:  
1 – 80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП + сажа; 2 – 80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП +  $Al_2O_3$ ;  
3 – 80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП + нальчикин

Наблюдения за кривой зависимости диэлектрической проницаемости от концентрации нанодобавок нальчикина показали, что при незначительном количестве содержания добавки (0,3 %) диэлектрические свойства конструкционного материала падают, но затем, при увеличении содержания добавки до 5,5 %, растут до значения 4,4, что выше диэлектрической проницаемости композита без примесей нальчикина.

Добавка алюминия (в количестве 0,1 %) сопровождалась падением диэлектрической проницаемости. Однако далее в композите наблюдались экстремумы, при содержании добавки 0,56 и 1,02 %. При этом, когда содержание добавки алюминиевого порошка доводят до 5,5 %, наблюдается увеличение диэлектрических проницаемости до величины 4,4.

При добавлении нанодобавок сажи в конструкционный материал, диэлектрическая проницаемость сначала падает, а потом возвращается к исходному значению: при концентрации сажи 0,27 %  $\epsilon' = 2,52$ , а у чистого композита  $\epsilon' = 4$ .

На рис. 2 представлен график зависимости удельного сопротивления  $\rho_v$  для конструкционного композита от содержания частиц сажи, алюминия и нальчикина.

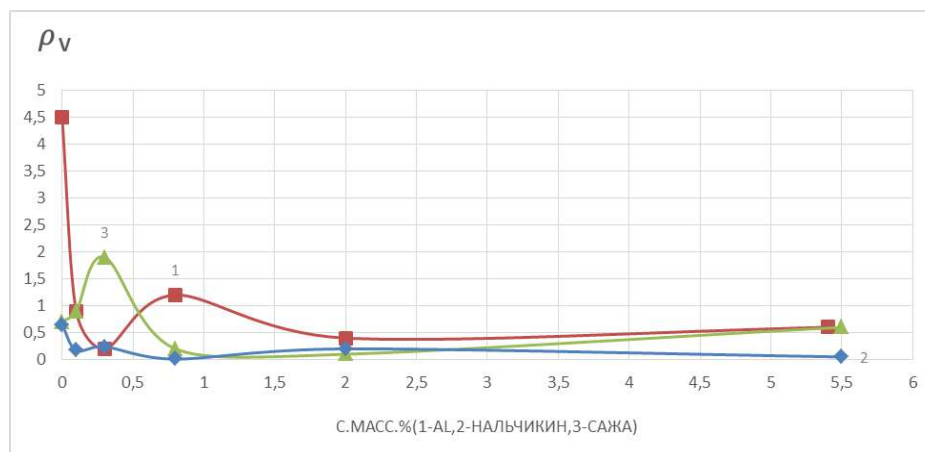


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельного сопротивления для конструкционного композита [80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП] +  $Al_2O_3$  (кривая 1), + нальчикин (кривая 2), + сажа (кривая 3)

Удельное электрическое сопротивление чистого конструкционного композита, без примесей, составляет  $4,5 \cdot 10^{10}$  Ом·м.

При малых количествах содержания алюминия в композите удельное сопротивление падает до минимальных значений. Увеличивая концентрацию алюминия до 0,85 % наблюдаем малый экстремум:  $\rho_v$  увеличивается до  $1,25 \cdot 10^{10}$  Ом·м. Когда концентрация алюминиевого порошка достигает 5,5 %, удельное сопротивление доходит до насыщения –  $0,5 \cdot 10^{10}$  Ом·м.

В области малых добавок частиц сажи наблюдаются экстремумы, а с увеличением нанодобавок сажи удельное сопротивление выравнивается.

Для нанодобавок нальчика также регистрируются изменения в области малых значений.

Сравнение данных на рис. 2 показывает, что ход всех кривых сильно различается.

Такое падение или рост различных физических параметров исследуемого композита при малых добавках наночастиц Al, сажи и нальчика, видимо, связаны с эффектом малых добавок.

Подобный эффект можно наблюдать при исследовании механической прочности композита, когда наноразмерные частицы, заполняя поры и пустоты матрицы, приводят материал к упрочнению.

Полученные концентрационные зависимости  $\rho_v(c)$  и  $\epsilon'(c)$  для исследуемого конструкционного композита не представляется возможным объяснить ни репационной моделью Хохлова – Гроссберга [1], ни максвелл-вагнеровской поляризацией диэлектриков с проводящими включениями.

В работе [2] проведен анализ статической диэлектрической проницаемости макроскопически однородных и изотропных гетерогенных систем в рамках представления о компактных группах неоднородностей. Получены обобщения формул Максвелла – Гарнетта и Бруггемана на случай многокомпонентных гетерогенных систем, состоящих из неоднородных несферических частиц или частей.

В работе [3] экспериментально исследована зависимость диэлектрической проницаемости от удельного сопротивления композита для ряда модельных систем и рассмотрены особенности этих кривых. Общими признаками для композитов диэлектрик-металл с диэлектрической оболочкой являются существование участков роста и насыщения. Показано, что максимально достижимые величины  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  пропорциональны контактным проводимостям созданного ряда композитов, а для графита с минимальным контактным сопротивлением вообще не имеют участка насыщения.

Отметим также, что согласно [4], основной причиной неравновесного положения частиц наполнителя на границе раздела фаз является многосегментная адсорбция макромолекул.

Для того чтобы объяснить полученные экспериментальные данные, нами проводились исследования структуры и морфологии конструкционного композита СКИ-3 80 % + ПЭНП 20 %, с нанодобавками Al, нальчика и сажи, методами электронного теневого микроскопа, электронной микроскопии и гидростатического взвешивания.

На рис. 3а и 3б представлено предположенное нами схематическое строение фрактальных проводящих образований в конструкционном композите [80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП] с нанонаполнителем (сажа).

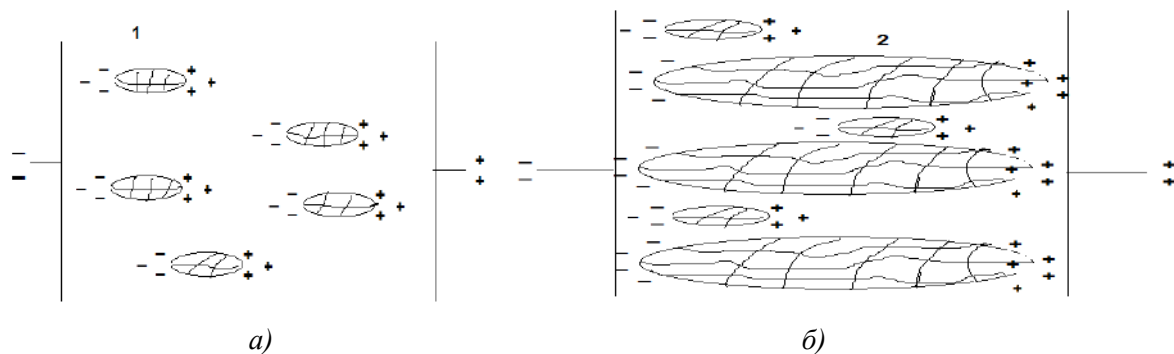


Рис. 3. Предположительное схематическое строение фрактальных проводящих образований в конструкционном композите [80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП] + сажа:

а) порог перколяции не наступил, среда содержит только включения вида (1);

б) порог перколяции наступил, появляются включения вида (2), но и остаются включения вида (1)

На рис. 4 представлено распределение алюминия по поверхности конструкционного композита, содержащего различных массовый % частиц наполнителя.

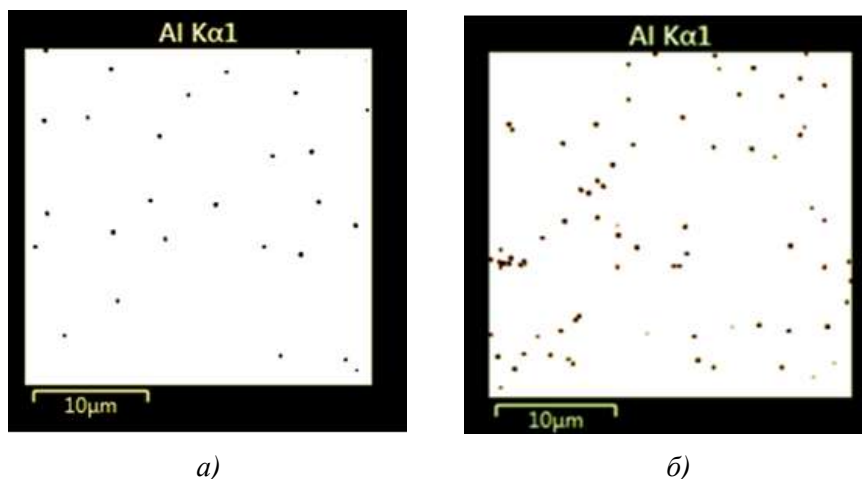


Рис. 4. Распределение алюминия по поверхности СКИ-3, содержащего:  
а) 0,1 масс. %; б) 5,37 масс. % частиц наполнителя

Данные элементного сканирования поверхности, полученные на электронном микроскопе, показывают (рис. 4а), что частицы алюминия при малых добавках равномерно распределяются в матрице конструкционного композита. Однако при повышении содержания алюминия до 5,37 масс. % определенная часть наночастиц выстраивается в линии 2-го порядка, возможно, располагаясь на границах или очерчивая формы надмолекулярных образований в композите. Такое расположение наночастиц  $Al$  в конструкционном композите, по-видимому, связано с тем, что они занимают наиболее энергетически выгодные положения при смешении ингредиентов композита в расплаве [5].

Авторы работы [6] наблюдали аналогичное распределение частиц технического углерода для некоторых гетерогенных полимерных смесей, которое приводило к сверхаддитивному электрическому сопротивлению.

В работе [7] показано, что такое перераспределение частиц наполнителя обусловлено термодинамической выгодностью этого процесса и в подавляющем большинстве случаев наполнитель (выше 5 масс. %) локализуется на границе раздела фаз.

В отличие от инертного алюминия (из-за того, что частицы имеют оксидную пленку  $Al_2O_3$ ) сажа достаточно активна и ее наночастицы образуют агломераты размерами от 100 нм до 10 микрон (рис. 5).

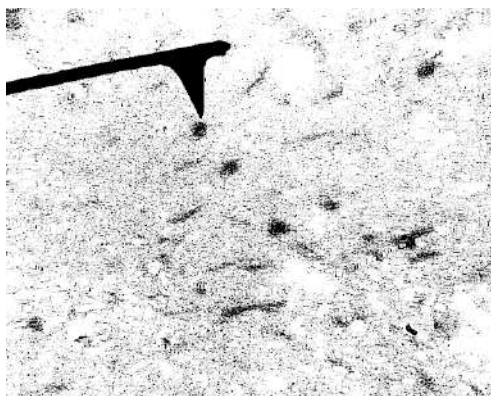


Рис. 5. Снимок, полученный электронным теневым микроскопом для конструкционного композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП + 0,1 масс. % сажи

Однако в процессе приготовления композита сажевые ассоциаты разрушаются до нанометров [8] (авторы этой работы показали, что агломераты сажи дробятся на части под действием напряжений, возникающих при перемешивании).

Другой подход состоит в том, что эти агломераты испытывают «коррозию», при которой из их поверхностей выламываются маленькие кусочки [9].

Экспериментальные данные, представленные на *рис. 1* (кривая 1) и *рис. 2* (кривая 3) для зависимостей  $\varepsilon' = \varepsilon'(c)$  и  $\rho_v = \rho_v(c)$ , как отмечено выше, не укладываются в рамки известных моделей и их не удается объяснить структурными исследованиями.

Но можно предположить существование особого эффекта – фрактальной поляризации для конструкционного композита 80 % СКИ-3 + 20 % ПЭНП + сажа. В работе [10] показан факт зависимости микроскопических свойств композита от фрактального строения.

Известно, что при введении понятия диэлектрической проницаемости оговаривается понятие изотропности вещества [11] и возможные малые отклонения. Однако при рассмотрении композитов, особенно содержащих проводящие включения, условия изотропности существенно нарушаются.

### **Выводы**

1. Экспериментально исследованы зависимости диэлектрической проницаемости и удельного объемного сопротивления композита 80 масс. % СКИ-3 + 20 масс. % ПЭНП от концентрации наноразмерных частиц наполнителей (алюминия, нальчикина и сажи). Рассмотрены особенности соответствующих кривых.

2. Показано, что при малых содержаниях в композите наночастиц *Al*, нальчикина и сажи наблюдаются существенные изменения – экстремумы на кривых зависимости  $\varepsilon' = \varepsilon'(c)$  и  $\rho_v = \rho_v(c)$  не укладываются в рамки модели максвелл-вагнеровской поляризации.

### **Библиография**

1. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
2. Сушко М.Я., Криськив С.К. Метод компактных групп в теории диэлектрической проницаемости гетерогенных систем // ЖЭТВ. 2009. Т. 79, № 3. С. 97–101.
3. Соцков В.А. Экспериментальное исследование проводящих фронтальных фаз на диэлектрическую проницаемость композитов // ЖЭТВ. 2013. Т. 83, № 10. С. 85–89.
4. Зайкин А.Е., Жаринова Е.А., Бикмуллин Р.С. Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз // Высокомолек. соедин. А. 2007. Т. 49, № 3. С. 499–509.
5. Dokshukina M.A., Kunizhev B.I., Gaitukieva Z.Kh. Electrophysical parameters of nanofilled polymer composites based polyethylene // Key engineering materials. 2021. V. 899. P. 463–472.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхности. М.: Мир, 1979. 301 с.
7. Manas-Zloczower I., Nir A., Tadmor Z. Depressive mixing in rubber and plastics // Rubber Chem. Tech. 1984. V. 57, N 3. P. 583–619.
8. Qi Li, Fekete D.L., Manas-Zloczower I. Influence of aggregate structure and matrix infiltration on the dispersion behavior of carbon black agglomerates // Rubber Chem. Tech. 1995. V. 68, N 5. P. 836–841.
9. Hong, C.M., Kim, J., Jana, S.C. The effects of shear-induced migration of conductive fillers on conductivity of injection molded articles // SPE ANTEC. 2003. V. 61. P. 1625–1629.
10. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 136 с.
11. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 621 с.

## ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ У ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ

\*Долбин И.В.<sup>1</sup>, Дубовицкая Л.Л.<sup>2</sup>, Давыдова В.В.<sup>2</sup>, Козлов Г.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Российский государственный университет туризма и сервиса

\*i\_dolbin@mail.ru

*Исследовано резкое изменение свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки у порога перколяции нанонаполнителя в рамках правила смесей. Показано, что указанное изменение обусловлено формированием непрерывного перколяционного каркаса углеродных нанотрубок и заменой механизма переноса механического напряжения от схемы параллельного построения фаз нанокompозита к последовательному. Это обстоятельство определяет вид применяемого правила смесей, что изменяет как тип наноструктурированного полимерного композита, так и роль исходного модуля нанонаполнителя.*

**Ключевые слова:** нанокompозит, углеродные нанотрубки, модуль упругости, правило смесей, порог перколяции.

## THE PHYSICAL MEANING OF CHANGE OF POLYMER NANOCOMPOSITES PROPERTIES AT PERCOLATION THRESHOLD OF ANISOTROPIC NANOFILLERS

Dolbin I.V.<sup>1</sup>, Dubovitskaya L.L.<sup>2</sup>, Davydova V.V.<sup>2</sup>, Kozlov G.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University

<sup>2</sup>Russian State University of Tourism and Service

*The sharp change of nanocomposites polymer/carbon nanotube properties at percolation threshold of nanofiller was studied within the framework of mixtures rule. It has been shown that the indicated change is due to formation of continuous percolation network of carbon nanotubes and replacement of transfer mechanism of mechanical stress from the scheme of parallel construction of nanocomposite phases to successive one. This circumstance defines the kind of applied mixtures rule, that changes both type of nanostructured composite and the role of initial modulus of nanofiller.*

**Keywords:** nanocomposite, carbon nanotubes, modulus of elasticity, mixtures rule, percolation threshold.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию полимерных нанокompозитов, наполненных анизотропными 1D- и 2D-нанонаполнителями (углеродными нанотрубками и графеном, соответственно). Однако хорошо известно, что при достижении указанными нанонаполнителями их порога перколяции в полимерной матрице происходит сильное снижение свойств нанокompозитов (модуля упругости, прочности и т. п.) по мере роста содержания нанонаполнителя [1, 2]. Этот эффект усугубляется тем обстоятельством, что порог перколяции  $\phi_c$  для указанных нанонаполнителей реализуется при очень малых их объемных содержаниях порядка  $\sim 0,01$  и ниже [3] и сильно сказывается на свойствах нанокompозитов [4]. Хотя указанный эффект давно известен, но в настоящее время его физическое объяснение отсутствует. Поэтому целью настоящей работы является теоретический анализ указанного эффекта в рамках микромеханических моделей на примере двух типичных представителей полимерных нанокompозитов, наполненных анизотропными нанонаполнителями, а именно, полимер/углеродные нанотрубки [1] и полимер/нитрид бора [2].

В случае нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), имеющие наружный диаметр  $16,6 \pm 3,9$  нм и длину  $1,20 \pm 0,6$  мкм, а в качестве матричного полимера – полиметилметакрилат (ПММА) [1].

Для нанокомпозитов полимер/нитрид бора в качестве матричного полимера использован поливинилхлорид (ПВХ), а в качестве нанонаполнителя – гексагональный нитрид бора (НБ) [2]. Подробно экспериментальные методики изложены в работах [1, 2], а основные характеристики нанокомпозитов ПММА/МУНТ и ПВХ/НБ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Объемное содержание нанонаполнителя  $\varphi_n$  и модуль упругости  $E_n$  рассматриваемых нанокомпозитов

| ПММА/МУНТ   |             | ПВХ/НБ      |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|
| $\varphi_n$ | $E_n$ , ГПа | $\varphi_n$ | $E_n$ , ГПа |
| 0           | 0,70        | 0           | 1,45        |
| 0,0003      | 0,85        | 0,0010      | 2,00        |
| 0,0007      | 1,05        | 0,0012      | 2,40        |
| 0,0009      | 1,27        | 0,0013      | 2,10        |
| 0,0015      | 1,38        | 0,0015      | 2,35        |
| 0,0030      | 0,75        | 0,0024      | 2,75        |
| 0,0060      | 1,02        | 0,0025      | 2,80        |
|             |             | 0,0030      | 2,70        |
|             |             | 0,0032      | 1,70        |
|             |             | 0,0044      | 2,55        |
|             |             | 0,0075      | 2,23        |

Наиболее простыми (и поэтому наиболее наглядными) микромеханическими моделями, предназначенными для описания модуля упругости двухфазных материалов (в рассматриваемом случае – полимерных нанокомпозитов)  $E_n$  являются два предельных варианта правила смесей. В первом варианте предполагается параллельное построение компонент (фаз) нанокомпозита, где в обеих фазах реализуется однородная деформация, и тогда величина  $E_n$  (верхняя граница  $E_n$ ) дается следующим образом [5]:

$$E_n = E_{nan}\varphi_n + E_m(1 - \varphi_n), \quad (1)$$

где  $E_{nan}$  и  $E_m$  – модули упругости нанонаполнителя и матричного полимера, соответственно,  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

В случае последовательного построения фаз предполагается однородное напряжение в них и тогда величина  $E_n$  определяется согласно уравнению [5]:

$$E_n = \frac{E_{nan}E_m}{E_{nan}(1 - \varphi_n) + E_m\varphi_n}, \quad (2)$$

что является нижней границей  $E_n$ .

На *рис. 1* приведены теоретические зависимости модуля упругости нанокомпозитов  $E_n$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$ , рассчитанные согласно уравнениям (1) и (2), и экспериментальные значения  $E_n$  для нанокомпозитов ПММА/МУНТ показаны точками. Величина  $E_{nan}$  для указанных нанокомпозитов принята равной 500 ГПа [1]. В свою очередь, порог перколяции  $\varphi_c$  для МУНТ был рассчитан согласно следующему простому уравнению [3]:

$$\varphi_c = 0,6 \left( \frac{D_{унт}}{L_{унт}} \right), \quad (3)$$

где  $D_{унт}$  и  $L_{унт}$  – наружный диаметр и длина углеродной нанотрубки, соответственно.

Для рассматриваемых нанокомпозитов ПММА/МУНТ величина  $\varphi_c$ , рассчитанная согласно уравнению (3) с использованием средних величин  $D_{\text{УНТ}}$  и  $L_{\text{УНТ}}$ , равна 0,0083. Эта величина  $\varphi_c$  показана на рис. 1 вертикальной штриховой линией и видно, что это значение  $\varphi_c$  хорошо согласуется с величиной  $\varphi_n$ , соответствующей дискретному изменению зависимости  $E_n(\varphi_n)$ . Очевидно, что в случае  $\varphi_n \leq \varphi_c$  экспериментальные значения  $E_n$  соответствуют расчету по уравнению (1), а при  $\varphi_n > \varphi_c$  – расчету по уравнению (2). Иначе говоря, при  $\varphi_n \leq \varphi_c$  реализуется параллельная схема построения компонент нанокомпозита, а при  $\varphi_n > \varphi_c$  – последовательная, что и приводит к резкому снижению модуля упругости нанокомпозита практически до величины этого показателя для матричного полимера.

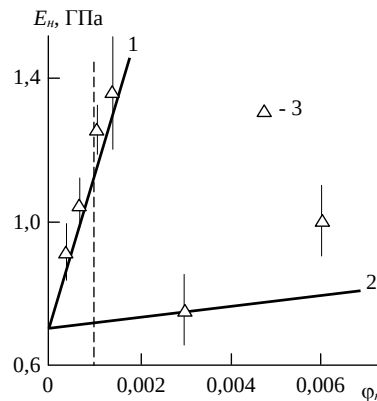


Рис. 1. Зависимости модуля упругости  $E_n$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПММА/МУНТ

Расчет по уравнениям (1) (1) и (2) (2), 3 – экспериментальные данные. Вертикальные штриховые линии на рис. 1 и 2 указывают положение порога перколяции  $\varphi_c$  на шкале  $\varphi_n$ .

На рис. 2 приведено аналогичное сравнение зависимостей  $E_n(\varphi_n)$ , рассчитанных согласно уравнениям (1) и (2) и полученной экспериментально, для нанокомпозитов ПВХ/НБ, где величина  $\varphi_c$  принята согласно данным работы [2]. Как можно видеть, эти графики практически идентичны данным рис. 1. Для расчета  $E_n$  нанокомпозитов ПВХ/НБ в случае нитрида бора использована величина  $E_{\text{нан}} = 750$  ГПа [2].

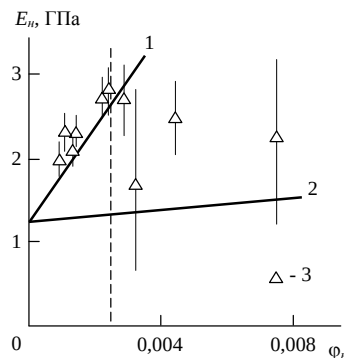


Рис. 2. Зависимости модуля упругости  $E_n$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокомпозитов ПВХ/НБ

Расчет по уравнениям (1) (1) и (2) (2), 3 – экспериментальные данные. Вертикальная штриховая линия проведена согласно данным работы [2].

Общим выводом из графиков рис. 1 и 2 является тот факт, что при  $\varphi_n = \varphi_c$  происходит структурный переход от параллельного построения фаз и однородной деформации в этих фазах (верхняя граница  $E_n$ ) к последовательному построению фаз и однородному напряжению в них (нижняя граница  $E_n$ ). Эти случаи адекватно описываются в рамках микромеханических моделей с использованием правила смесей – уравнений (1) и (2), соответственно.

Указанный переход важен в следующих двух аспектах. Как показано в работе [6], основным уравнением перколяционной модели усиления полимерных нанокомпозитов является следующее:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^a, \quad (4)$$

где  $a$  – перколяционный индекс.



Для нанокомпозитов ПММА/МУНТ при переходе через порог перколяции МУНТ индекс  $a$  изменяется от  $a=\beta=0,4$  до  $a=t=1,60$ , где  $\beta$  и  $t$  – стандартные перколяционные индексы [7]. Это изменение  $a$  означает переход наноматериалов ПММА/МУНТ от истинных нанокомпозитов, которые усиливаются межфазными областями, к микрокомпозитам, которые усиливаются наполнителем. Иначе говоря, переход  $\varphi_n$  через порог перколяции означает изменение типа наноматериалов [8].

Вторым важным аспектом является степень зависимости модуля упругости нанокомпозита  $E_n$  от номинального модуля упругости нанонаполнителя  $E_{nan}$  до и после порога перколяции нанонаполнителя. Так, при условии  $\varphi_n = \text{const} = 0,01$  и  $E_m = \text{const} = 2$  ГПа расчет согласно уравнению (1) или при  $\varphi_n \leq \varphi_c$  показал, что увеличение величины  $E_{nan}$  в два раза от 500 до 1000 ГПа приводит к росту  $E_n$  на 70 %, тогда как при  $\varphi_n > \varphi_c$ , согласно уравнению (2), такое же увеличение  $E_{nan}$  практически не изменяет модуль упругости нанокомпозита. Иначе говоря, при  $\varphi_n > \varphi_c$  номинальный модуль упругости нанонаполнителя практически не влияет на соответствующий показатель нанокомпозита.

Такое различие в поведении модуля упругости нанокомпозитов ниже и выше порога перколяции нанонаполнителя подтверждает переход механизма переноса напряжения от параллельного построения фаз к последовательному.

И в заключение отметим, что отклонение экспериментальных данных от теоретического расчета согласно уравнению (2) (рис. 1) может быть обусловлено неучетом изменения коэффициента Пуассона нанокомпозитов по сравнению с матричным полимером.

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что поведение модуля упругости нанокомпозитов с анизотропными нанонаполнителями ниже и выше порога перколяции этих нанонаполнителей описывается разными типами правила смесей – с параллельным построением фаз и однородной деформацией в них и с последовательным построением фаз и однородным напряжением в них, соответственно. Это приводит к резкому снижению модуля упругости нанокомпозитов у порога перколяции по мере роста содержания нанонаполнителя. У порога перколяции происходит изменение структуры нанонаполнителя (от локальной к непрерывной) и типа нанокомпозитов (от истинных нанокомпозитов к микрокомпозитам). Величина номинального модуля упругости нанонаполнителя имеет значение только до порога перколяции, т. е. для истинных нанокомпозитов.

### Библиография

1. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes // *Adv. Funct. Mater.* 2006. V. 16, N 12. P. 1608–1614.
2. Jan R., May P., Bell A.P., Habib A., Khan U., Coleman J.N. Enhancing the mechanical properties of BN nanosheet-polymer composites by uniaxial drawing // *Nanoscale*. 2014. V. 6, N 9. P. 4889–4895.
3. Celzard A., McRae E., Deleuze C., Dufort M., Furdin G., Mareche J.F. Critical concentration in percolating systems containing a high-aspect-ratio filler // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 53, N 10. P. 6209–6214.
4. Kozlov G.V., Kuvshinova S.A., Dolbin I.V., Koifman O.I. Comparative analysis of the reinforcement of polymers with 2D-nanofillers: organoclay and boron nitride // *Doklady Phys.* 2018. V. 63, N 3. P. 113–116.
5. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // *J. Mater. Sci.* 1990. V. 25, N 12. P. 4933–4942.
6. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. Description of the degree of reinforcement of polymer/carbon nanotube nanocomposites in the framework of percolation models // *Physics of the Solid State*. 2015. V. 57, N 5. P. 974–977.
7. Соколов И.М. Размерность и другие геометрические критические показатели в теории протекания // *Успехи физических наук*. 1986. Т. 150, № 2. С. 221–256.
8. Mikitaev A.K., Kozlov G.V. How to define a nanocomposites by the example of polymer/organoclay nanostructured composites // *Physics of the Solid State*. 2017. V. 59, N 7. P. 1446–1449.

**НОВЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ОТРАЖЕНИЯ И ПРЕЛОМЛЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН, ИЗЛУЧЕННЫХ ТОЧЕЧНЫМ ИСТОЧНИКОМ.  
II. СЛУЧАИ ПЛОСКИХ И ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ВОЛН**

**\*Дышеков А.А.<sup>1</sup>, Савинцев А.П.<sup>1</sup>, Барашев М.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет*

\*dyshekov@yandex.ru

*Получено решение двухмерной задачи отражения и преломления электромагнитной волны, излучаемой точечным источником, на плоской границе раздела вакуум-однородная диэлектрическая среда. Это решение включает в себя определение координат фиктивных источников отраженной и преломленной волн, а также амплитуд волн в обратном и прямом пространствах. Показано соответствие предложенного подхода в частном случае падения плоской волны с известными результатами для амплитуд отраженной и преломленной волн.*

*Полученные общие формулы позволяют рассматривать с единых позиций различные частные случаи расположения точечного источника излучения по отношению к поверхности раздела.*

**Ключевые слова:** точечный источник излучения, фундаментальное решение, граничные условия, формулы Френеля.

**A NEW APPROACH TO DESCRIPTION OF THE REFLECTION AND REFRACTION  
OF ELECTROMAGNETIC WAVES RADIATED BY A POINT SOURCE.  
II. CASES OF PLANE AND CYLINDRICAL WAVES**

**Dyshekov A.A.<sup>1</sup>, Savintsev A.P.<sup>1</sup>, Barashev M.N.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

<sup>2</sup>*Saint-Peterburg State University of architecture and civil engineering*

*A solution is obtained for a two-dimensional problem of reflection and refraction of an electromagnetic wave emitted by a point source on a flat interface between vacuum and a homogeneous dielectric medium. This solution includes determining the coordinates of the fictitious sources of the reflected and refracted waves, as well as the amplitudes of the waves in the backward and forward spaces. The correspondence of the proposed approach in the particular case of a plane wave incidence with the known results for the amplitudes of the reflected and refracted waves is shown.*

*The obtained general formulas make it possible to consider various particular cases of the location of a point source of radiation with respect to the interface from a unified standpoint.*

**Keywords:** point source of radiation, fundamental solution, boundary conditions, Fresnel formulas.

**Введение**

В [1] на основе нового формализма описания отражения и преломления электромагнитных волн, излученных точечным источником, на границе раздела вакуум-однородная среда получены соотношения, связывающие Фурье-образы амплитуд  $u_r(\mathbf{q})$  и  $u_d(\mathbf{q})$  отраженной и преломленной волн.

$$\begin{aligned} E_0 \exp(iq_1 a_0) \varepsilon \varepsilon(k_0, q_1) + \exp(iq_1 a_r) F_{b_r} [\varepsilon \varepsilon(k) u_r(q)] = \\ = \exp(iq_1 a_d) F_{b_d} [\varepsilon \varepsilon(q) u_r(q)]; \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} E_0 b_0 \exp(iq_1 a_0) \varepsilon \varepsilon(k_0, q_1) + b_r \exp(iq_1 a_r) F_{b_r} [\varepsilon \varepsilon(k) u_r(q)] = \\ = b_d \exp(iq_1 a_d) F_{b_d} [\varepsilon \varepsilon(q) u_r(q)]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь и далее приняты обозначения [1].

Как отмечалось в [1], решение системы (1), (2) относительно амплитуд  $u_r(\mathbf{q})$  и  $u_d(\mathbf{q})$  носит в значительной степени формальный характер, пока не определены связи координат фиктивных источников  $\mathbf{R}_r$ ,  $\mathbf{R}_d$  с координатами точечного излучателя  $\mathbf{R}_0$ . Вместе с тем развиваемый здесь формализм в предельном случае бесконечно удаленного источника должен соответствовать результатам классической теории для падающей плоской волны, приводящим к формулам Френеля.

Поэтому прежде чем решать систему (1), (2) в общем случае, рассмотрим предельный случай бесконечно удаленного источника, когда падающая волна вида

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = E_0 \varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \quad (3)$$

переходит в плоскую. Это позволит сравнить результат рассматриваемой здесь теории с классическим, а также определить координаты фиктивных источников.

#### Случай плоских волн. Определение координат фиктивных источников

Рассмотрим случай бесконечно удаленного источника падающей волны  $R_0 \rightarrow \infty$ . Тогда, согласно [2], асимптотика фундаментального решения (3) при  $k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0| \rightarrow \infty$  равна

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) &= E_0 \varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) = -\frac{i}{4} H_0^{(1)}(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|) E_0(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \\ &\approx -\frac{i}{4} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \exp\left(-\frac{i\pi}{4}\right) \frac{\exp(ik|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)}{\sqrt{k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|}} E_0(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \end{aligned} \quad (4)$$

Если  $R_0 \gg r$ , то справедливо разложение

$$k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0| \approx k \left( R_0 - \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{R}_0}{R_0} \right) = kR_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}.$$

Здесь введен волновой вектор падающей волны:

$$\mathbf{k} = -k \frac{\mathbf{R}_0}{R_0}, \quad (5)$$

причем выбор знака  $\mathbf{k}$  обусловлен тем, что вектор  $\mathbf{R}_0$  направлен из точки наблюдения к источнику.

В итоге поле излучения дельтаобразного источника, находящегося в точке  $\mathbf{R}_0$ , в пределе  $R_0 \rightarrow \infty$ , с точностью до не существенного постоянного множителя, приобретает вид плоской волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$ :

$$\mathbf{E}_0(\mathbf{r}) = E_0 \varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_0|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \rightarrow E_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})(\mathbf{t} \times \mathbf{n}). \quad (6)$$

Векторы  $\mathbf{R}_r$  и  $\mathbf{R}_d$  связаны с  $\mathbf{R}_0$  таким образом, чтобы при  $R_0 \rightarrow \infty$  выполняются пределы  $R_r \rightarrow \infty$  и  $R_d \rightarrow \infty$ ; так что в этом случае отраженная и преломленная волны должны переходить в плоские. В итоге аналогичный результат получается и для фиктивных источников в точках  $\mathbf{R}_r$  и  $\mathbf{R}_d$ :

$$\mathbf{E}_r(\mathbf{r}) = \varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_r|) * u_r(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \rightarrow \exp(i\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}) * u_r(\mathbf{t} \times \mathbf{n}), \quad (7)$$

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = \varepsilon(k_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_d|) * u_d(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \rightarrow \exp(i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}) * u_d(\mathbf{t} \times \mathbf{n}). \quad (8)$$

Здесь введены волновые вектора отраженной и преломленной волн:

$$\mathbf{k}_r = -k \frac{\mathbf{R}_r}{R_r}, \quad (9)$$

$$\mathbf{k}_d = -k_0 \frac{\mathbf{R}_d}{R_d}. \quad (10)$$

Граничные условия для Фурье-образов электрических и магнитных полей, аналогичные (1) и (2) имеют вид:

$$E_0 \delta(q_1 + k_t) + \delta(q_1 + k_{rt}) u_r(\mathbf{k}_r) = \delta(q_1 + k_{dt}) u_d(\mathbf{k}_d), \quad (11)$$

$$E_0 k_n \delta(q_1 + k_t) + k_{rn} \delta(q_1 + k_{rt}) u_r(\mathbf{k}_r) = k_{dn} \delta(q_1 + k_{dt}) u_d(\mathbf{k}_d), \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} k_t &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{t}; & k_{rt} &= \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{t}; & k_{dt} &= \mathbf{k}_d \cdot \mathbf{t}; \\ k_n &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{n}; & k_{rn} &= \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{n}; & k_{dn} &= \mathbf{k}_d \cdot \mathbf{n} \end{aligned}$$

– тангенциальные и нормальные компоненты волновых векторов.

Наличие в системе (11), (12) дельта-функций приводит к необходимости равенства тангенциальных компонент:

$$k_t = k_{rt} = k_{dt}. \quad (13)$$

Кроме того, выполняется условие зеркального отражения:

$$k_m^2 = k_r^2 - k_t^2 = k^2 - k_t^2 = k_n^2, \quad k_{rn} = -k_n. \quad (14)$$

В итоге система (11), (12) приобретает вид:

$$E_0 + u_r(\mathbf{k}_r) = u_d(\mathbf{k}_d), \quad (15)$$

$$E_0 k_n - k_n u_r(\mathbf{k}_r) = k_{dn} u_d(\mathbf{k}_d). \quad (16)$$

Решение системы (15), (16) приводит к классическим формулам Френеля для Фурье-образов амплитуд отраженной и преломленной волн:

$$u_r(\mathbf{k}_r) = \frac{E_0(k_n - k_{dn})}{k_n + k_{dn}} = \frac{\sin \theta - \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}} E_0 = A_r E_0, \quad (17)$$

$$u_d(\mathbf{k}_d) = \frac{2E_0 k_n}{k_n + k_{dn}} = \frac{2 \sin \theta}{\sin \theta + \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}} E_0 = A_d E_0. \quad (18)$$

где  $A_r$  и  $A_d$  – амплитудные коэффициенты отражения и преломления,  $\theta$  – угол скольжения падающей плоской волны с волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Согласно (17), (18), амплитуды отраженной и преломленной волн в обратном пространстве оказываются постоянными и определяются только нормальными компонентами волновых векторов. Соответственно, амплитуды отраженной и преломленной волн в прямом пространстве имеют дельтаобразный вид:

$$u_r(\mathbf{r}) = F_r^{-1}[u_r(\mathbf{k}_r)]\mathbf{l}(\mathbf{q}) = \frac{E_0(k_n - k_{dn})}{k_n + k_{dn}} \delta(\mathbf{r}), \quad (19)$$

$$u_d(\mathbf{r}) = F_r^{-1}[u_d(\mathbf{k}_r)]\mathbf{l}(\mathbf{q}) = \frac{2E_0 k_n}{k_n + k_{dn}} \delta(\mathbf{r}). \quad (20)$$

Это приводит к классическим формулам для амплитуд отраженной и преломленной плоских волн:

$$\mathbf{E}_r(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}) * u_r(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) = \frac{E_0(k_n - k_{dn})}{k_n + k_{dn}} \exp(i\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r})(\mathbf{t} \times \mathbf{n}), \quad (21)$$

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r}) * u_d(\mathbf{x})(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) = \frac{2E_0 k_n}{k_n + k_{dn}} \exp(i\mathbf{k}_d \cdot \mathbf{r})(\mathbf{t} \times \mathbf{n}). \quad (22)$$

Таким образом, для предельного случая плоских волн результат представленного здесь подхода совпадает с обычным решением.

Потребуем, чтобы тангенциальные компоненты векторов  $\mathbf{R}_0$ ,  $\mathbf{R}_r$  и  $\mathbf{R}_d$  также были равны:

$$a_0 = a_r = a_d. \quad (23)$$

Тогда из условия

$$\frac{ka_0}{R_0} = \frac{ka_r}{R_r} = \frac{k_0 a_d}{R_d}$$

следуют соотношения между длинами векторов  $R_0$ ,  $R_r$ ,  $R_d$ :

$$R_0 = R_r, \quad R_d = \frac{k_0 R_0}{k} = \sqrt{1 + \chi} R_0, \quad (24)$$

и нормальные компоненты векторов  $\mathbf{R}_0$ ,  $\mathbf{R}_r$  и  $\mathbf{R}_d$  имеют вид:

$$b_r = -b_0, \quad (25)$$

$$b_d = \sqrt{R_0^2 \chi + b_0^2} = R_0 \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}. \quad (26)$$

### Точечный источник. Амплитуды отраженной и преломленной волн

Найдем решение системы (1), (2) относительно Фурье-образов отраженной и преломленной волн на границе раздела:

$$F_{b_r} [\varepsilon(k, q) u_r(\mathbf{q})] = \frac{b_0 - b_d}{b_0 + b_d} E_0 \varepsilon(k, b_0, q_1) = A_r E_0 \varepsilon(k, b_0, q_1), \quad (27)$$

$$F_{b_d} [\varepsilon(k_0, q) u_d(\mathbf{q})] = \frac{2b_0}{(b_0 + b_d)} E_0 \varepsilon(k, b_0, q_1) = A_d E_0 \varepsilon(k, b_0, q_1). \quad (28)$$

Для определения  $u_r(\mathbf{q})$  применим к (27) обратное преобразование Фурье по  $b_r$ :

$$\varepsilon(k, q) u_r(\mathbf{q}) = A_r E_0 F_{q_2}^{-1} [\varepsilon(k, b_0, q_1)](b_r) = A_r E_0 \varepsilon(k, q). \quad (29)$$

Отсюда

$$u_r(\mathbf{q}) = A_r E_0. \quad (30)$$

В (29) мы воспользовались тем, что, согласно [1], Фурье-образ фундаментального решения на границе раздела зависит от модуля нормальной компоненты падающей волны:

$$\varepsilon(k, b_0, q_1) = 2\pi^2 \frac{\sin(|b_0| \sqrt{k^2 - q_1^2})}{\sqrt{k^2 - q_1^2}}.$$

Отсюда с учетом (25) получим равенство:

$$\varepsilon(k, b_0, q_1) = \varepsilon(k, b_r, q_1). \quad (31)$$

Применяя к (30) обратное преобразование Фурье, получим:

$$u_r(\mathbf{r}) = F_r^{-1} [u_r(\mathbf{q})] = A_r E_0 \delta(\mathbf{r}). \quad (32)$$

Определение  $u_d(\mathbf{q})$  из (28) требует применения обратного преобразования Фурье по  $b_d$ :

$$\frac{\varepsilon(k_0, q) u_d(\mathbf{q})}{A_d E_0} = F_{q_2}^{-1} [\varepsilon(k, b_0, q_1)](b_d) = \frac{1}{2\pi} \int \exp(-iq_2 b_d) \frac{2\pi^2 \sin(|b_0| \sqrt{k^2 - q_1^2})}{\sqrt{k^2 - q_1^2}} db_d. \quad (33)$$

Интеграл в (33) не может быть вычислен точно, поскольку  $b_d \neq b_0$  и условие, аналогичное (31), в данном случае не может быть использовано. Однако можно получить приближенное выражение интеграла в важном частном случае малой поляризуемости среды  $|\chi| \ll 1$  (например, для рентгеновской оптики).

Разложим  $b_d$  по малой величине  $\chi$ . Согласно (26) имеем:

$$b_d \approx b_0 \left( 1 + \frac{\chi}{2 \sin \theta} \right) = b_0 m, \quad (34)$$

где введен фактор преломления  $m$ . Тогда формула (33) может быть приближенно представлена в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon(k_0, q)u_d(\mathbf{q})}{A_d E_0} &\approx \frac{1}{2\pi m} \int \exp(-iq_2 b_d) \frac{2\pi^2 \sin\left(b_d \frac{\sqrt{k^2 - q_1^2}}{m}\right)}{\sqrt{k^2 - q_1^2}} db_d = \\ &= \frac{1}{m} F_{q_2}^{-1}[F_{b_d}[\varepsilon(\frac{k}{m}, b_d, \frac{q_1}{m})(q_2)](b_d)] = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{\frac{k^2 - q_1^2}{m^2} - q_2^2} = \frac{m}{k^2 - q_1^2 - m^2 q_2^2}. \end{aligned} \quad (35)$$

С учетом вида Фурье-образа преломленной волны [1]

$$F_q[\varepsilon(k_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_d)| * u_d(\mathbf{r})] = \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_d) \varepsilon(k_0, q) u_d(\mathbf{q}) = \frac{\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_d) u_d(\mathbf{q})}{k_0^2 - q^2}$$

и (34) получаем из (35) приближенную формулу для  $u_d(\mathbf{q})$ :

$$\begin{aligned} \frac{u_d(\mathbf{q})}{A_d E_0} &= \frac{m(k_0^2 - q_1^2 - q_2^2)}{k^2 - q_1^2 - m^2 q_2^2} = \\ &= 1 + \left( \frac{1}{2 \sin^2 \theta} + \frac{k^2 + \frac{q_2^2}{\sin^2 \theta}}{k^2 - q_1^2 - q_2^2} \right) \chi = m + \frac{k^2 + \frac{q_2^2}{\sin^2 \theta}}{k^2 - q_1^2 - q_2^2} \chi = m + g(\mathbf{q}) \chi. \end{aligned} \quad (36)$$

Из (36) следует, что, в отличие от  $u_r(\mathbf{q})$ , амплитуда преломленной волны  $u_d(\mathbf{q})$  оказывается не постоянной. Это означает, что связь преломленной волны с амплитудой [1]

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = (\mathbf{t} \times \mathbf{n}) \varepsilon(k_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_d)| * u_d(\mathbf{r})$$

оказывается нелокальной. Причина такой ситуации, очевидно, заключается в том, что волновые числа вакуума  $k$  и среды  $k_0$  не совпадают.

Для определения  $u_d(\mathbf{r})$  в прямом пространстве необходимо применить обратное преобразование Фурье к уравнению (36):

$$\begin{aligned} \frac{u_d(r)}{A_d E_0} &= \frac{F_r^{-1}[u_d(q)]}{A_d E_0} = m \delta(\mathbf{r}) \varepsilon(kr) \chi + \frac{1}{\sin^2 \theta} F_r^{-1} \left[ \frac{q_2^2}{k^2 - q_1^2 - q_2^2} \right] \chi = \\ &= m \delta(\mathbf{r}) \varepsilon(kr) \chi - \frac{1}{\sin^2 \theta} \cdot \frac{ry^2 \varepsilon(kr) + (x^2 - y^2) \varepsilon'(kr)}{r^3} \chi. \\ &m \delta(\mathbf{r}) \varepsilon(kr) \chi - \frac{1}{\sin^2 \theta} \left( \frac{y^2}{r^2} \varepsilon(kr) + \frac{(x^2 - y^2)}{r^3 k} \varepsilon'(kr) \right) \chi. \end{aligned} \quad (37)$$

Здесь

$$\varepsilon'(kr) = \frac{d\varepsilon(kr)}{d(kr)} = -\frac{i}{4} H_1^{(1)}(kr)$$

– функция Ханкеля первого порядка. При выводе (37) мы воспользовались свойством преобразования Фурье производной.

Проведем оценку вкладов различных членов в формуле (37). Прежде всего, из (37) следует, что нелокальность  $u_d(\mathbf{r})$  имеет место в пространственных масштабах порядка длины волны  $\lambda$ , поскольку для  $\varepsilon(kr)$  и  $\varepsilon'(kr)$  при  $kr \gg 1$  имеют место оценки

$$\varepsilon(kr) \sim \varepsilon'(kr) \sim \frac{1}{\sqrt{kr}} \sim \sqrt{\frac{\lambda}{r}} \ll 1.$$

Далее, имеем следующую оценку

$$\frac{y^2}{r^2} \varepsilon(kr) + \frac{(x^2 - y^2)}{r^3 k} \varepsilon'(kr) \sim (1 + \frac{\lambda}{r}) \sqrt{\frac{\lambda}{r}} \sim \sqrt{\frac{\lambda}{r}} \ll 1.$$

Таким образом, при обычных условиях наблюдения поля вдали от поверхности раздела  $\frac{\lambda}{r} \ll 1$  нелокальными членами в (37), а значит, величиной  $g(\mathbf{q})$  в (36) можно пренебречь.

Для Фурье-образов отраженной и преломленной волн в итоге получаем следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_r(\mathbf{q}) &= \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_r) \varepsilon(k, q) u_r(\mathbf{q})(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) = \\ &= \frac{\sin \theta - \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}} E_0 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_r) \varepsilon(k, q)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}), \end{aligned} \quad (38)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_d(\mathbf{q}) &= \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_d) \varepsilon(k_0, q) u_d(\mathbf{q})(\mathbf{t} \times \mathbf{n}) = \\ &= \frac{2 \sin \theta}{\sin \theta + \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}} m E_0 \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_d) \varepsilon(k_0, q)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}). \end{aligned} \quad (39)$$

Соответствующие соотношения в прямом пространстве имеют вид:

$$\mathbf{E}_r(\mathbf{r}) = \frac{\sin \theta - \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}}{\sin \theta + \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}} E_0 \varepsilon(k|\mathbf{r} - \mathbf{R}_r|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}), \quad (40)$$

$$\mathbf{E}_d(\mathbf{r}) = \frac{2 \sin \theta}{\sin \theta + \sqrt{\chi + \sin^2 \theta}} \left( 1 + \frac{\chi}{2 \sin^2 \theta} \right) E_0 \varepsilon(k_0|\mathbf{r} - \mathbf{R}_d|)(\mathbf{t} \times \mathbf{n}). \quad (41)$$

Формулы (38)–(41) дают общее решение задачи отражения и преломления электромагнитной волны, излучаемой точечным источником, на плоской границе раздела вакуум-однородная среда. При этом для отраженной волны (38) и (40) дают точное решение, а для преломленной волны формулы (39) и (41) справедливы для малой поляризуемости  $|\chi| \ll 1$  вдали от поверхности раздела.

По структуре формулы (38)–(41) аналогичны классическим формулам Френеля для амплитудных коэффициентов преломления и отражения для плоских монохроматических волн и переходят в них в частном случае предельного удаления источника излучения.

### Заключение

Получено решение поставленной в [1] двумерной задачи отражения и преломления электромагнитной волны, излучаемой точечным источником, на плоской границе раздела вакуум-однородная диэлектрическая среда. Это решение включает в себя определение координат фиктивных источников отраженной и преломленной волн, а также амплитуд волн в обратном и прямом пространствах.

Справедливость предложенного в [1] подхода подтверждается в частном случае падения плоской волны, который приводит к классическим формулам Френеля и дает возможность связать координаты фиктивных источников с координатами источника излучения.

Полученные общие формулы позволяют рассматривать с единых позиций различные частные случаи, в зависимости от удаления источника излучения от поверхности. Это может быть случай цилиндрической волны, соответствующий асимптотическому представлению фундаментального решения (функции Ханкеля), или же случай плоской волны, когда источник излучения находится в бесконечности.

Кроме того, в рамках развитого подхода оказывается возможным анализировать случаи отражения и преломления в случае предельно малых углов падения, которые в случае плоских волн для рентгеновской оптики приводят к полному внешнему отражению. Важным моментом является также то, что развитый формализм позволяет рассмотреть предельную задачу, когда точечный источник излучения находится на границе раздела сред. Эти вопросы являются предметом дальнейших исследований.

Отметим, что представленный подход для плоской задачи без существенных изменений может быть распространен на трехмерный случай.

### Библиография

1. Дышеков А.А., Савинцев А.П., Барашев М.Н. Новый подход к описанию отражения и преломления электромагнитных волн, излученных точечным источником. I. Основные уравнения и граничные условия // Известия КБГУ. 2022. Т. 12, № 2. С. 5–15.
2. Владимиров В.С. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1981. 512 с.

## ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

**\*Жирикова З.М., Алоев В.З.**

*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова*

\*zaira.dumaeva@mail.ru

*Исследована структура и механические свойства ориентированных полимеризационно наполненных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена. Показано, что введение дисперсных наполнителей в ориентированных композитах приводит к увеличению степени молекулярной ориентации полимерной матрицы в композитах по сравнению с матричным полимером, связанное с концентрацией напряжения вокруг частиц наполнителя. Установлено, что концентрация напряжения у частиц наполнителя приводит к существенному увеличению доли держащих нагрузку цепей и сосредоточению их на межфазных границах полимер-наполнитель. Обнаружено, что при определенных предельных напряжениях в процессе твердофазной экструзии происходит разрушение межфазных границ, что способствует существенному снижению модуля упругости экструдатов при высоких степенях вытяжки.*

**Ключевые слова:** сверхвысокомолекулярный полиэтилен, композит, твердофазная экструзия, микрофибрилла, аморфная фаза, степень вытяжки, модуль упругости, межфазная граница, аморфная прослойка.

## EFFECT OF DISPERSED FILLERS ON STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

**Zhirikova Z.M., Alov V.Z.**

*Kabardino-Balkarian State Agricultural University*

*The structure and mechanical properties of oriented polymerizationally filled composites based on ultra-high molecular weight polyethylene have been investigated. It has been shown that the introduction of dispersed fillers in oriented composites leads to an increase in the degree of molecular orientation of the polymer matrix in composites compared to the matrix polymer associated with the stress concentration around the filler particles. It has been found that the stress concentration of the filler particles leads to a significant increase in the proportion of load-bearing chains and their concentration at the polymer-filler interfacial boundaries. It has been found that at certain limit stresses in the solid-phase extrusion process, interfacial boundaries are broken, which contributes to a significant decrease in the modulus of elasticity of extrudates at high draw rates.*

**Keywords:** ultra-high molecular weight polyethylene, composite, solid-phase extrusion, microfibrilla, amorphous phase, stretch ratio, elastic modulus, interfacial boundary, amorphous interlayer.

В настоящее время хорошо известно [1], что процессы ориентации, протекающие при твердофазной экструзии сверхвысокомолекулярного полиэтилена сопровождаются переходом от исходной изотропной структуры к ярко выраженной анизотропной фибриллярной структуре. Главным структурным элементом этой структуры является микрофибрилла, состоящая из практически полностью ориентированных блоков (кристаллитов), разделенных аморфными прослойками [2].

Кристаллиты связаны между собой некоторым количеством проходных цепей, переходящих из одного кристалла в другой. Большинство цепей, выходя из кристалла, изгибается и вновь возвращается в тот же кристалл, образуя складки. Если принять, что такая модель адекватно описывает структуру ориентированных систем, то естественно предположить, что в этом случае механические свойства в продольном направлении будут определяться в основном количеством и свойствами проходных цепей в аморфных прослойках. Цепи в таких прослойках перегружены по сравнению с цепями в кристаллитах, так как их количество меньше в поперечном сечении, чем в кристаллитах. Кроме того, они имеют разную длину и ориентацию, и поэтому напряжение на них распределяется неравномерно: больше всего перегружены проходные цепи, имеющие



наименьшую длину, равную ширине аморфной прослойки. Такие цепи являются держащими нагрузку, т. е. ответственными за аксиальную прочность микрофибриллы. Число воспринимающих нагрузку цепей согласно Петерлину [3] составляет не более 5 % от общего числа цепей, проходящих через сечение кристаллита, перпендикулярное оси «с», что является причиной низкой по сравнению с теоретическими значениями прочности полимеров. Держащие нагрузку цепи практически полностью выпрямлены и ориентированы вдоль оси вытяжки материала [2]. Доля  $b$  держащих цепей определяет величину модуля упругости  $E$  ориентированных полимеров [4]. В свою очередь, величина  $b$  обычно определяется в рамках композитных моделей, подобных модели Такаянаги [4]. Изменение этого параметра в процессе ориентации достаточно хорошо изучено для полимеров [2, 4], но такие данные практически отсутствуют для полимерных композитов. В рамках этой модели также представляет интерес выяснение и других аспектов влияния наполнителя на структуру и свойства ориентированных полимерных композитов. В настоящей работе это будет выполнено сравнительным анализом структуры и свойств сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и полимеризационно наполненных композитов на его основе, полученных твердофазной экструзией.

### Экспериментальная часть

Исследовали сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой  $\sim 1,5 \times 10^6$  и полимеризационно наполненные композиты СВМПЭ – Al и СВМПЭ – боксит. Размер частиц наполнителя составлял  $\sim 10$  мкм. Содержание соответственно 70 и 45 %.

Образцы для испытаний получали методом твердофазной экструзии по той же схеме, что и в работе [5], при температуре 403 (СВМПЭ) и 393 К (композиты на основе СВМПЭ). Экструзионную степень вытяжки  $\lambda$  изменяли за счет использования фильер различного диаметра и рассчитывали по формуле:

$$\lambda = d_3^2/d_\phi^2,$$

где  $d_3$ ,  $d_\phi$  – соответственно диаметры заготовки и калибрующего пояса фильеры.

Термическую усадку измеряли для СВМПЭ и композитов на его основе на образцах цилиндрической формы диаметром 5–12 мм и длиной  $\sim 15$  мм после нагревания их в глицерине с выдержкой при каждой температуре испытаний в течение 15 мин. Величину усадки  $\psi$  рассчитывали по формуле:

$$\psi = (d_2^2 - d_1^2)/d_2^2,$$

где  $d_1$  и  $d_2$  – соответственно диаметр экструдата до и после выдержки при заданной температуре. По данным измерения  $\psi$  рассчитывали степень вытяжки  $\lambda_{\text{мол}}$  и для композитов скорректированную на наличие наполнителя величину  $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$  согласно методике [6, 7].

Рентгеноструктурные исследования выполнены на аппарате ДРОН-3 по методу Брэгга-Брентано в интервале углов  $2\theta = 10\text{--}28^\circ$ . Использовали  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение, фильтрованное Ni фильтром. Рентгеноструктурную степень кристалличности  $K$  определяли по отношению площадей, занимаемых пиками и аморфным гало на кривой рентгеновского рассеяния с последующим уточнением по методике [8]. Для коррекции положений рентгеновских линий съемки проводили с применением эталона из порошка никеля. Исследовали монолитные и измельченные (для устранения влияния текстуры деформации) экструдаты.

Механические испытания экструдатов всех исследованных полимерных композитов выполнены по методу трехточечного изгиба на образцах цилиндрической формы диаметром 4,5 мм и рабочей длиной 30 мм. Испытания выполняли при температуре 293 К и максимальной скорости деформации  $2,5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  (скорость ползуна машины 5 мм/мин). Модуль упругости  $E$  определен по наклону начального участка диаграммы напряжение-деформация ( $\sigma$ - $\epsilon$ ) при деформациях  $\leq 1,5$  %.

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены зависимости модуля упругости  $E$  от степени вытяжки  $\lambda$  для СВМПЭ и композитов на его основе. Кроме того, на этом рисунке приведены данные  $E(\lambda)$  для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), полученные в работе [9]. Как можно видеть, зависимости  $E(\lambda)$  для СВМПЭ и ПЭВП хорошо согласуются. Однако наблюдается существенное различие указанных зависимостей как количественное, так и качественное, для полиэтиленов, с одной стороны, и композитов с другой. В работах [1, 6, 10] было показано, что это различие обусловлено разными величинами молекулярной степени вытяжки  $\lambda_{\text{мол}}$  ( $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$ ), полученными для этих материалов, а уменьшение  $E$  при  $\lambda > 5$  обусловлено разрушением межфазных границ полимерная матрица-наполнитель в процессе экструзии. Зависимость теоретических значений  $E^T$  от  $\lambda_{\text{мол}}$  ( $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$ ) выражается следующим эмпирическим соотношением [6]:

$$E^T = 2,04(\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}} - 2), \quad (1)$$

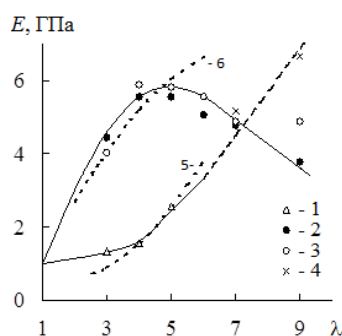


Рис. 1. Экспериментальные зависимости модуля упругости  $E$  от экструзионной степени вытяжки  $\lambda$  для СВМПЭ (1), СВМПЭ-Al (2), СВМПЭ-боксит (3) и ПЭВП (4). Пунктирные линии – зависимости  $E(\lambda)$ , рассчитанные по уравнению (1), для СВМПЭ (5) и композитов (6)

На рис. 1 пунктирными линиями показаны теоретические зависимости  $E^T(\lambda)$ , рассчитанные согласно уравнению (1), и видно, что они хорошо описывают экспериментальные данные для СВМПЭ и композитов до  $\lambda < 5$ . Таким образом, если межфазные границы в композитах не подвергаются разрушению, то качественно зависимость  $E(\lambda)$  для них не отличается от аналогичной зависимости для СВМПЭ и обе зависимости описываются уравнением (1).

На рис. 2 показаны зависимости  $\lambda_{\text{мол}}$  и  $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$  от  $\lambda$  для СВМПЭ и композитов СВМПЭ-Al, СВМПЭ-боксит, соответственно. Как следует из данных рис. 2, наблюдается практически линейный рост степени молекулярной ориентации по мере увеличения степени вытяжки  $\lambda$ , однако, рост  $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$  происходит в два раза быстрее, чем  $\lambda_{\text{мол}}$ . Соотношение между этими характеристиками молекулярной ориентации имеет вид [6]:

$$\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}} = \frac{\lambda_{\text{мол}}}{(1 - \varphi_n)}, \quad (2)$$

где  $\varphi_n$  – объемная степень наполнения.

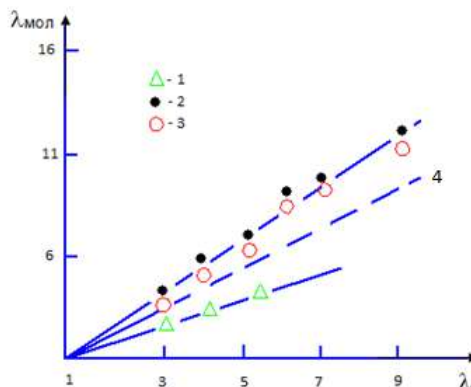


Рис. 2. Зависимости молекулярной степени ориентации  $\lambda_{\text{мол}}$  (1, 4) и  $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$  (2, 3) от экструзионной степени вытяжки  $\lambda$  для СВМПЭ (1), СВМПЭ-Al (2, 4) и СВМПЭ-боксит (3, 4)

На рис. 2 штриховой линией показана зависимость  $\lambda_{\text{мол}}(\lambda)$  для композитов, где степень молекулярной ориентации определена так же как и для СВМПЭ (без каких либо коррекций) [6]. Можно видеть, что молекулярная ориентация, характеризуемая параметрами  $\lambda_{\text{мол}}$ , выше для композитов чем для СВМПЭ (примерно в 1,5 раза). Таким образом, зависимости  $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}(\lambda)$  для СВМПЭ и композитов на его основе, приведенные на рис. 2 показывают, что первым эффектом введения наполнителя в ориентированных композитах является увеличение степени ориентации полимерной матрицы в композитах по сравнению с матричным полимером. Можно предположить, что причиной этого эффекта служит концентрация напряжения вокруг частиц наполнителя.

Долю держащих нагрузку цепей  $b$  можно рассчитать следующим образом [2]:

$$b = \frac{E(1-K)}{E_k - KE} - \frac{E_a}{E_k}, \quad (3)$$

где  $E$ ,  $E_k$  и  $E_a$  – модули упругости ориентированного материала, кристаллита вдоль оси микрофибриллы и аморфной фазы, соответственно,  $K$  – степень кристалличности.

Величины  $E_k$  и  $E_a$  были приняты постоянными и равными 252 ГПа [4] и 0,55 ГПа [2], соответственно. На рис. 3 показаны зависимости  $b(\lambda)$  для СВМПЭ и композитов СВМПЭ-Al, СВМПЭ-боксит. Как можно видеть, наблюдаются принципиальные различия зависимостей  $b(\lambda)$  для СВМПЭ и композитов. Для СВМПЭ величина  $b$  равна нулю при  $\lambda = 3$  и 4 и очень мала при  $\lambda = 5$ . Для композитов величина  $b$  значительно (примерно на порядок) больше, и зависимость  $b(\lambda)$  имеет экстремальный характер. Это означает, что введение наполнителя приводит к изменению механизма увеличения модуля упругости в процессе ориентации. Для СВМПЭ увеличение  $E$  практически полностью определяется ростом жесткости аморфной фазы, тогда как для композитов изменение  $E$  обусловлено соответствующими вариациями содержания держащих нагрузку цепей [2].

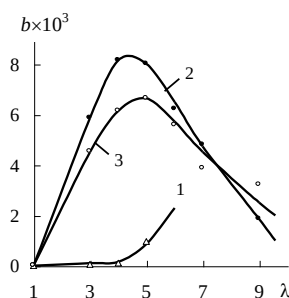


Рис. 3. Зависимости доли  $b$  держащих нагрузку цепей от экструзионной степени вытяжки  $\lambda$  для СВМПЭ (1), СВМПЭ-Al (2) и СВМПЭ-боксит (3)

Учесть влияние разрушения межфазных областей в композитах на их структуру и свойства можно следующим образом. В работе [11] получено соотношение, позволяющее оценить долю полостей  $C_v$  в композитных материалах:

$$E/E^T = (1 - 2C_v). \quad (4)$$

Для тех случаев, когда величины  $E$  и  $E^T$  совпадают (см. рис. 1), величина  $C_v = 0$ , т. е. полости не образуются. Увеличение  $C_v$  снижает поперечное сечение образца и, следовательно, величину  $b$ . Оценить долю разрушенного вследствие образования полостей поперечного сечения образца  $C_s$  можно как  $C_v^{2/3}$ , учитывая, что  $C_v$  – объемная характеристика. Тогда относительная площадь неразрушенного поперечного сечения  $S$  оценивается так:

$$S = 1 - C_s = 1 - C_v^{2/3}. \quad (5)$$

На рис. 4 приведена зависимость  $b(S)$  для композитов СВМПЭ-Al и СВМПЭ-боксит в случае  $\lambda \geq 5$ . Как и следовало ожидать, снижение  $S$  (или увеличение  $C_v$ ) уменьшает долю держащих нагрузку цепей и, следовательно, модуль упругости ориентированных композитов. Однако зависимость  $b(S)$  не проходит через начало координат и  $b = 0$  при некотором конечном значении  $S$ , примерно равном 0,22. Это означает, что в областях поперечного сечения образца, содержащих частицы наполнителя, локальная концентрация держащих нагрузку цепей выше, чем в областях, где наполнитель отсутствует. Такой вывод обусловлен хорошо установленным фактом первоочередного разрушения (нарушения целостности) композитов именно на межфазных границах полимерная матрица–наполнитель [10, 12]. Следовательно, еще одним эффектом наполнителя в ориентированных полимерных композитах является повышение концентрации держащих нагрузку цепей на межфазных границах полимерная матрица–наполнитель. При увеличении экструзионной степени вытяжки  $\lambda$  напряжение в объеме экструдированного материала растет [13] и при некотором предельном напряжении происходит разрушение межфазных границ, что определяет снижение  $b$  (см. рис. 3) и уменьшение модуля упругости (см. рис. 1) композитов.

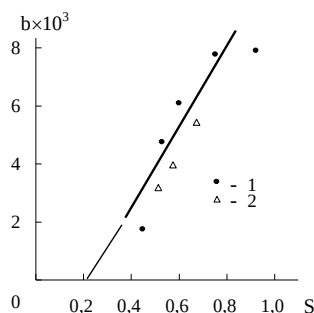


Рис. 4. Зависимость доли  $b$  держащих нагрузку цепей от относительной площади неразрушенного поперечного сечения образца  $S$  для СВМПЭ – Al (1) и СВМПЭ-боксит (2) при  $\lambda \geq 5$

Таким образом, введение наполнителей в ориентируемый СВМПЭ даёт ряд эффектов, из которых наиболее важными являются следующие. Во-первых, введение наполнителя приводит к изменению механизма увеличения жесткости экструдатов, что определяет существенное повышение модуля упругости композитов по сравнению с СВМПЭ в интервале  $\lambda = 1 \leq 5$ . Во-вторых, концентрация напряжения у частиц наполнителя приводит к существенному увеличению доли держащих нагрузку цепей и сосредоточению их на межфазных границах полимер–наполнитель. И в-третьих, при определенных предельных напряжениях в процессе твердофазной экструзии происходит разрушение указанных межфазных границ, что определяет существенное снижение модуля упругости экструдатов в интервале  $\lambda > 5$ .

#### **Библиография**

1. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Слободина В.Т., Прут Э.В. Изменение структуры сверхвысокомолекулярного полиэтилена при твердофазной экструзии // Высокомолекулярные соединения Б. 1996. Т. 38, № 6. С. 1056–1060.
2. Крисюк Б.Э., Попов А.А., Де Кандиа Ф., Витториа В., Руссо Р. Механические свойства и молекулярная подвижность в ориентированных полиолефинах // Высокомолекулярные соединения А. 1986. Т. 28, № 12. С. 2558–2563.
3. Петерлин А. Сверхвысокомолекулярные полимеры / под ред. Чиффери А., Уорда И. Л.: Химия, 1983. 272 с.
4. Капаччио Дж., Гибсон А.Г., Уорд И.М. Вытяжка и гидростатическая экструзия сверхвысокомолекулярных полимеров // В кн.: Сверхвысокомолекулярные полимеры / ред. Чиффери А., Уорд И. Л.: Химия, 1983. С. 12–62.
5. Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.Н., Новокшенова Л.А., Слободина В.Г., Кудинова О.И., Рудаков В.М., Тарасова Г.М. Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4, № 1. С. 91–95.
6. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Слободина В.Г., Прут Э.В., Гринев В.Г. Термоусадка экструдатов сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полимеризационно наполненных композиций на его основе // Высокомолекулярные соединения Б. 1995. Т. 37, № 6. С. 1089–1092.
7. Watts M.P.C., Zachriades A.E., Porter R.S. Shrinkage as a measure of the deformation efficiency of ultra-oriented high density polyethylene // J. Mater. Sci. 1980. V. 15, N 2. P. 426–430.
8. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 242 с.
9. Корчагин А.Г., Мартынов М.А., Цыганков С.А. Структура полиэтилена высокой плотности, полученного методом гидроэкструзии в твердом состоянии // Высокомолекулярные соединения А. 1984. Т. 26, № 12. С. 2529–2533.
10. Beloshenko V.A., Kozlov G.V., Varyulhin V.N., Slobodina V.G. Properties of ultra-high-molecular polyethylene and related polymerization- filled composites produced by solid-state extrusion // Acta Polymerica. 1997. V. 48, N 5–6. P. 181–192.
11. Sumita M., Ookuma T., Miyasaka K., Ishikawa K. Effect of ultra fine particles on the elastic properties of oriented polypropylene composites // J. Mater. Sci. 1982. V. 17, N 11. P. 2869–2877.
12. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Заика Т.П., Гринев В.Г. Влияние адгезионной прочности в системе полимер–наполнитель на модуль упругости экструдированных компонентов // Пластические массы. 1995. № 6. С. 29–30.
13. Ashok B.K., Moosbigner J.C., Campbell G.A. Experimental and theoretical analysis of the right angle extrusion of polyethylene at room temperature // J. Polymer. Sci.: Part B: Polymer Phys. 1995. V. 33, N 1. P. 15–23.

## МЕЖСОЕДИНЕНИЯ С ПОНИЖЕННОЙ ИНТЕНСИВНОСТЬЮ К ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ ДЛЯ МНОГОКРИСТАЛЬНЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СТРУКТУР

**\*Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*natasha07\_2002@mail.ru

*В работе исследуются хромо-медно-хромовые межсоединения. Полученные результаты демонстрируют возможность формирования контактов и межсоединений со сниженным сопротивлением. Разработанная технология позволяет формировать системы многослойной металлизации с заданными электрофизическими характеристиками, обеспечивая стабильность и воспроизводимость параметров.*

**Ключевые слова:** электромиграция, сопротивление, металлизация, силициды тугоплавких металлов, преципитаты, термообработка, диффузия.

## INTERCONNECTIONS WITH REDUCED INTENSITY TO ELECTROMIGRATION FOR MULTICRYSTALLINE INTEGRAL STRUCTURES

**Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*Chromium-copper-chromium interconnects are investigated in this work. The results obtained demonstrate the possibility of forming contacts and interconnects with reduced resistance. The developed technology makes it possible to form multilayer metallization systems with specified electrophysical characteristics, ensuring stability and reproducibility of parameters.*

**Keywords:** electromigration, resistance, metallization, silicides of refractory metals, precipitates, heat treatment, diffusion.

### Введение

По мере совершенствования технологии интегральных схем увеличивается плотность расположения компонентов на них. Это ведет к уменьшению размеров компонентов и соответственно к уменьшению толщины и ширины полосок металлизации, к увеличению количества отрезков металлизации. С переходом к сверхбольшим интегральным схемам (СБИС) ужесточаются требования, предъявляемые к параметрам металлизации, определяющим ее надежность, таким, как контактное сопротивление, качество покрытия ступеньки, число и размеры пустот, обусловленных напряжениями, и устойчивость к электромиграции [1–5].

### Результаты и обсуждение

Как правило, для металлизации используется сплав алюминия с кремнием, добавки которого предотвращают пробой мелких переходов. Однако в процессе охлаждения растворенный в алюминии кремний может выпадать из твердого раствора с алюминием. При этом могут образовываться преципитаты кремния на узлах зародышеобразования, таких как существовавшие ранее частицы кремния, границы зерен в пленке алюминия либо ступеньки в диэлектрике, а также может происходить эпитаксиальное осаждение на открывшихся участках подложки.

С уменьшением размера контактного отверстия доля площади, занимаемой образующимся эпитаксиальным слоем, становится значительной, в результате чего резко возрастает контактное сопротивление, как это показано на *рис. 1а, б* для  $n^+$  и  $p^+$ -эпитаксиальных слоев, соответственно, на металлизации Al-Si (1 %) после отжига при 450 °С. При этом контакт перестает быть омическим, что приводит к зависимости параметров прибора от напряжения источника питания.

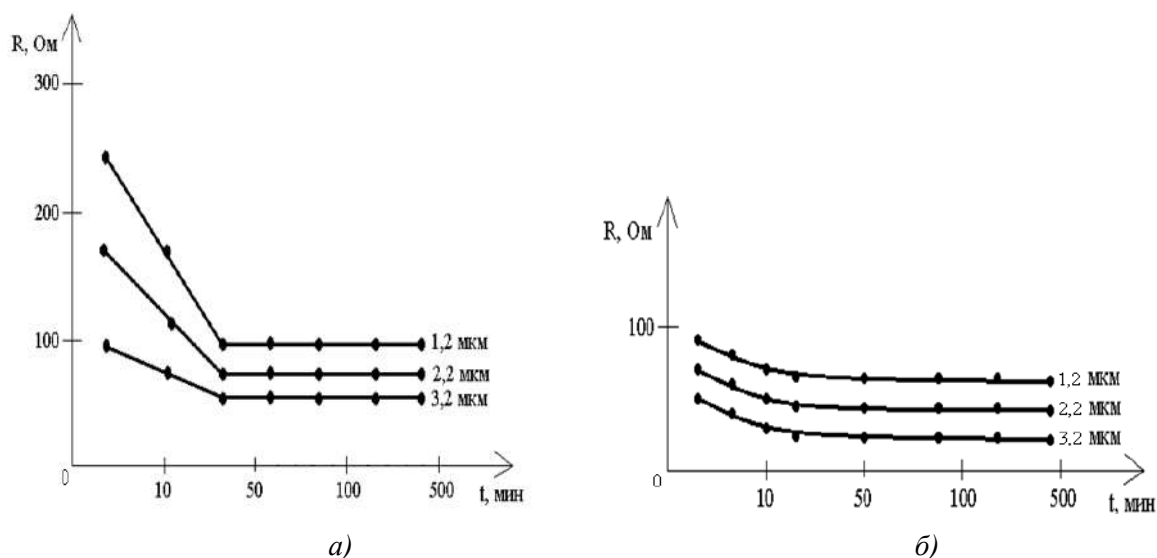


Рис. 1. Зависимость контактного сопротивления от времени отжига для:  
а)  $p^+$  и б)  $p^-$ -эпитаксиальных слоев при различных размерах диаметров контактного отверстия

Предотвращению эпитаксиального осаждения способствует размещение дополнительного металлического слоя между пленкой алюминия и контактом. Этот слой должен обеспечивать минимальное взаимодействие с алюминием, не влиять на другие свойства пленки и иметь низкое контактное сопротивление как с  $p^+$  так и с  $p^-$ -областями. Таким требованиям удовлетворяют силициды молибдена, тантала и вольфрама, сплав титана с вольфрамом и титан [6, 7].

Так, введение слоя силицида вольфрама позволило сохранить низкое контактное сопротивление контакта диаметром 1,2 мкм при температуре до 450 °С, в то время как без этого слоя контактное сопротивление заметно возрастало.

Улучшению качества пленки алюминия, поверхность которой очень чувствительна к загрязнениям диэлектрического слоя, способствует предварительное осаждение слоя тугоплавкого соединения (например, сплава вольфрама с титаном, нитрида титана или чистого титана). На таком подслое достигается более воспроизводимое осаждение пленки алюминия, чем на низкотемпературном окисле. К сожалению, в условиях постоянного смещения резко снижается устойчивость пленки алюминия к электромиграции. Нанесение подслоя тугоплавкого материала желательно во избежание отслаивания алюминия. В работе [6] предлагается также воздействовать на осажденный слой алюминия излучением импульсного УФ лазера; расплавившийся металл стекает по стенкам ступеньки и в сквозное отверстие. Для минимума взаимодействия алюминия с нижележащими слоями длительность импульса должна составлять порядка 10 нс. Наличие подслоя TiW и высокая исходная температура пластины позволяют достичь расплавления алюминия при невысокой мощности лазерного излучения. Применение в качестве верхнего слоя металлизации КМОП ИС сплава Al-Cu (1 %), планаризации лазерным излучением, облегчает проведение фотолитографии; при этом сохраняются такие присущие данной системе металлизации достоинства, как незначительная взаимная диффузия с подслоем тугоплавкого материала и устойчивость к электромиграции [8–10].

В целом, несмотря на различные варианты замены традиционной алюминиевой металлизации другими, эта система продолжает использоваться для изготовления СБИС [11, 12].

Улучшение стойкости металлизации к ЭМ достигается добавкой к алюминию 4 % меди, однако для субмикронных схем содержание меди не может превышать 2 % при использовании сухих методов травления. Введение титана облегчает травление, но этот металл способствует образованию пустот. Полагают, что решением этой проблемы может быть использование обеих этих добавок к алюминию. Существенное улучшение устойчивости к ЭМ дает размещение алюминиевой пленки между двумя слоями TiW: нижний слой шунтирует ток при возникновении пустот в слое алюминия. В такой металлизации механизм отказа может заключаться в боковой экструзии, что в конечном итоге приведет к обрыву цепи. Снижению вероятности возникновения экструзии способствует планаризация слоем диэлектрика. ЭМ может происходить не только в металлизации, но и в контактах и сквозных отверстиях. Это приводит к флуктуациям толщины слоя алюминия на боковых стенках отверстия и, соответственно, понижению его токонесущей способности. Как и для термических напряжений, область границы раздела двух слоев металла в сквозном отверстии

уязвима с точки зрения устойчивости к ЭМ. Качество металлического алюминия в отверстиях зависит от скорости осаждения на стенках, а также наличия загрязнений на них, остающихся после вытравливания отверстия. В связи с этим ЭМ можно рассматривать как наилучший способ проверки качества металлизации. Как показали исследования, для данной системы металлизации есть прямая зависимость между ее устойчивостью к образованию пустот, обусловленных напряжениями, и склонностью к ЭМ. Результаты экспериментов дают основание заключить, что геометрические факторы играют доминирующую роль в механизме разрушения металлизации интегральных схем из-за электромиграции. Увеличивающаяся плотность тока в течении металлизации из-за того, что при образовании пустот ее эффективное сечение уменьшается, ведет к повышению температуры металлизации в локальных областях. Это ведет к ускорению роста пузырей, к ускорению электромиграции и относительно быстро может вызывать обрывы металлизации.

Сверхбольшие интегральные схемы имеют линии металлизации как правило шириной около 0,2–1 мкм. Исследования показали, что миграция материала под воздействием механических напряжений при размерах, соизмеримых с величиной зерна, ускоряется, интенсивность отказов увеличивается при ширине линий меньше 3 мкм и уменьшается среднее время до отказа из-за электромиграции при уменьшении ширины металлизации.

Тенденции развития интегральных схем ведут к созданию многокристалльных схем, снабженных многослойными, с высокой плотностью расположения проводников межсоединениями. Тонкопленочные слои межсоединений разделены друг от друга тонкими слоями полиимида с малой диэлектрической постоянной (порядка 3,5). Верхним слоем этих межсоединений будет многослойная керамика или кремниевая подложка. Такая структура, соединяющая между собой большое количество кристаллов СБИС, делает возможным уменьшение задержек, уменьшает потребление мощности, уровень шумов. Можно считать, что это направление работ является одной из основных перспектив развития технологии производства межсоединений ультра сверхбольших интегральных схем. Многослойные тонкопленочные структуры изготавливаются за счет фоторезиста, реактивным ионным травлением, формированием по шаблону и электронно-лучевым испарением. В качестве проводников предлагается использовать трехслойные пленки хром-медь-хром [13], медь выбрана в качестве хорошего электрического проводника, проводимость ее значительно выше, чем проводимость алюминия или сплавов алюминий-медь. Чтобы избежать взаимодействия меди с полиимидом и кислотами во время производства, выбран пассивирующий металл, хром в виде тонкой пленки (меньше 20 нм) защищающий медный проводник. Пассивирующий металл, по существу, окружает медный проводник, защищая его от воздействия кислот.

Были изготовлены кристаллы с рядами проводниковых линий, на которых проводились измерения сопротивления хромово-медно-хромовых линий, выполненных по той же технологии, что и линии на межсоединениях. Реактивное травление проводилось 2 % CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>. Толщина линий была 50–200 Å / 5–6 мкм / 50–200 Å сопротивление трехслойных линий металлизации от 1,75 до 1,95 мкОм-см. Минимальные значения сопротивления были получены при формировании линий при температуре подложек 150 °С, более высокие сопротивления были получены при пониженной температуре подложек во время формирования линий. Отжиг при повышенной температуре приводил к понижению сопротивления металлизации. По видимому после отжига были устранены такие структурные дефекты как вакансии, дислокации, границы зерен в меди, сопротивление которой определяет сопротивление линий металлизации. Рассмотрены реакции, происходящие в металлизации, в слоях полиимида при изготовлении металлизации, при разных процессах во время этого изготовления. В частности, в табл. 1 показано, как изменяется сопротивление пленок металлизации разного состава при отжиге при разных температурах.

Таблица 1

Зависимость сопротивления пленок металлизации от температуры отжига

| Состав пленки | Сопротивление пленки, Ом/см | Изменение сопротивления после отжига, % |        |        |
|---------------|-----------------------------|-----------------------------------------|--------|--------|
|               |                             | 150 °С                                  | 300 °С | 400 °С |
| Cr/Cu/Cr      | $8,3 \times 10^{-3}$        | –1                                      | –2     | –2     |
| Cr/Cu/Pd      | $9,7 \times 10^{-3}$        | –2                                      | +10    | +25    |
| Cr/Cu/Pt      | $9,3 \times 10^{-3}$        | –2                                      | +11    | +32    |
| Cr/Cu/Ni      | $10,6 \times 10^{-3}$       | –1                                      | +7     | +43    |
| Cr/Cu/NiB     | $9,8 \times 10^{-3}$        | –1                                      | –2     | +31    |

Из табл. 1 видно, что выбор пленки хром-медь-хром был оптимальным, и начальное сопротивление и изменения оптимальны. Как показали исследования, палладий, платина и никель во время отжига диффундируют в медь и этим вызвано существенное повышение сопротивления металлизации со слоями этих металлов при отжиге. Диффузия хрома в слой меди пренебрежимо мала, этим объясняется стабильность сопротивления металлизации хром-медь-хром при отжиге.

Исследования показали, что в металлизации хром-медь-платина, хром-медь-палладий и никель-медь, диффундируют платина, палладий и никель в медь. При увеличении температуры интенсивность проникновения этих металлов в медь повышается, а в металлизации хром-медь-хром хром практически не диффундирует в медь, даже при максимальной температуре. Отжиг при температуре 400 °С длился 1 ч. Основными требованиями к пассивационным металлам являются:

- 1) он должен быть не растворим в растворе полиамиковой кислоты;
- 2) он должен быть хорошим диффузионным барьером по отношению к диффузии покрывающих металлов в меди;
- 3) пассивирующий металл не должен диффундировать в медь и не должен быть причиной повышения сопротивления медных проводников;
- 4) должна быть обеспечена хорошая адгезия между пассивирующим металлом и покрывающей пленкой полиимида, чтобы многослойная пленочная конструкция межсоединения была плотной и прочной.

Измерения проводились четырехточечным методом при пяти значениях токов 5, 10, 15, 20 и 25 мА. Имела вместо линейная вольтамперная характеристика, подтверждающая наличие омического контакта в металлизации отверстий.

Оценивалось влияние процесса травления на формирование отверстий, на надежность металлизации отверстий. Детальные всесторонние исследования показали, что уровни сопротивлений металлизации отверстий зависят от многих переменных технологического процесса. Это, в частности, подтверждается табл. 2 в которой представлены значения сопротивлений отверстий диаметром 12 и 18 мкм (средние значения и пределы изменений на уровне трех сигма), в зависимости от толщины верхнего и нижнего слоев хрома.

Таблица 2

Значения сопротивлений металлизации отверстий в зависимости от толщины слоя хрома

| Толщина верхнего слоя хрома | Толщина нижнего слоя хрома | Сопротивление металлизации, Ом |                       |
|-----------------------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------|
|                             |                            | 12 мкм                         | 18 мкм                |
| 50 Å                        | 50 Å                       | $2,63 \times 10^{-3}$          | $3,35 \times 10^{-3}$ |
| 50 Å                        | 300 Å                      | $2,71 \times 10^{-3}$          | $3,34 \times 10^{-3}$ |
| 100 Å                       | 50 Å                       | $2,59 \times 10^{-3}$          | $3,20 \times 10^{-3}$ |
| 100 Å                       | 300 Å                      | $2,67 \times 10^{-3}$          | $3,29 \times 10^{-3}$ |
| 200 Å                       | 50 Å                       | $2,75 \times 10^{-3}$          | $3,31 \times 10^{-3}$ |
| 200 Å                       | 150 Å                      | $2,70 \times 10^{-3}$          | $3,26 \times 10^{-3}$ |
| 200 Å                       | 300 Å                      | $2,78 \times 10^{-3}$          | $3,38 \times 10^{-3}$ |

### Выводы

По результатам исследований видно, что оптимальной металлизацией для межсоединений является металлизация хром-медь-хром. Экспериментально установлены параметры металлизации, дающие наилучшие результаты. Также установлена оптимальная технология изготовления отверстий в многослойных межсоединениях многокристалльных интегральных схем.



### **Библиография**

1. Crofton J., Porter L.M., Williams J.R. The physics of ohmic contacts to SiC // *Physica Status Solidi B*. 1997. V. 202. P. 581–603.
2. Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г. Пленки SiBN для многоуровневых межсоединений // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы IV Международной научно-технической конференции. Нальчик, 2011. С. 171–175.
3. Wilson T., Korolev K., Crow N. Bilayer lift-off process for aluminum metallization // *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*. 2015. V. 14, N 1. P. 014501.
4. Poller T., Lutz J., Böttge B., Knoll H. Analysis of the plastic deformation in aluminiummetallizations of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based DAB substrates // 15th European Conference on Power Electronics and Applications (EPE). Lille, 2013. P. 1–10.
5. Патент РФ 2550586. Способ изготовления контактно-барьерной металлизации / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В. Опубликовано 05.10.2015. Бюл. № 13.
6. Mustafaev G.A., Khasanov A.I., Cherkesova N.V., Mustafaev A.G. Technology for the formation of refractory metals for micro- and nanoelectronics products // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences (ISEES 2020). 2020. P. 12048.
7. Мустафаев Г.А., Уянаева М.М., Мустафаев А.Г. Взаимодействие слоев в системе Al-NiSi при наличии подслоя вольфрама // Микро- и нанотехнологии в электронике: материалы IV Международной научно-технической конференции. Нальчик, 2011. С. 184–185.
8. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В. Надежность интегральных микросхем с алюминиевой металлизацией // *Электроника и электротехника*. 2017. № 3. С. 1–6.
9. Красников Г.Я., Зайцев Н.А., Валеев А.С., Неустроев С.А., Мельченко В.И. Коррозионная стойкость и электромиграция пленок алюминия, осажденных при дозированном введении кислорода // *Электронная промышленность*. 1996. № 4. С. 49–50.
10. Сафонов С.О., Путря М.Г. Ускоренные электромиграционные испытания металлических проводников // Интегральные схемы и микроэлектронные модули: проектирование, производство и применение: сборник докладов Международной конференции. Алушта, 2016. С. 517–526.
11. Зенин В.В., Гальцев В.П., Каданцев И.А., Марченко О.В., Спиридонов Б.А. Алюминиевая металлизация на кристаллах полупроводниковых приборов и ИС // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. 2009. Т. 5, № 2. С. 32–37.
12. Soestbergen M., Mavinkurve A., Rongen R.T., Jansen K.M.B., Ernst L.J., Zhang G.Q. Theory of aluminum metallization corrosion in microelectronics // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55. N 19. P. 5459–5469
13. Патент 2767154 РФ. Способ изготовления металлических межсоединений / Мустафаев Г.А., Хасанов А.И., Мустафаев А.Г., Черкесова Н.В., Мустафаев А.Г. Опубликовано 16.03.2022. Бюл. № 8.

---

# ХИМИЯ

---

УДК 541

## СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ СРОКОВ ХРАНЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ КАУЧУКОВ, ВУЛКАНИЗУЕМЫХ ПО АДДАЦИОННОМУ МЕХАНИЗМУ

\*Базельюк А.Д., Соколик В.Н., Наумова Ю.А.

*МИРЭА – Российский технологический университет  
(Институт Тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)*

\*bazelyuk.anst@yandex.ru

*Работа посвящена исследованию совместного влияния ингибитора и катализатора реакции гидросилилирования на вулканизационные характеристики эластомерных материалов с целью достижения требуемых сроков хранения наполненных резиновых смесей на основе силоксановых каучуков.*

**Ключевые слова:** силоксановые каучуки, эластомерные материалы, катализатор Карстедта, 1-этинил-1-циклогексанол, реакция гидросилилирования, аддационная вулканизация.

## METHODS FOR INCREASING THE SHELF LIFE OF FILLED RUBBER COMPOUNDS BASED ON SILOXANE RUBBERS VULCANIZED BY THE ADDITION CROSSLINKING MECHANISM

Bazelyuk A.D., Sokolik V.N., Naumova Yu.A.

*MIREA – Russian Technological University  
(M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)*

*The work is devoted to the study of the joint effect of an inhibitor and a catalyst for the hydrosilylation reaction on the vulcanization characteristics of elastomeric materials in order to achieve the required shelf life of filled rubber compounds based on siloxane rubbers.*

**Keywords:** siloxane rubbers, elastomeric materials, Karstedt's catalyst, 1-ethynyl-1-cyclohexanol, hydrosilylation reaction, addition vulcanization.

### Введение

Уникальность свойств резин на основе силоксановых каучуков делает их востребованными в самых различных областях промышленности. Ввиду объективных сложностей организации производства изделий на основе кремнеорганических полимеров, такие компании как Wacker Chemie, Dow Corning и Momentive Performance Materials Inc поставляют продукцию в виде полуфабрикатов. Первое место по объемам производства занимают базовые эластомерные композиции (high consistency silicone rubber (HCR)), представляющие собой силоксановые каучуки, высоконаполненные пирогенными кремнекислотными наполнителями [1]. Отдельный сегмент продукции представлен готовыми к производству изделий наполненными резиновыми смесями, содержащими вулканизирующие системы, в одно- и двухтарных формах выпуска.

Среди способов вулканизации силиконовых резин особое место занимает аддиационная вулканизация по широко распространенной в кремнийорганической технологии реакции гидросилилирования [2]. Компонентами таких вулканизирующих систем являются вулканизирующий агент – олигосилоксаны, содержащие метилгидридные звенья, ингибитор и катализатор, представленный соединениями переходных металлов, среди которых наиболее эффективными и значимыми являются комплексы платины [2, 3]. В случае одностарной формы выпуска РС известно [2, 4, 5], что высокая активность применяемых в настоящее время катализаторов Карстедта приводит к преждевременной вулканизации поставляемых предприятиям резиновых смесей (РС) на стадиях их транспортировки и хранения. В связи с этим не теряют своей актуальности задачи, направленные на увеличение сроков хранения данных резиновых смесей, содержащих вулканизирующие системы, действующие по аддиационному механизму.

В настоящее время для увеличения «жизнеспособности» резиновых смесей реализуется сочетание технологических и рецептурных приемов. Рекомендуется осуществлять хранение готовых резиновых смесей в условиях пониженных температур (не выше 15–20 °С) наряду с использованием в композициях ингибиторов катализатора Карстедта. Выявлено [3–7], что ингибирующим действием обладают алкины и алкены с электроноакцепторными заместителями, спирты, кетоны, эфиры, фосфины, нитрилы, гидропероксиды и др., среди которых наиболее востребованными являются малеаты, фумараты и β-алкинолы [8]. Данные соединения выступают в качестве лигандов, блокируя реакцию гидросилилирования за счет координации с платиновым центром, но высвобождают его в процессе вулканизации при повышенных температурах [5].

Перечисленное выше определило направление данной работы по установлению закономерностей совместного действия катализатора Карстедта и ингибитора 1-этинил-1-циклогексанола в формировании комплекса вулканизационных характеристик РС в зависимости от сроков их хранения.

#### Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись модельные композиции, основу которых составляли базовые РС XIAMETER (R) RBB-2100-30 BASE и RBB-2100-40 BASE компании Dow Corning, их соотношение для модельных резиновых смесей было постоянным. Поскольку результаты работы направлены на разработку эластомерных материалов, предназначенных для изготовления изделий электротехнического назначения с повышенной трекинговостойкостью, в состав композиции дополнительно вводили 100 масс. ч тригидроксида алюминия на 100 масс. ч базовой смеси [9]. В качестве вулканизирующего агента использовали ГКЖ (сополимер метилгидридсилоксана и диметилсилоксана с концевыми триметилсилоксигруппами, содержание Si–H звеньев – 0,746 %, масс.). Составы исследуемых резиновых смесей отличались дозировками катализатора Карстедта, представляющего собой 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс Pt(0), и ингибитора (1-этинил-1-циклогексанола) (табл. 1). Выбор соотношений и содержания данных компонентов осуществлялся в рамках полного факторного эксперимента, где 2 фактора – содержание катализатора и ингибитора варьировались на трех уровнях.

Таблица 1

Рецептуры модельных резиновых смесей

| Номер модельной резиновой смеси | Состав, масс. ч/100    |                           |       |
|---------------------------------|------------------------|---------------------------|-------|
|                                 | Катализатор Карстедта* | 1-этинил-1-циклогексанола | k**   |
| 1                               | $15,94 \times 10^{-4}$ | $16,27 \times 10^{-2}$    | 1:2   |
| 2                               | $15,94 \times 10^{-4}$ | $20,34 \times 10^{-2}$    | 1:2,5 |
| 3                               | $15,94 \times 10^{-4}$ | $24,40 \times 10^{-2}$    | 1:3   |
| 4                               | $21,25 \times 10^{-4}$ | $21,69 \times 10^{-2}$    | 1:2   |
| 5                               | $21,25 \times 10^{-4}$ | $27,11 \times 10^{-2}$    | 1:2,5 |
| 6                               | $21,25 \times 10^{-4}$ | $32,53 \times 10^{-2}$    | 1:3   |
| 7                               | $26,56 \times 10^{-4}$ | $27,10 \times 10^{-2}$    | 1:2   |
| 8                               | $26,56 \times 10^{-4}$ | $33,93 \times 10^{-2}$    | 1:2,5 |
| 9                               | $26,56 \times 10^{-4}$ | $40,73 \times 10^{-2}$    | 1:3   |

\* в пересчете на Pt(0) 33,5 мг/мл

\*\* k – относительное соотношение катализатор/ингибитор

Изготовление модельных РС проводилось на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 (скорость 18 м/мин, фрикция 1:1,25, температура валков 20 °С).

Исследование влияния длительности хранения резиновых смесей на их выходные характеристики осуществлялось через оценку комплекса вулканизационных характеристик. Для этого реометре для динамического механического анализа MDR 2000 (Alpha Technologies) при температуре 140 °С были получены характеристики процесса вулканизации двух партий образцов: исследуемых сразу после смешения (хранение 0 дней), и после хранения резиновых смесей в течение 1 месяца при 20 °С (см. табл. 1). Испытания проводились в соответствии с ГОСТ Р 54547-2011 [10]. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние сроков хранения резиновых смесей и соотношения катализатор/ингибитор на вулканизационные характеристики резиновых смесей (Т процесса = 140 °С)

| Характеристики процесса сшивания | Номер модельной резиновой смеси |       |        |        |       |       |        |        |        |
|----------------------------------|---------------------------------|-------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|
|                                  | 1                               | 2     | 3      | 4      | 5     | 6     | 7      | 8      | 9      |
| срок хранения – 0 дней           |                                 |       |        |        |       |       |        |        |        |
| $S'_{min}$ , дН·м                | 1,11                            | 1,36  | 1,06   | 1,1    | 1,07  | 1,3   | 1,11   | 0,93   | 0,77   |
| $S'_{max}$ , дН·м                | 18,7                            | 18,31 | 18,58  | 18,58  | 18,78 | 18,84 | 19,1   | 18,84  | 18,27  |
| $\Delta S'$ , дН·м               | 17,59                           | 16,95 | 17,52  | 17,48  | 17,71 | 17,54 | 17,99  | 17,91  | 17,5   |
| $t_{s2}$ , мин                   | 0,69                            | 0,94  | 1,17   | 0,67   | 0,86  | 1,07  | 0,63   | 0,72   | 0,98   |
| $t_{C(90)}$ , мин                | 3,31                            | 3,25  | 3,67   | 1,78   | 2,18  | 2,79  | 1,38   | 1,62   | 2,66   |
| $Rv$ , %/мин                     | 38,17                           | 43,29 | 40     | 90,09  | 75,76 | 58,14 | 133,33 | 111,11 | 59,52  |
| срок хранения – 1 месяц          |                                 |       |        |        |       |       |        |        |        |
| $S'_{min}$ , дН·м                | 2,82                            | 2,66  | 2,64   | 2,33   | 2,15  | 2,19  | 2,64   | 2,65   | 2,47   |
| $S'_{max}$ , дН·м                | 19,94                           | 20,71 | 20,89  | 20,59  | 20,58 | 21,22 | 21,36  | 21,83  | 21,79  |
| $\Delta S'$ , дН·м               | 17,12                           | 18,05 | 18,25  | 18,26  | 18,43 | 19,03 | 18,72  | 19,18  | 19,32  |
| $t_{s2}$ , мин                   | 0,49                            | 0,62  | 0,64   | 0,42   | 0,59  | 0,64  | 0,44   | 0,47   | 0,63   |
| $t_{C(90)}$ , мин                | 1,73                            | 1,94  | 1,99   | 1,08   | 1,65  | 1,65  | 0,99   | 1,03   | 1,49   |
| $Rv$ , %/мин                     | 80,65                           | 75,76 | 74,076 | 151,56 | 94,34 | 99,01 | 181,82 | 178,57 | 116,28 |

$S'_{min}$  – минимальный,  $S'_{max}$  – максимальный крутящий момент,  $\Delta S'$  – приращение крутящего момента,  $t_{s2}$  – время начала сшивания  $t_{C(90)}$  – время достижения степени завершенности процесса на 90 %,  $Rv$  – показатель скорости процесса сшивания =  $100/(t_{C(90)} - t_{s2})$ .

### Результаты и их обсуждение

Поскольку конечной целью работы являлось создание композиции для изготовления изделий электротехнического назначения методом литьевого (трансферного) формования, с точки зрения анализа вулканизационных характеристик и тенденций взаимного влияния двух компонентов на безопасность переработки полимерных композиций, представляли интерес такие показатели как приращение крутящего момента  $\Delta S'$ , величина индукционного периода  $t_{s2}$  и оптимальное время вулканизации  $t_{C(90)}$ . В качестве граничных условий по выбору соотношений ингибитора и катализатора, с учетом ведения процесса методом литьевого прессования, для параметров  $t_{s2}$  и  $t_{C(90)}$  были приняты следующие ограничения:  $40 \leq t_{s2} \leq 90$  с,  $t_{C(90)} \leq 8$  мин.

На основании полученного массива данных при температуре вулканизации 140 °С (см. табл. 2), с использованием программного продукта Table Curve 3D был осуществлен поиск моделей с целью выявления закономерностей совместного влияния компонентов в системе катализатор/ингибитор на поведение резиновых смесей в процессе вулканизации. Был выбран полином:

$$z = a + bx + cy + dx^2 + ey^2 + fxy, \quad (1)$$

где  $z$  – рассматриваемые характеристики процесса сшивания;  $x$ ,  $y$  – содержание катализатора и ингибитора, выбор данного уравнения определялся высокими значениями его критериев адекватности и наличием параметра  $f$ , учитывающего взаимное влияние двух изучаемых факторов [11].

С использованием SciLab были построены контурные графики, представляющие собой семейства линий равного уровня изучаемых вулканизационных характеристик. Результаты представлены на рис. 1–3.

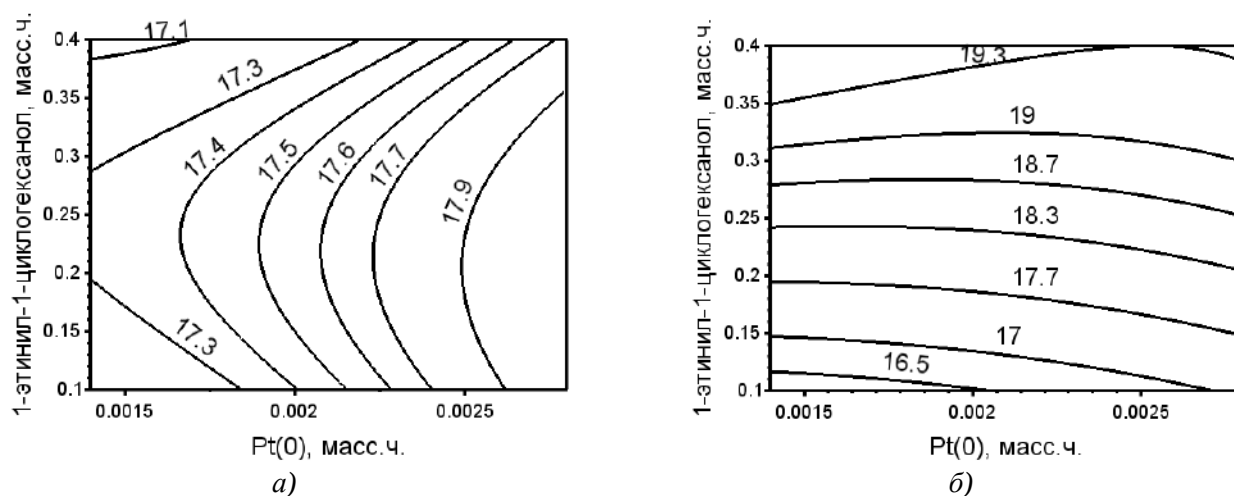


Рис. 1. Зависимость величины приращения крутящего момента  $\Delta S'$  от содержания ингибитора и катализатора (а – срок хранения 0; б – хранение 1 месяц при  $T = 20^\circ\text{C}$ )

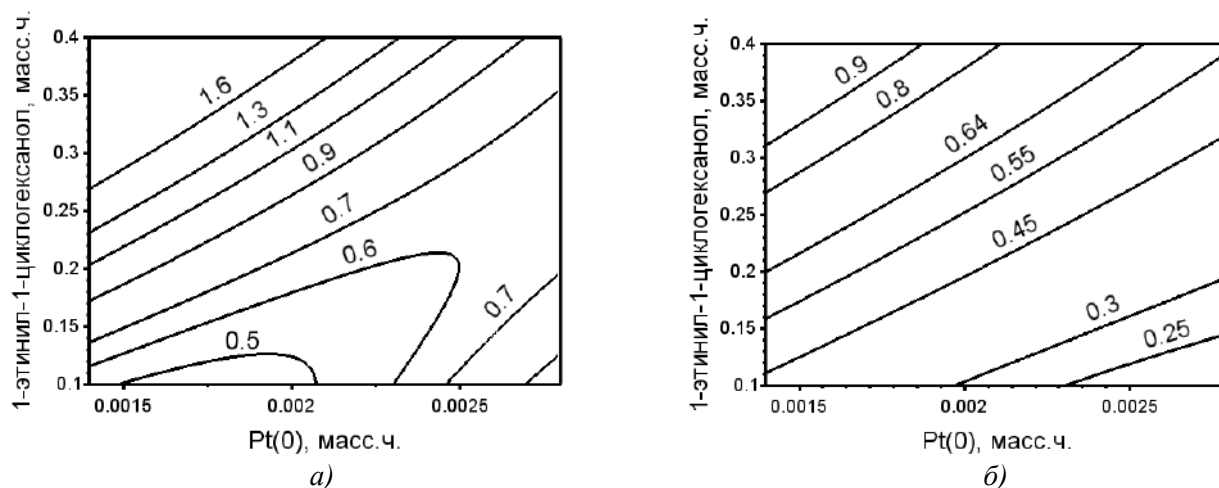


Рис. 2. Зависимость индукционного периода  $t_{s2}$  от содержания ингибитора и катализатора (а – срок хранения 0; б – хранение 1 месяц при  $T = 20^\circ\text{C}$ )

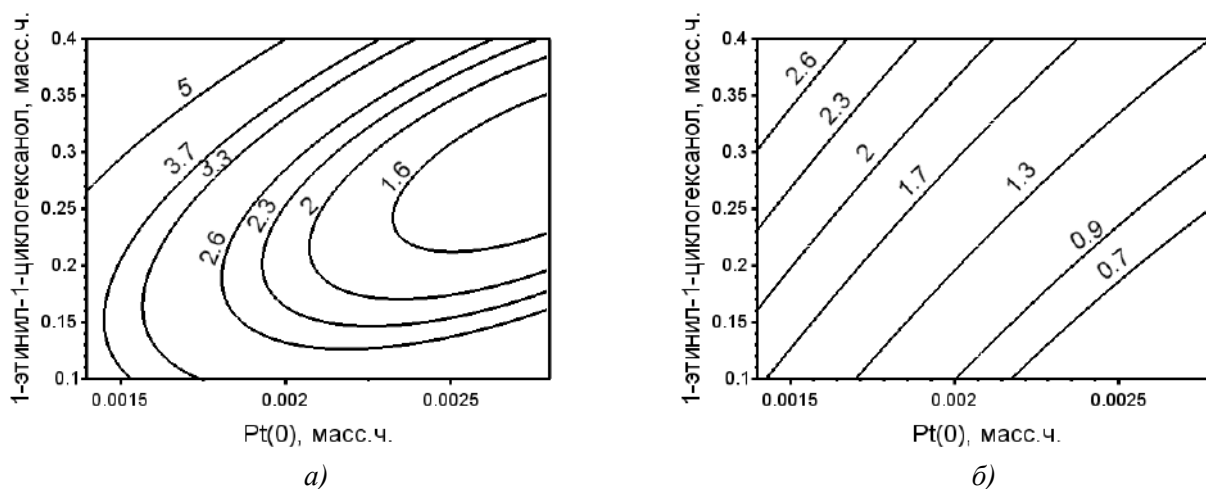


Рис. 3. Зависимость оптимума вулканизации  $t_{c(90)}$  от содержания ингибитора и катализатора (а – срок хранения 0; б – хранение 1 месяц при  $T = 20^\circ\text{C}$ )

Анализ изменения приращения крутящего момента, который коррелирует с величиной густоты сетки вулканизатов (см. *рис. 1*) показал, что в процессе хранения резиновых смесей меняются тенденции в роли катализатора и ингибитора. Так, если для композиций, сразу после их изготовления на смесительном оборудовании, показатель  $\Delta S'$  находится на одном уровне во всем изученном диапазоне концентраций катализатор/ингибитор, то для смесей после их хранения в течение 1 месяца выявлено, что величина показателя приращения крутящего момента  $\Delta S'$  при постоянной концентрации катализатора растет пропорционально увеличению дозировки 1-этинил-1-циклогексанола. Это демонстрирует заметный вклад ингибитора в регулирование густоты вулканизационной сетки после хранения резиновых смесей в течение указанного периода времени и требует проведения дополнительных исследований.

Оценка совместного влияния ингибитора и катализатора с позиции склонности резиновых смесей к подвулканизации на технологических этапах их переработки проводилась путем определения величины индукционного периода согласно реометрическим кривым (см. табл. 2). Показано (см. *рис. 2б*) закономерное увеличение индукционного периода с увеличением концентрации ингибитора во всем исследованном диапазоне дозировок катализатора, обратная картина наблюдается при повышении содержания последнего. Во всем интервале концентраций в системе катализатор/ингибитор с увеличением сроков хранения показатель  $t_{s2}$  снижается.

Закономерности влияния соотношения исследуемых компонентов вулканизирующей группы и сроков хранения резиновых смесей, выявленные в отношении индукционного периода на реометрических кривых, сохраняются и для главного периода вулканизации (см. *рис. 3*).

Согласно современным представлениям [6] действие ингибитора проявляется в образовании относительно инертных комплексов  $Pt(0)$ , препятствующих протеканию реакций гидросилилирования при комнатной температуре в период смешения или хранения силиконовой смеси. Обобщая полученные данные (см. *рис. 1–3*), применение ингибитора в количествах менее  $0,25 \times 10^{-2}$  масс. ч на 100 масс. ч не обеспечивает эффективное решение данной задачи.

Авторы считают [7, 8], что процесс ингибирования идет по пути конкурентного гидросилилирования, проявляющегося в высокой селективности алкиновой группы ингибитора, по сравнению с винильной группой каучука к  $Pt(0)$ . В работе [8] показано, что ингибитор постепенно конкурентно расходуется в процессе хранения в реакции гидросилилирования с гидридом. Реакция сопровождается индукционным периодом, в процессе которого и образуются переходные комплексы ингибитора с платиновым катализатором, блокирующие высокую активность катализатора Карstedта [7]. Поскольку концентрация ингибитора в системе незначительна, соотношение гидридных групп олигомерного вулканизирующего агента и винильных групп каучука остается практически неизменным (5 % [8]). После полной конверсии ингибитора начинается резкое расходование винильных групп, свидетельствующее о протекании реакции гидросилилирования винилсодержащего силоксанового каучука [7, 8]. Эффективность применяемого ингибитора зависит от стабильности комплекса катализатор/ингибитор и концентрации вводимого ингибитора [7].

Обобщая полученные данные, для изученных высоконаполненных эластомерных композиций на основе силоксановых каучуков, эффективное решение по обеспечению требуемых сроков хранения резиновых смесей (до 1 месяца) предусматривает для вулканизирующих систем аддиационного типа применение пары катализатор/ингибитор (катализатор Карstedта (в пересчете на  $Pt(0)$  33,5 мг/мл)/1-этинил-1-циклогексанол)) с соотношением компонентов  $[0,0014 \times 10^{-4} \div 0,002 \times 10^{-4}] / [0,25 \times 10^{-2} \div 0,4 \times 10^{-2}]$  масс. ч.

### Заключение

С учетом выявленных тенденций и с целью обеспечения технологичности эластомерных композиций на основе силоксановых каучуков применительно к изготовлению изделий электротехнического назначения с повышенной трекинговостойкостью методом литьевого (трансферного) формования, определен рекомендуемый диапазон соотношений компонентов в системе катализатор Карstedта/1-этинил-1-циклогексанол, обеспечивающий безопасность переработки с соблюдением требуемого срока хранения (1 месяц) композиций.

Выявлено, что при дозировках 1-этинил-1-циклогексанола менее  $0,25 \times 10^{-2}$  масс.ч. не обеспечивается эффективный ингибирующий эффект как для свежизготовленных резиновых смесей, так и после их хранения в течение 1 месяца при  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , не достигается требуемая степень безопасности резиновых смесей с позиции их склонности к подвулканизации в рамках рассматриваемых рецептур высоконаполненных силиконовых эластомерных композиций. В отношении катализатора Карstedта, содержание в резиновой смеси  $\text{Pt}(0)$  более  $0,002 \times 10^{-4}$  масс. ч. существенно повышает активность вулканизирующей системы, действие которой ярко проявляется в условиях длительного хранения.

### **Библиография**

1. Ибрагимов М.А., Антонов В.А. Анализ рынка кремнийорганической продукции на примере проекта «Строительство отдельного промышленного производства метилхлорсиланов» АО «КЗСК-Силикон» // Инновации и инвестиции. 2019. № 10. С. 343–348.
2. Troegel D., Stohrer J. Recent advances and actual challenges in late transition metal catalyzed hydrosilylation of olefins from an industrial point of view // Coordination Chemistry Reviews. 2011. V. 255. P. 1440–1459.
3. Lewis L.N., Stein J., Gao Y., Colborn R.E. Platinum Catalysts Used in the Silicones Industry: Their Synthesis and Activity in Hydrosilylation // Platinum Metals Rev. 1997. V. 41, N 2. P. 66–75.
4. Faglioni F., Blanco M., Goddard W.A., Saunders D. Heterogeneous Inhibition of Homogeneous Reactions: Karstedt Catalyzed Hydrosilylation // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106, N 7. P. 1714–1721.
5. Исламова Р.М., Власов А.В., Добрынин М.В., Маслобородова Э.А., Каганова Е.В. Двухкомпонентные каталитические системы на основе комплексов платины (II) и платины (0) для гидросилилирования полисилоксанов // Журнал общей химии. 2015. Т. 85, № 11. С. 1868–1873.
6. Lukin R.Y., Kuchkaev A.M., Sukhov A.V., Bekmukhamedov G.E., Yakhvarov D.V. Platinum-Catalyzed Hydrosilylation in Polymer Chemistry // Polymers. 2020. V. 12, N 10. P. 2174.
7. Царева А.В., Исаев Ю.В., Киреев В.В., Копылов В.М. Влияние ацетиленовых спиртов на гидросилилирование органосилоксанов в присутствии комплексов платины с несопряженными диенами // Высокомолекулярные соединения А. 2005. Т. 47, № 1. С. 28–33.
8. Li Z., Chevalier M.P., Niu Z. Investigation of  $\beta$ -alkynol inhibition mechanism and Ru/Pt dual catalysis in Karstedt catalyzed hydrosilylation cure systems // Journal of Organometallic Chemistry. 2020. V. 928, N 121541. P. 1–8.
9. Chen P., Wang X., Li X., Lui Q., Wang N., Jia Zh. A Quick Classifying Method for Tracking and Erosion Resistance of HTV Silicone Rubber Material via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy // Sensors. 2019. V. 19, N 1087. P. 1–15.
10. ГОСТ Р 54547-2011. Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров (с Изменением № 1). Введ. 2013-07-01. М.: Стандартинформ, 2018. 15 с.
11. Пятин И.Н., Арсеньева Л.В., Белкин Р.Ю., Курбатова Ю.В., Резниченко Д.С., Битт В.В., Наумова Ю.А., Орешенкова Т.Ф., Коврига В.В. Исследование кинетики сшивания полиэтилена на роторных и безроторных вулканометрах и ротационном вискозиметре системы плоскость-плоскость // Полимерные материалы и технологии. 2019. Т. 5, № 1. С. 53–62.

## ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ АНТИОКСИДАНТАМИ

\*Борукаев Т.А.<sup>1</sup>, Китиева Л.И.<sup>2</sup>, Маламатов А.Х.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Ингушский государственный университет

\*boruk-chemical@mail.ru

*Исследованы антиоксиданты различного механизма действия для ингибирования термоокислительной деструкции полибутилентерефталата. Определены оптимальные концентрации антиоксидантов, при которых достигаются существенные значения термостойкости и термостабильности. Опробованы смесевые комбинации стабилизаторов, состоящие из цепных, цепного и нецепного антиоксидантов. Установлено, что смесевые комбинации антиоксидантов по эффективности ингибирования термоокислительной деструкции полибутилентерефталата превосходят образцы полимеров, стабилизированные только стабилизаторами цепного характера.*

**Ключевые слова:** полибутилентерефталат, стабилизация, антиоксиданты, термостойкость, термостабильность.

## THERMAL PROPERTIES OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE STABILIZED WITH VARIOUS ANTIOXIDANTS

Borukaev T.A.<sup>1</sup>, Kitieva L.I.<sup>2</sup>, Malamатов A.Kh.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University

<sup>2</sup>Ingush State University

*Antioxidants of various mechanisms of action for inhibiting the thermal-oxidative degradation of polybutyleneterephthalate have been studied. The optimal concentrations of antioxidants are determined, at which significant values of heat resistance and thermal stability are achieved. Mixed combinations of stabilizers were tested, consisting of chain, chain and non-chain antioxidants. It has been established that mixed combinations of antioxidants in terms of the efficiency of inhibiting the thermal-oxidative degradation of polybutyleneterephthalate are superior to polymer samples stabilized only with chain stabilizers.*

**Keywords:** polybutyleneterephthalate, stabilization, antioxidants, thermal stability, thermal stability.

### Введение

Известно [1], что остановить радикально-цепные реакции, протекающие в процессе термоокислительной деструкции (ТОД) полимерных материалов, можно либо резким увеличением скорости обрыва кинетических цепей, либо резким уменьшением скоростей зарождения кинетических цепей путем разрушения инициаторов и разветвляющих продуктов.

При ТОД полимеров в условиях неограниченного доступа кислорода, обрыв кинетических цепей связан с реакцией свободных радикалов с ингибитором [2]. В свою очередь, уменьшение скорости инициирования деструктивных процессов, достигается обычно введением веществ – стабилизаторов, которые разрушают инициаторы (например, путем реакции с гидроперекисью без образования активных радикалов и т. д.) [3]. Кроме того, достаточно часто практикуется применение смесей двух и более веществ, одно из которых имеет ярко выраженную функцию ингибитора, другое является хорошим стабилизатором и т. д. [4]. Тормозящее действие такой смеси обычно значительно превосходит сумму тормозящих эффектов каждого из компонентов смеси, взятого в отдельности [5].



Целью настоящей работы являлось исследование эффективности ингибирования процесса термоокислительной деструкции полибутилентерефталата с применением антиоксидантов и смесей на их основе, действующих на различных стадиях деструкции полимера.

### **Экспериментальная часть**

В работе для стабилизации полибутилентерефталата (ПБТ) марки В-305 (ТУ2226-001-45372259-98) в качестве антиоксидантов, действующих по цепному механизму, использовали следующие фосфорсодержащие и фенольного типа стабилизаторы: Ultrinox-626 (Бис-(2,4-дитретбутилфенил)-пентаэритр-о-дифосфит; Irgafos-168 (трис-(2,4-дитретбутилфенил)фосфит; Irgafos-P-EPQ (тетракис-(2,4-дитретбутилфенил)-4,4'-дифениледи фосфит); Циклогексил-фосфоновая кислота (ЦГФК); Wing-Stay L. Последний антиоксидант представляет собой смесь  $\alpha$ -метилбензилфенолов: 2-( $\alpha$ -метилбензил)фенол; 4-( $\alpha$ -метилбензил)фенол; 2,4-ди( $\alpha$ -метилбензил)фенол; 2,6-ди( $\alpha$ -метилбензил)фенол; 2,4,6-три( $\alpha$ -метилбензил)фенол. Для нецепного ингибирования ТОД использовали высокодисперсную смесь Fe/FeO, полученную по методике [6].

Стабилизаторы в полимер – ПБТ вводили совместным экструдированием исходного полимера и соответствующего стабилизатора с помощью одношнекового экструдера при температуре 230–240 °С. При этом содержание антиоксидантов варьировали от 0,05 до 0,3 масс. %.

Оценку термических свойств исходного полимера и стабилизированных образцов проводили с помощью термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциально-термической гравиметрии (ДТГ), дифференциально-сканирующей калориметрии. При этом ТГА, ДТГ и ДСК проводили с помощью прибора TGA/DSC фирмы Labsys (Германия) в динамическом режиме нагревания. Прибор снабжен компьютером, где на мониторе одновременно прописывались термограммы: термограмма изменения массы образца (ТГА) кривая); термограмма скорости изменения массы (ДТГ); термограмма изменения тепловых эффектов (ДСК). При этом термический анализ проводили в интервале от 30 до 800 °С, среда – воздух. Навески образцов составляли 100 мг, скорость нагревания – 2,5 °С/мин. В качестве эталона использовали просеянный  $Al_2O_3$ .

Эффективность стабилизации ПБТ указанными выше антиоксидантами определяли по реологическим и молекулярно-массовым характеристикам. При этом в качестве реологической характеристики использовали термостабильность полимерных образцов, которая оценивалась с помощью показателя текучести расплава (ПТР). Для этого исходный ПБТ и стабилизированные образцы выдерживали определенное время на воздухе в изотермическом режиме при температуре 230 °С в канале вискозиметра ИИРТ-М. Затем определяли ПТР при нагрузке 2,16 кг.

Для оценки термостабильности образцов использовали многократную экструзию. Затем определяли ПТР экструдированных образцов в стандартных условиях, а также рассчитывали их среднемассовые молекулярные массы.

### **Результаты и их обсуждение**

Результаты термогравиметрического анализа стабилизированных ПБТ показывают достаточно высокую стабилизирующую эффективность использованных антиоксидантов (табл. 1). При этом обнаружено, что оптимальными количествами добавок стабилизаторов для эффективного ингибирования процесса ТОД ПБТ являются незначительные концентрации антиоксидантов.

Таблица 1

Результаты ТГА и ДТГ исходного и стабилизированного ПБТ

| № | Образец                   | Температура потери массы на воздухе, °С |     |      |      | Интервал разложения по ДТГ, °С | $E_a$ , кДж/моль |
|---|---------------------------|-----------------------------------------|-----|------|------|--------------------------------|------------------|
|   |                           | 2 %                                     | 5 % | 10 % | 50 % |                                |                  |
| 1 | ПБТ                       | 312                                     | 345 | 355  | 390  | 300–415                        | 116,7            |
| 2 | ПБТ + 0,05 % Ultrinox-626 | 338                                     | 347 | 364  | 387  | 306–420                        | 260,6            |
| 3 | ПБТ + 0,1 % Ultrinox-626  | 345                                     | 357 | 367  | 390  | 314–419                        | 270,7            |
| 4 | ПБТ + 0,15 % Ultrinox-626 | 341                                     | 356 | 366  | 390  | 310–420                        | 251,5            |
| 5 | ПБТ + 0,2 % Ultrinox-626  | 345                                     | 357 | 363  | 387  | 312–418                        | 296,7            |
| 6 | ПБТ + 0,25 % Ultrinox-626 | 338                                     | 352 | 362  | 388  | 305–412                        | 239,2            |
| 7 | ПБТ + 0,3 % Ultrinox-626  | 338                                     | 352 | 360  | 384  | 310–417                        | 230,9            |
| 8 | ПБТ + 0,05 % Irgafos-168  | 322                                     | 353 | 365  | 394  | 315–450                        | 169,8            |

Продолжение таблицы 1

|    |                           |     |     |     |     |         |       |
|----|---------------------------|-----|-----|-----|-----|---------|-------|
| 9  | ПБТ + 0,1 % Irgafos-168   | 332 | 352 | 360 | 385 | 319–413 | 231,3 |
| 10 | ПБТ + 0,15 % Irgafos-168  | 334 | 352 | 361 | 384 | 308–430 | 246,2 |
| 11 | ПБТ + 0,2 % Irgafos-168   | 332 | 351 | 360 | 383 | 310–410 | 236,9 |
| 12 | ПБТ + 0,25 % Irgafos-168  | 328 | 350 | 360 | 385 | 304–432 | 233,4 |
| 13 | ПБТ + 0,3 % Irgafos-168   | 318 | 345 | 347 | 389 | 300–430 | 187,2 |
| 14 | ПБТ + 0,05 % Irgafos PEPQ | 328 | 348 | 360 | 384 | 324–450 | 225,1 |
| 15 | ПБТ + 0,1 % Irgafos PEPQ  | 342 | 356 | 362 | 384 | 330–418 | 316,9 |
| 16 | ПБТ + 0,15 % Irgafos PEPQ | 336 | 359 | 362 | 383 | 328–412 | 268,8 |
| 17 | ПБТ + 0,2 % Irgafos PEPQ  | 321 | 351 | 362 | 386 | 308–418 | 186,0 |
| 18 | ПБТ + 0,25 % Irgafos PEPQ | 336 | 353 | 363 | 385 | 320–411 | 258,8 |
| 19 | ПБТ + 0,3 % Irgafos PEPQ  | 336 | 354 | 363 | 386 | 300–410 | 257,5 |
| 20 | ПБТ + 0,1 % ЦГФК          | 328 | 347 | 357 | 382 | 310–408 | 229,1 |
| 21 | ПБТ + 0,05 % Wing-Stay L  | 323 | 348 | 360 | 384 | 313–418 | 192,5 |
| 22 | ПБТ + 0,1 % Wing-Stay L   | 338 | 354 | 364 | 387 | 320–420 | 258,9 |
| 23 | ПБТ + 0,15 % Wing-Stay L  | 328 | 348 | 357 | 382 | 310–410 | 238,9 |
| 24 | ПБТ + 0,2 % Wing-Stay L   | 338 | 353 | 362 | 384 | 315–410 | 264,3 |
| 25 | ПБТ + 0,25 % Wing-Stay L  | 336 | 348 | 360 | 385 | 320–418 | 256,1 |
| 26 | ПБТ + 0,3 % Wing-Stay L   | 332 | 351 | 360 | 385 | 315–470 | 256,1 |

Примечание: скорость нагревания 2,5 град/мин.; содержание стабилизаторов в масс. %.

Если за критерий термоокислительной стойкости полимеров, стабилизированных вышеприведенными антиоксидантами, брать температуру 2 %-ной потери их первоначальной массы, то, как видно из табл. 1, эта температура сдвигается на 20–30 °С. При этом оптимальное содержание соответствующих стабилизаторов составляет: Ultrinox-626 – 0,1 масс. %, Irgafos-168 – 0,15 масс. %, Irgafos PEPQ – 0,1 масс. % и Wing-Stay-L – 0,1 масс. %.

Следует отметить, что при анализе хода потерь 2, 5, 10 и 50 % массы значительных отличий в характере не наблюдается. Однако если сравнить 2 %-ные потери массы образцов в табл. 1, то видно, что применение данных стабилизаторов позволяет увеличить период индукции ПБТ, который в этом случае сравнительно больше, чем у исходного полимера. Следовательно, учитывая, что температуру 2 %-ной потери массы, как правило, соотносят с температурой начала деструкции материала, данные антиоксиданты являются достаточно эффективными.

Кроме того из табл. 1 видно, что антиоксиданты заметного влияния не оказывают на температурный интервал разложения ПБТ. Очевидно, по достижении температуры начала разложения, стабилизирующие возможности антиоксидантов сводятся к минимуму.

В работе по кривым ТГА, используя метод Редферна-Коутса [7], определяли значения  $E_{\text{ТОД}}$  исходного и стабилизированных ПБТ (табл. 1). Как видно из табл. 1, значения  $E_{\text{ТОД}}$  стабилизированных образцов практически в 2 и более раза выше, чем у исходного полимера ПБТ.

Эффективность использованных антиоксидантов оценивали по термостабильности расплава исходного и стабилизированных ПБТ, результаты которых приведены в табл. 2.

Таблица 2

Термостабильность расплавов исходного и стабилизированного ПБТ  
в процессе термостарения при 230 °С

| №<br>п/п | Образец                   | Значение ПТР, г/(10 мин), через мин |    |    |    |
|----------|---------------------------|-------------------------------------|----|----|----|
|          |                           | 0                                   | 15 | 25 | 35 |
| 1        | ПБТ                       | 8                                   | 16 | 22 | 26 |
| 2        | ПБТ + 0,05 % Ultrinox-626 | 5                                   | 6  | 11 | 13 |
| 3        | ПБТ + 0,10 % Ultrinox-626 | 6                                   | 16 | 21 | 22 |
| 4        | ПБТ + 0,15 % Ultrinox-626 | 4                                   | 11 | 14 | 17 |
| 5        | ПБТ + 0,20 % Ultrinox-626 | 8                                   | 10 | 13 | 16 |
| 6        | ПБТ + 0,25 % Ultrinox-626 | 10                                  | 14 | 17 | 20 |

Продолжение таблицы 2

|    |                           |    |    |    |    |
|----|---------------------------|----|----|----|----|
| 7  | ПБТ + 0,30 % Ultrinox-626 | 4  | 6  | 9  | 12 |
| 8  | ПБТ + 0,05 % Irgafos-168  | 4  | 8  | 11 | 13 |
| 9  | ПБТ + 0,10 % Irgafos-168  | 6  | 10 | 12 | 19 |
| 10 | ПБТ + 0,15 % Irgafos-168  | 8  | 11 | 19 | 24 |
| 11 | ПБТ + 0,20 % Irgafos-168  | 10 | 16 | 20 | 22 |
| 12 | ПБТ + 0,25 % Irgafos-168  | 8  | 10 | 12 | 16 |
| 13 | В-305+0,30 % Irgafos-168  | 4  | 7  | 10 | 11 |
| 14 | ПБТ + 0,05 % Irgafos PEPQ | 4  | 8  | 11 | 12 |
| 15 | ПБТ + 0,10 % Irgafos PEPQ | 5  | 9  | 12 | 13 |
| 16 | ПБТ + 0,15 % Irgafos PEPQ | 4  | 5  | 9  | 13 |
| 17 | ПБТ + 0,20 % Irgafos PEPQ | 6  | 9  | 11 | 13 |
| 18 | ПБТ + 0,25 % Irgafos PEPQ | 7  | 10 | 14 | 15 |
| 19 | ПБТ + 0,30 % Irgafos PEPQ | 7  | 12 | 15 | 17 |
| 20 | ПБТ + 0,05 % Wing-Stay L  | 6  | 10 | 14 | 15 |
| 21 | ПБТ + 0,10 % Wing-Stay L  | 6  | 10 | 13 | 14 |
| 22 | ПБТ + 0,15 % Wing-Stay L  | 6  | 11 | 15 | 15 |
| 23 | ПБТ + 0,20 % Wing-Stay L  | 10 | 15 | 18 | 20 |
| 24 | ПБТ + 0,25 % Wing-Stay L  | 11 | 18 | 21 | 22 |
| 25 | ПБТ + 0,30 % Wing-Stay L  | 12 | 18 | 20 | 24 |

Примечание: ПТР измерен при 230 °С и нагрузке 2,16 кг.

Как видно из табл. 2, термостабильность расплава ПБТ, стабилизированного цепными антиоксидантами, невысока. Однако независимо от этого, при введении антиоксидантов до 0,3 % масс. эффективность их выше. Это выражается в том, что значения ПТР стабилизированных полимеров сохраняются в пределах 10–15 мин, тогда как термостабильность исходного ПБТ уже через 15 мин термостарения снижается в 2 раза. В свою очередь, результаты оценки термостабильности стабилизированных образцов показывают, что оптимальными значениями концентрации антиоксидантов являются до 0,15 % масс. Эти значения достаточно корректно согласуются с результатами ТГА.

В полимерной промышленности для достижения существенного стабилизирующего эффекта достаточно часто используют различные системы стабилизаторов, т. е. смесевые комбинации антиоксидантов [8, 9]. Использование различных систем антиоксидантов позволяет оказывать стабилизирующее действие на разных стадиях деструкции полимера. В связи с этим, в настоящей работе были предложены некоторые системы стабилизаторов и проведены исследования определения их ингибирующей эффективности ТОД ПБТ.

В работе исследованные системы стабилизаторов представляли собой комбинации цепных и цепного-нецепного антиоксидантов. Результаты ТГА и ДТГ образцов на основе ПБТ, стабилизированного различными системами антиоксидантов приведены в табл. 3.

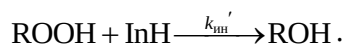
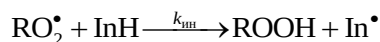
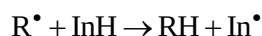
Таблица 3

Термические свойства ПБТ, стабилизированного смесевыми комбинациями

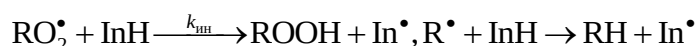
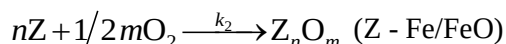
| №<br>п/п | Образец                                                                  | Температура потери<br>массы, °С |     |      |      | Интервал<br>разложения<br>по ДТГ, °С | Е <sub>тод</sub> ,<br>кДж/моль |
|----------|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|-----|------|------|--------------------------------------|--------------------------------|
|          |                                                                          | 2 %                             | 5 % | 10 % | 50 % |                                      |                                |
| 1        | ПБТ                                                                      | 312                             | 345 | 355  | 390  | 300-415                              | 116,7                          |
| 2        | ПБТ + 0,15 % Irgafos-168 + 0,2 % Wing-Stay L                             | 337                             | 350 | 357  | 380  | 316-425                              | 303,9                          |
| 3        | ПБТ + 0,05 % Irgafos-168 + 0,05 % ЦГФК +<br>+ 0,05 % Wing-Stay L         | 345                             | 357 | 365  | 386  | 325-420                              | 356,2                          |
| 4        | ПБТ + 0,1 % Irgafos-168 + 0,1 % Ирганокс-1010 +<br>+ 0,1 % Chimasorb-944 | 340                             | 355 | 365  | 385  | 332-425                              | 311,4                          |
| 5        | ПБТ + 0,1 % Irgafos-168 + 0,1 % Wing-Stay L +<br>+ 0,05 % Fe/FeO         | 338                             | 352 | 360  | 382  | 317-410<br>410-460                   | 298,0                          |
| 6        | ПБТ + 0,15 % Irgafos-168 + 0,2 % Wing-Stay L +<br>+ 0,05 % Fe/FeO        | 341                             | 352 | 360  | 382  | 315-405<br>405-450                   | 321,2                          |

Примечание: скорость нагревания на воздухе 2,5 град/мин.

Как видно из табл. 3, по термостойкости, образцы ПБТ, стабилизированные двойными и тройными системами, превосходят исходный полимер и образцы, стабилизированные различными антиоксидантами (обр. 2–26 табл. 1). Такое превосходство можно объяснить тем, что при использовании смесевых комбинаций стабилизаторов достигается сочетание двух или трех эффектов. В частности, в случае двойных систем – за счет обрыва кинетических цепей по реакциям [3]:



Для систем с использованием цепного-нецепного антиоксидантов – за счет акцептирования кислорода, структурной стабилизации и обрыва кинетических цепей по реакциям [10]:



Такой способ совместного использования Fe/FeO и InH можно рассматривать как один из вариантов принципа «in statu nas'cendi», т. е. когда часть стабилизатора (InH) находится в резерве («депо») пока действуют Fe/FeO. После израсходования Fe/FeO, в процесс ингибирования ТОД вступают InH – стабилизаторы цепного характера [11].

Следует отметить, что эти смеси показали также высокую эффективность при термостарении ПБТ в расплаве и в условиях переработки его экструзией. Результаты этих исследований термостабильности расплава ПБТ, стабилизированных смесевыми комбинациями, приведены в табл. 4.

Таблица 4

Термостабильность расплавов ПБТ, стабилизированного смесевыми комбинациями антиоксидантов

| №<br>п/п | Образец                                                        | Значения ПТР, г/(10 мин), через: |        |        |        |        |
|----------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|
|          |                                                                | 0 мин                            | 10 мин | 20 мин | 30 мин | 40 мин |
| 1        | ПБТ + 0,15 % Irgafos-168 + 0,2 % Wing-Stay L                   | 5,5                              | 5,4    | 5,8    | 5,8    | 6,2    |
| 2        | ПБТ + 0,05 % Irgafos-168 + 0,05 % ЦГФК + 0,05 % Wing-Stay L    | 5,0                              | 5,2    | 7,5    | 14     | –      |
| 3        | ПБТ + 0,1 % Irgafos-168 + 0,1 % Ирганокс + 0,1 % Chimasorb-944 | 2,4                              | 2,4    | 4,7    | 10,1   | –      |
| 4        | ПБТ + 0,1 % Irgafos-168 + 0,1 % Wing-Stay L + 0,05 % Fe/FeO    | 5,6                              | 5,1    | 3,0    | 2,5    | 3,9    |
| 5        | ПБТ + 0,15 % Irgafos-168 + 0,2 % Wing-Stay L + 0,05 % Fe/FeO   | 5,5                              | 7,0    | 7,7    | 9,7    |        |

Примечание: термостарение проводили при 230 °С; ПТР измерен при 230 °С и нагрузке 2,16 кг.

Как видно из табл. 4, термостабильность расплавов ПБТ, стабилизированных смесевыми системами, заметно высокая (табл. 4). При этом данные показатели выше, чем аналогичные показатели образцов, стабилизированных антиоксидантами. В отличие от исходного образца и стабилизированных полимеров (табл. 1), образцы ПБТ, стабилизированного системами стабилизаторов, выдерживают термостарение при температуре 230 °С в течение 20 мин, а некоторые образцы (обр. 1 и 4, табл. 4) сохраняют исходные свойства 30 мин и более. В свою очередь, эти результаты подтверждают существующую практику применения различных систем стабилизаторов.

Таким образом, применение систем стабилизаторов позволяет длительное время сохранять исходные свойства расплава ПБТ, что является важным для процесса переработки. В связи с этим, термостабильность ПБТ, стабилизированного системами стабилизаторов, была оценена многократной экструзией с последующим измерением ПТР. Результаты этих исследований приведены в табл. 5.

Таблица 5

Зависимость значений ПТР исходного и стабилизированных различными системами стабилизаторов ПБТ от кратности экструдирования

| №<br>п/п | Образец                                                            | ПТР <sub>исх</sub> ,<br>г/10 мин | ПТР <sub>т/Е</sub>           |           |           |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------|-----------|-----------|------------|
|          |                                                                    |                                  | Кратность экструдирования, п |           |           |            |
|          |                                                                    |                                  | 1                            | 2         | 3         | 4          |
| 1        | ПБТ                                                                | 7,3                              | 7,9/8,8                      | 8,2/12,3  | 12,4/69,9 | 15,3/109,6 |
| 2        | ПБТ + 0,15 % Irgafos-168 + 0,20 % Wing-Stay L                      | 5,5                              | 5,7/3,6                      | 6,1/10,9  | 9,4/70,9  | 14,9/170,9 |
| 3        | ПБТ + 0,05 % Irgafos-168 + 0,05 % ЦГФК + 0,05 % Wing-Stay L        | 5,0                              | 4,1/-25,5                    | 5,1/2,0   | 9,3/86,0  | 12,0/140,0 |
| 4        | ПБТ + 0,1 % Chimasorb-944 + 0,1 % Irgafos-168 + 0,1 % Irganox-1010 | 2,4                              | 5,2/116,7                    | 7,1/195,8 | 10,8/-    | 17,5/-     |
| 5        | ПБТ + 0,1 % Irgafos-168 + 0,1 % Wing-Stay L + 0,05 % Fe/FeO        | 5,6                              | 6,4/14,3                     | 6,3/12,5  | 6,6/17,2  | 12,5/-     |
| 6        | ПБТ + 0,15 % Irgafos-168 + 0,20 % Wing-Stay L + 0,05 % Fe/FeO      | 5,5                              | 4,4/-20,0                    | 4,5/-18,2 | 5,1/-7,3  | 10,1/-     |

Примечание: ПТР измерен при  $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$  и нагрузке 2,16 кг.

Как видно из таблицы, все образцы выдерживают двукратную переработку. Однако обращают на себя внимание образцы № 5 и 6 (табл. 5), которые выдерживают практически трехкратную переработку – экструзию. Очевидно, для этих композиций проявление таких свойств в условиях высокотемпературного окисления обусловлено сложением трех механизмов: цепного, нецепного и структурного. Наверняка, последнее обстоятельство является причиной низких значений ПТР для образца № 6 (табл. 5).

В пользу этого говорят результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термограммы которой приведены на рис. 1.

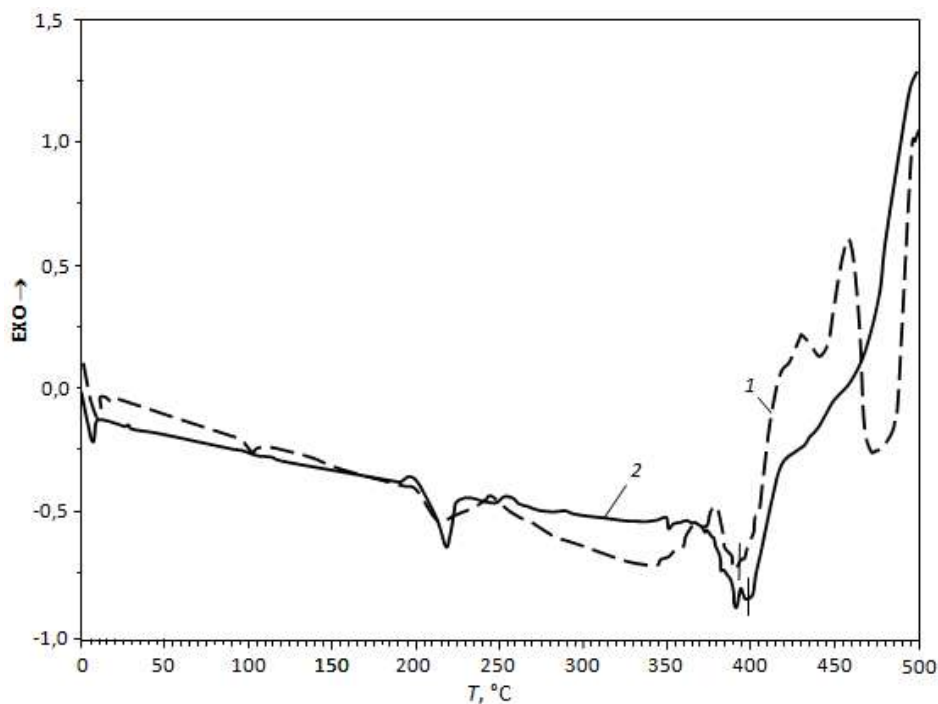


Рис. 1. Термограммы ДСК ПБТ, стабилизированных системами стабилизаторов:

(- -) – ПБТ + 0,05 % Irgafos-168 + 0,05 % ЦГФК + 0,05 % Wing-Stay L;

(—) – ПБТ + 0,1 % Irgafos-168 + 0,1 % Wing-Stay L + 0,05 % Fe/FeO

Как видно из *рис. 1*, в тройных системах стабилизаторов, когда одним из антиоксидантов является Fe/FeO, на термограммах ДСК наблюдаются значительные изменения. В первую очередь, это изменение характера эндотермического пика, т. е. использование Fe/FeO в составе других стабилизаторов для ПБТ приводит к структурным изменениям полимерной матрицы. Кроме того, на термограммах в области температур 240 ÷ 350 °С наблюдается ингибирование термоокислительной деструкции полимера при наличии в системе стабилизатора Fe/FeO.

Заслуживают внимание участки термограмм ДСК (*рис.*), показывающие окислительные процессы, происходящие в материале. Интерес вызывает характер кривых в этой области. Так, при использовании систем стабилизаторов из цепных антиоксидантов экзотермические пики имеют сложный характер. При введении в систему стабилизаторов Fe/FeO - нецепного ингибитора - характер кривых значительно упрощается. Очевидно, присутствие Fe/FeO в матрице полимера приводит к упрощению механизма деструкции ПБТ.

### **Заключение**

Таким образом, в результате индивидуального применения принципа цепного ингибирования процесса термоокислительной деструкции полимеров или в сочетании с принципом нецепного ингибирования удастся эффективно повысить устойчивость ПБТ к воздействию умеренных и высоких температур, которым подвергаются материалы в процессе переработки, хранения и эксплуатации изделий из него.

### **Библиография**

1. Semenov N.N., Shilov A.E. Selected works: in 4 vol. V. 1. B. 1: Chain reactions. M.: Nauka, 2004. 392 p.
2. Заиков Г.Е. Почему стареют полимеры // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6, № 12. С. 48–55.
3. Горение, деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Заикова Г.Е. СПб.: Научные основы и технологии, 2008. 422 с.
4. Екимов А.И., Айзинсон И.Л., Кулачинская О.Б. Некоторые аспекты антогонизма компонентов в термопластичных полимерных материалах // Полимерные материалы. 2007. № 7. С. 6–11.
5. Микитаев А.К., Беданов А.Ю., Микитаев М.А. Некоторые новые подходы к синтезу ароматических полиэфиров // Ж. Рос. хим. общ. им. Д.И. Менделеева. 2008. V. LII, № 5. С. 58–63.
6. Борукаев Т.А., Машуков Н.И., Микитаев А.К. Термоокислительное старение композиций на основе полибутилентерефталата и высокодисперсной смеси Fe/FeO // Пластмассы. 2001. № 12. С. 19–21.
7. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 526 с.
8. Шелгаев В.Н., Микитаев А.К., Ломакин С.М. К вопросу о термостабильности отечественного полибутилентерефталата // Пластмассы. 2002. № 3. С. 29–32.
9. Микитаев А.К., Сторожук И.П., Шелгаев В.Н. Разработка отечественного полибутилентерефталата с улучшенными характеристиками // Пластмассы. 2002. № 2. С. 23–27.
10. Машуков Н.И. Стабилизация и модификация полиэтилена высокой плотности акцепторами кислорода: дисс.... д-ра хим. наук. М., 1991. 422 с.
11. Эмануэль Н.М. Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизация полимеров // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 12. С. 3113–3131.

## ОРГАНОМОДИФИКАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИРОДНОГО БЕНТОНИТА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ЧЕЧЕНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

\*Висханов С.С.<sup>1</sup>, Сапаев Х.Х.<sup>2</sup>, Слонов А.Л.<sup>3</sup>, Иванова Л.В.<sup>4</sup>, Шафенков М.Ю.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет им. М.Д. Миллионщикова

<sup>2</sup>Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

<sup>3</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>4</sup>Российский государственный университет туризма и сервиса

\*vss\_095@mail.ru

*Проведена органоимодификация бентонита с использованием двух модификаторов: четвертичной аммониевой соли и тетраэтоксисилана. При этом наиболее высокие характеристики продемонстрировал органоимодифицированный бентонит, полученный методом силилирования. Получены графики термогравиметрического анализа для трех образцов бентонита. Экспериментально определены индексы набухания для трех образцов бентонита активированного, органоимодифицированного катапавом и силаном. Показано, что после процесса органоимодификации бентонита растет его набухаемость в этаноле. Также в данной работе исследовано распределение частиц органоимодифицированного бентонита по размерам от 1 до 6000 нм.*

**Ключевые слова:** органоимодифицированный бентонит, органоимодификация бентонита, силилирование, полимерный наноккомпозит, силан, набухаемость.

## ORGANOMODIFICATION AND STUDY OF THE PROPERTIES OF NATURAL BENTONITE DEPOSIT OF THE CECHEEN REPUBLIC

Viskhanov S.S.<sup>1</sup>, Sapaev Kh.Kh.<sup>2</sup>, Slonov A.L.<sup>3</sup>, Ivanova L.V.<sup>4</sup>, Shaphenkov M.Yu.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Grozny State Oil Technical University

<sup>2</sup>Chechen State University

<sup>3</sup>Kabardino-Balkarian State University

<sup>4</sup>Russian State University of Tourism and Service

*Organomodification of bentonite was carried out using two methods. At the same time, organobentonite obtained by the silylation method demonstrates the highest quality characteristics. Graphs of thermogravimetric analysis for three samples of bentonite were obtained. Swelling indices were experimentally determined for three samples of activated bentonite and were organically modified with catapav and silane. It is shown that after the process of organomodification of bentonite, its swelling in ethanol increases. Also in this work, the distribution of organobentonite particles in sizes from 1 to 6000 nm were studied.*

**Keywords:** organobentonite, organomodification of bentonite, silylation, polymer nanocomposite, silane, swelling.

### Введение

Как известно, для улучшения свойств полимерные композиты наполняются различными наполнителями, такими как древесная мука, крахмал, сажа, технический углерод, графит, металлические порошки и др. [1, 2]. Одним из известных природных материалов, применяемых для этих целей, является бентонитовая глина (бентонит), основным компонентом которого является монтмориллонит. Для того, чтобы слоистая гидрофильная наноструктура бентонита взаимодействовала с органическими макромолекулами гидрофобного полимера требуется органоимодификация бентонита. Решается эта задача введением в бентонит поверхностно-активных веществ (ПАВ). При этом снижается поверхностное натяжение на межфазной границе, увеличивается расстояние между наноразмерными слоями бентонита, и создаются благоприятные условия для проникновения полимерных цепей в межплоскостное пространство и последующего их физико-химического взаимодействия. В зависимости от концентрации модификатора и эффективности процесса полученный состав имеет различные свойства.

По характеру обработки поверхности бентонита органоимодификацию можно разделить на физическую и химическую [3]. Наиболее распространенным является физический метод модифицирования глин. Для этого используют органические ПАВ. При этом, как правило, происходит реакция ионного обмена между неорганическими катионами бентонита и органическими ионами ПАВ. Анализ литературных источников [4-8] показал, что наиболее распространенными ПАВ для органоимодификации бентонитов являются четвертичные аммониевые соли. В результате гидрофильная поверхность глины переходит в гидрофобную форму. Данный метод позволяет увеличить расстояние между слоями глины и облегчает проникновение полимерных цепей в слоистую структуру глины. Однако этот способ имеет ряд недостатков. ПАВ аммония не обеспечивают прочную связь с поверхностью бентонита, полученный бентонит имеет низкую термическую стабильность и выгорает при температуре выше 150 °С. Это обстоятельство является большим минусом, так как полимерные композиты получают в основном методом экструзии при температурах выше температуры плавления полимера.

Наиболее перспективным в последнее время является органоимодификация бентонита соединениями из группы силанов [3, 9], при которой происходит химическое взаимодействие с бентонитом. Процесс силилирования (прививка силана) включает образование ковалентной связи между поверхностью бентонита и гидрофобным компонентом силана. Обработка поверхности с применением данного метода обеспечивает повышенную термостабильность по сравнению с физическим методом. При этом органосилан прочно закрепляется на поверхности глины, исключая попадания в окружающую среду. Также силаны служат ключевым звеном для улучшения межфазного взаимодействия между силилированным бентонитом и полимером благодаря понижению поверхностной энергии глины в результате прививки силана, что позволяет лучше диспергировать наночастицы бентонита в полимерной матрице. Наиболее доступными и распространенными соединениями для силилирования бентонита являются хлорсилан, тетраэтоксисилан, алкоксисилан, минопропилэтоксисилан и др. [10].

Бентонит подвергают органоимодификации после активации, так как наиболее полно и интенсивно этот процесс протекает у активированных бентонитов, имеющих высокую обменную емкость с обменными катионами  $\text{Na}^+$  [11]. Анализ литературных данных [3, 9, 10] показал перспективность направления в области исследования органоимодификации бентонита методом силилирования, которое позволит разрабатывать полимерные нанокомпозиты с улучшенными свойствами и расширить области применения бентонита.

### **Эксперимент**

В качестве сырья для получения органоимодифицированного бентонита в данной работе был использован бентонит Чеченского месторождения [12]. Для активации бентонита ионами натрия, в соответствии с [13] природный комковый бентонит смешивали с водой при соотношении глина – вода 1:1.35 и интенсивно перемешивали в течение 1 часа до образования однородной суспензии. В этот период происходит диспергирование бентонита и повышается удельная поверхность частиц бентонита. Далее для активации бентонита в мешалку вводили соль натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) в количестве 2 % от массы глины и продолжали перемешивание еще 30 мин. После этого бентонит разливали по лоткам и высушивали при комнатной температуре, получая пластины бентонита. Полученные пластины сушили при температуре 105–110 °С до постоянной массы, измельчали и затем просеивали через сито с размерами ячеек 100 мкм. В этом процессе происходит замена в бентоните обменных ионов железа, алюминия, магния на ионы натрия, которые обладают большой гидратационной способностью. Это приводит к росту набухаемости, то есть количества воды, поглощаемой межслойным пространством, и соответственно к увеличению расстояния между нанослоями бентонита, в которые должны проникнуть молекулы полимера.

Для физической органоимодификации бентонита в качестве ПАВ выбрано катионактивное вещество КАТАПАВ 1214.50 («НИИПАВ», Россия). Для этого предварительно готовили водную суспензию при соотношении бентонит-вода 1:10 посредством перемешивания на магнитной мешалке в течение одного часа при комнатной температуре. После этого в суспензию добавляли катапав и перемешивали еще в течение одного часа. Соотношения катапав / бентонит составляло, масс. % (15–5) : (85–95). Полученная суспензия отстаивалась в течение 24 часов для завершения процесса органоимодификации и формирования органоглины. Далее суспензию промывали дистиллированной водой и высушивали в пластиковой посуде при комнатной температуре, получая пластины бентонита толщиной 1–3 мм. После этого пластины бентонита сушили в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Далее бентонит измельчали и просеивали через сито с размерами ячеек 100 мкм.

Для химической органоимодификации бентонита использовался Тетраэтоксисилан (силан) с химической формулой  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ . Сначала готовили раствор силана и безводного этанола путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 1 часа. Массовое соотношение силан / этанол составило 1:10. Далее активированный бентонит диспергировали в растворе этанола и дистиллированной воды при соотношении 1:1,



перемешивая в магнитной мешалке в течение 40 мин. Процесс приготовления обоих растворов проходил при комнатной температуре в нормальных условиях. Затем раствор силана и глинистую суспензию в сосуде при постоянной температуре 60 °С перемешивали магнитной мешалкой в течение 8 часов. Конечное соотношение силан/бентонит/вода/этанол составило 1:4:10:20. Для поддержания температуры использовался водяной термостат TW-2.02. После этого модифицированную глину промывали этанолом для удаления избытка силана и далее высушивали в пластиковой посуде при комнатной температуре. Затем бентонит сушили в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С до постоянной массы, охлаждали в эксикаторе, измельчали и просеивали через сито с размерами ячеек 100 мкм.

В данной работе исследовали индекс набухания в этаноле для образцов бентонита активированного, а также органоимодифицированного катапавом и силаном. Для этого использовали стандартный метод ASTM D5889-95. При этом бентонит, согласно ГОСТ 28177-89, высушивали до постоянной массы при температуре 105–110 °С и измельчали в агатовой ступке до получения порошка, который затем просеивали через сито с размерами ячеек 100 мкм. Таким образом получали бентонит тонкого помола, указанный в ASTM D5889-95. Далее, 2 г навески бентонита тонкого помола насыпали на поверхность 100 мл воды, помещенной в мерный цилиндр. Насыпали бентонит порциями по 100 мг через каждые 10 мин. Это время необходимо для полного погружения и смачивания глины. Для проведения одного опыта требовалось более 3 часов, поэтому эксперименты проводились одновременно тремя опытами с целью определения среднего значения показателя. После окончания опыта сосуд с водой закрывали крышкой или полимерной пленкой и через 16–24 часа оценивали высоту столба осадка бентонита.

Электронные микрофотографии получены на растровом электронном микроскопе QUANTA 3D 200i в режиме высокого вакуума при увеличении 5000 раз. Распределение частиц по размерам исследовали методом динамического рассеяния света на анализаторе субмикронных частиц HORIBA LB 550 (Япония). Термические свойства образцов исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА), используя синхронный термический анализатор STA6000 от PerkinElmer (США) при скорости нагрева 5 °С /мин.

### Результаты и обсуждение

Для характеристики проведения процесса органоимодификации и оценки термических свойств образцов до и после органоимодификации проведен ТГА для образцов бентонита активированного (1), органоимодифицированного катапавом (2) и силаном (3) (рис. 1).

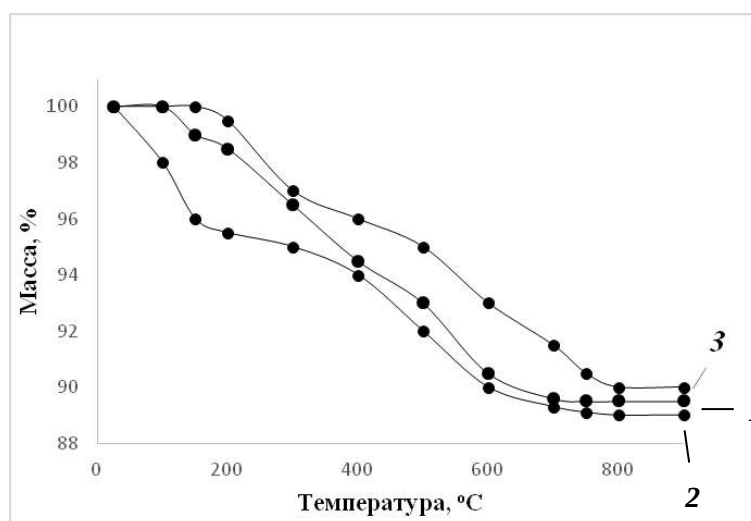


Рис. 1. ТГА для образцов бентонита активированного (1), органоимодифицированного катапавом (2) и силаном (3)

На рис. 1 видно, что у образца органоимодифицированного бентонита с катапавом при подъеме температуры до 300 °С зафиксировано потеря массы более 4 %, что характеризует деструкцию и выгорание органического компонента [11]. Образец органоимодифицированного бентонита с силаном показал наименьший показатель адсорбированной воды – менее 1 %. Дальнейшее потеря массы для всех образцов происходит за счет изменения структуры и разрушения кристаллической решетки обезвоженного бентонита [14].

На рис. 2 для исследуемых образцов бентонита представлены электронные микрофотографии, полученных при увеличениях 5000 раз.

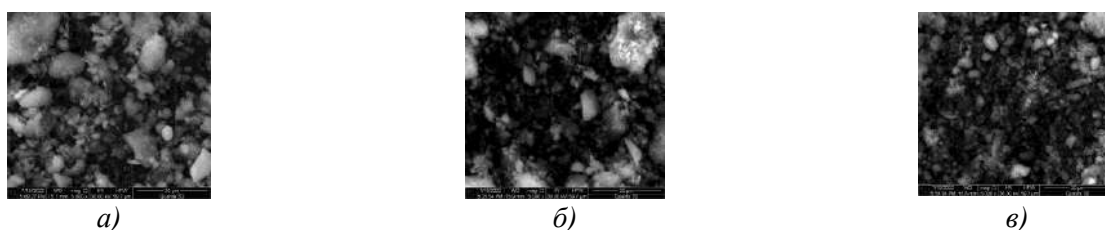


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов бентонита активированного (а), органофицированного катапавом (б) и силаном (в)

Структура бентонита состоит из наночастиц в виде пластин, они образуют пакеты частиц и далее кристаллы. Межпакетное расстояние определяет возможность вхождения полимерной молекулы в структуру бентонита. Это обстоятельство определяет степень улучшения свойств полученного нанокompозита. Характеристикой возможного межпакетного расстояния, определяющей качество бентонитовой глины, является ее набухаемость и способность увеличиваться в объеме. Набухаемость бентонита оценивается индексом набухания, который показывает способность бентонитов к диспергированию в водных или органических средах.

В табл. 1 представлены индексы набухания в этаноле для образцов бентонита активированного, а также органофицированного катапавом и силаном. В опытах отклонение от среднего значения составляет  $\pm 0,1$  мл/2г.

Таблица 1

Индексы набухания бентонитов

| Бентонит                     | Индекс набухания, мг/2г |
|------------------------------|-------------------------|
| Активированный               | 5,9                     |
| Органофицированный катапавом | 9,4                     |
| Органофицированный силаном   | 12,2                    |

Из табл. 1 видно, что после процесса органофицикации бентонита растет его набухаемость в этаноле. Это указывает на то, что органические молекулы этанола проникают в межслойное пространство, так как бентонит стал органофильным. Максимальный показатель набухаемости у образца бентонита, органофицированного силаном.

Нужно отметить, что после перемешивания суспензии в первые минуты происходит осаждение больших частиц бентонита и остается матовый столб, который светлеет в течение нескольких часов, достаточных для испытания многих образцов. После регистрации показателя индекса набухания для органофицированных образцов в пробирках оставался столб жидкости матового цвета, указывающий на наличие в этаноле частиц бентонита малого размера, который мы исследовали с помощью анализатора субмикронных частиц.

На рис. 3 приведены полученные результаты для образцов суспензий бентонита, органофицированного катапавом и силаном. Все образцы бентонита исследовались в этаноле. Для образца суспензии активированного бентонита в этаноле не удалось зарегистрировать размер частиц ввиду того, что частицы в течение нескольких секунд выпадали в осадок.



Рис. 3. Гистограмма распределения частиц по размерам для бентонита органофицированного катапавом и силаном

Из представленного видно, что для суспензии бентонита, органомодифицированного катапавом размер частиц начинается с 0,5 мкм, а средний размер частиц составляет 1,5 мкм. Для образца бентонита, органомодифицированного силаном, размеры частиц начинаются со 100 нм, а средний размер частиц составляет около 380 нм.

### **Выводы**

Двумя способами проведена органомодификация бентонита. При этом наиболее высокие характеристики демонстрирует органобентонит, полученный методом силилирования. Получены графики ТГА для трех образцов бентонита, из которых следует, что образец органобентонита с катапавом при подъеме температуры до 300 °С теряет массу более 4 % вследствие деструкции и выгорания органического компонента. Образец органобентонита с силаном показал наименьший показатель адсорбированной воды – менее 1 %. Экспериментально определены индексы набухания для трех образцов бентонита активированного, органомодифицированного катапавом и силаном. Показано, что после процесса органомодификации бентонита растет и его набухаемость в этаноле. Получены распределения частиц органобентонита по размерам от 1 до 6000 нм.

### **Библиография**

1. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // *Фундаментальные исследования*. 2017. Т. 10, № 3. С. 459465.
2. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г.С. Каца, Д.В. Микевски / пер. с англ. М.: Химия, 1981. 736 с.
3. He H., Tao Q., Zhu J., Yuan P., Shen W., Yang S. Silylation of clay mineral surfaces // *Applied Clay Science*. 2013. V. 71. P. 15–20.
4. Патент РФ № 2129577. Способ получения порошкообразного органофильного бентонита (бентона) / Кузин В.Б., Симонянц С.Л., Файнштейн И.З. 29.04.1999 г.
5. Патент РФ № 2393185. Способ получения органофильного бентонита / Бакун В.Г., Савостьянов А.П., Пономарев В.В., Кононенко С.А. 27.06.2010 г.
6. Патент РФ № 2398732. Способ получения полимерных нанокомпозитов / Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Тугорский И.А., Покидько Б.В., Битт В.В., Складневская Н.М., Волкова Т.С. 10.09.2010 г.
7. Патент РФ № 2369584. Способ органомодификации бентонитов (варианты) / Хаширова С.Ю., Сивов Н.А. 10.10.2009 г.
8. Патент РФ № 2456693. Электроизоляционная композиция / Кузнецов В.М., Ельцов С.Я., Кармов Х.А., Хаширова С.Ю., Борукаев Т.А., Микитаев А.К., Лигидов М.Х. 10.05.2011 г.
9. Choi Y.Y., Lee S.H., Ryu S.H. Effect of silane functionalization of montmorillonite on epoxy/\_montmorillonite nanocomposite // *Polymer Bulletin*. 2009. V. 63, № 2. P. 47–55.
10. Romanzini D., Piroli V., Frache A., Zattera A., Amico S. Sodium montmorillonite modified with methacryloxy and vinylsilanes: Influence of silylation on the morphology of clay/unsaturated polyester nanocomposites // *Applied Clay Science*. 2015. V. 114. P. 550–557.
11. Трофимова Ф.А., Демидова М.И., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Трофимов Л.В. Технология активации бентонитовых глин, их модификация и результаты применения органобентонитов в качестве перспективных термостабилизаторов эластомеров // *Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов*. Петрозаводск: Геологический институт КНЦ РАН, 2009. С. 121–126.
12. Межидов В.Х., Висханов С.С., Даудова А.Л. Химический состав и некоторые свойства бентонита месторождения Катайма (Чеченская Республика) // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки*. 2013. № 4 (173). С. 67–70.
13. Патент РФ № 2595125. Способ получения активированного порошкообразного бентонита / Межидов В.Х., Висханов С.С., Даудова А.Л., Эльдерханов А.С. 20.08.2016.
14. Анюхина А.В., Середин В.В., Андрианов А.В., Хлуденева Т.Ю. Влияние термической обработки глин на их адсорбцию по красителю метиленовый голубой // *Недропользование*. 2021. Т. 21, № 2. С. 52–57.

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ АРАБИНОКСИЛАНА

Гематдинова В.М.<sup>1</sup>, \*Канарская З.А.<sup>2</sup>, Канарский А.В.<sup>2</sup>,  
Зиганшина А.С.<sup>2</sup>, Дебердеев Т.Р.<sup>2</sup>, Хошимов С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Казанский инновационный университет им. В.Г. Тимирязова

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет

\*zosya\_kanarskaya@mail.ru

*Арабиноксилан содержится в клеточных стенках однолетних и многолетних растений. Арабиноксилан из сельскохозяйственного сырья используют в качестве гелеобразующих агентов, криостабилизаторов, пребиотиков, пленкообразователей и косметических средств, для получения пленок с высокой прочностью и смазывающей способностью. Арабиноксиланы используют в технологии нутрицевтических продуктов, что значительно расширяет ассортимент функциональных пищевых продуктов.*

**Ключевые слова:** арабиноксилан, злаковые культуры, вторичные ресурсы переработки сельскохозяйственного сырья.

## PROPERTIES AND USES OF ARABINOXYLAN

Gematdinova V.M.<sup>1</sup>, Kanarskaya Z.A.<sup>2</sup>, Kanarsky A.V.<sup>2</sup>,  
Ziganshina A.S.<sup>2</sup>, Deberdeev T.R.<sup>2</sup>, Khashimov S.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kazan Innovative University

<sup>2</sup> Kazan National Research Technological University

*Arabinoxylan found in the cell walls of annual and perennial plants. Arabinoxylans from agricultural raw materials provides gelling agents, cryostabilizers, prebiotic sources, film-forming and cosmetics for obtaining films with high strength and lubricity. The use of arabinoxylan in the technology for the production of nutraceutical products will significantly expand the range of functional food products.*

**Keywords:** arabinoxylan, cereals, secondary resources for processing agricultural raw materials.

### Введение

Арабиноксиланы обнаружены во всех зерновых злаках, включая рожь, пшеницу, ячмень, овес, рис, сорго, кукурузу, просо, а также в подорожнике, в семенах льна, траве пангола, побегах бамбука и других растениях [1, 2]. Среди обычных зерновых злаков самое высокое содержание арабиноксиланов обнаружено во ржи, затем в пшенице, ячмене, овсе, рисе и сорго. В зерне арабиноксиланы локализируются в клеточных стенках эндосперма, алейрона, отрубях и шелухе некоторых злаков. Однако в зависимости от рода и вида, количество и молекулярная структура арабиноксиланов в определенной ткани могут варьироваться. В частности, в цельном зерне овса общее содержание арабиноксилана составляет 2,0–2,73 %, из них водорастворимого 0,1–0,2 %. В овсяных отрубях общее содержание арабиноксилана 3,0–4,1 %, водорастворимого 0,08–0,16 %. В овсяной муке общее содержание арабиноксилана 0,7–1,2 %, водорастворимого 0,06–0,13 %. В шелухе общее содержание арабиноксилана 8,8 %, водорастворимого 0,4 % [3].

Целью данного обзора является определение перспективности получения и применения арабиноксилана.

Для достижения данной цели поставлены следующие задачи: провести анализ научно-исследовательской литературы, позволяющий показать перспективность промышленного производства и использования арабиноксилана в различных отраслях промышленности.

**Экстракция, выделение и очистка арабиноксиланов.** Распространенный способ выделения арабиноксиланов из растений основан на водной экстракции из цельного зерна или из конкретных тканей растений этого полимера. Если вода используется в качестве экстракционной среды, полученный экстракт содержит водорастворимые арабиноксиланы наряду с водорастворимыми белками, сахарами и другими полисахаридами и минералами, которые разделяют многоступенчатой очисткой.

В зависимости от генотипического или клеточного происхождения арабиноксиланов, значительная часть этих полимеров не может экстрагироваться водой. В неповрежденной стенке арабиноксиланы сшивают другие составляющие клеточной стенки, образуя структуру, которая устойчива к растворению в воде [4]. Нерастворимость арабиноксиланов объясняют наличием ковалентных сил связи (например, водородные связи, ван-дер-ваальс) между собой и с другими полимерами клеточной стенки. Эти факторы обуславливают применение щелочной обработки растительного сырья для получения водорастворимого арабиноксилана.

После экстракции водой или щелочными растворами для получения арабиноксиланов высокой чистоты удаляют крахмал, белки и  $\beta$ -глюканы. Процедуры очистки обычно включают инактивацию эндогенных ферментов в водных экстрактах и использование гидролитических ферментов для посторонних веществ. Из получаемых арабиноксиланов супернатантов арабиноксиланы осаждают этанолом. Получаемый продукт содержит около 50 % арабиноксиланов. Дополнительная стадия очистки основана на обработке растворенного арабиноксилана монтмориллонитовой глиной. Такая обработка увеличивает содержание арабиноксилана в готовом продукте до 93 %, но содержит следы белков [5].

Значительный интерес вызывает извлечение и очистка арабиноксиланов из вторичных ресурсов переработки сельскохозяйственного сырья: пивной дробины, соломы, стеблей, пшеничных или ржаных отрубей, шелухи, свекловичного жома, кукурузных початков и т. п. Эти виды сырья являются потенциальными источниками арабиноксиланов, поскольку они богаты нецеллюлозными полисахаридами, при этом арабиноксиланы являются основным компонентом.

Выделение соединений ксилана из стенок клеток затруднено из-за наличия лигнина и лигнин-углеводных связей. Выделение арабиноксиланов из неэндоспермических тканей обычно включает делигнификацию перед щелочной экстракцией ксиланов [6]. Проводят комбинированную делигнификацию с 37 %-ным хлоритом натрия и щелочное экстрагирование с 43 %-ным гидроксидом натрия, делигнификацию щелочную и  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$  с целью замены опасной  $\text{NaClO}_2$ . Процессы выделения дополняют экстракцией сырья при высокой температуре ( $\sim 140^\circ\text{C}$ ) [7].

Гидролиз гликозидных связей в гемицеллюлозе и расщепление гемицеллюлоза-лигнин при паровой обработке делают арабиноксиланы растворимыми. Доказано, что применение ультразвука при экстракции полисахаридов ксилана из лигнинсодержащих зерновых оболочек в отрубях сокращает общее время экстракции и уменьшает потребление  $\text{NaOH}$  [8]. Кроме того, ультразвук может быть использован при подготовке водорастворимых арабиноксиланов с различным соотношением  $\text{Ara/Xyl}$  и богатых фенолом гетероксиланов, потенциально применимых в пищевых продуктах, промышленности, фармацевтических препаратах и косметике.

Содержание арабиноксилана в различных частях растительного сырья неоднородно, поэтому предлагается механическое фракционирование частей тканей растений с размолотом на мельницах. Такой способ выделения арабиноксиланов сокращает расходы на химическую обработку и сохраняет пищевые ингредиенты и фитовещества (полифенолы, фитостеролы, витамины и т. д.), естественно присутствующие в зерновых тканях. Удалением внешних слоев оболочки зерна ячменя фракционированием зерновой оболочки в сочетании с ударными воздействиями, абразивной обработкой, позволяют получать фракции волокон, содержащих до 25 % водорастворимых  $\beta$ -глюканов и 12 % арабиноксиланов. Целесообразность применения физических методов обогащения сырья подтверждается исследованиями, которыми установлено, что арабиноксиланы в стенках богатой околоплодником фракции имели соотношение  $\text{Ara/Xyl}$ , равное 0,93, в стенках клеток фракции богатых алейронами, отношение  $\text{Ara/Xyl}$  составило 0,59 [9].

**Получение ксилополисахаридов.** Доказана пребиотическая активность арабиноксилоолигосахаридов [10], полученных частичным деградированием арабиноксиланов, выделенных из биомассы сельскохозяйственных растений. Ксилоолигосахариды увеличивают рост здоровой кишечной микрофлоры при подавлении роста патогенных организмов. Преобразование арабиноксиланов в ксилоолигосахариды осуществляют гидролитической обработкой при высоких температурах, ферментативной или кислотной конверсией сырья или путем гидролиза изолированных полисахаридов. В качестве ферментов используют эндо- $\beta$ -(1,4)-ксиланазы, которые гидролизуют внутренние  $\beta$ -(1,4) связи в арабиноксилановой цепи [11]. Очистка ксилополисахаридов из гидролизатов включает селективную адсорбцию и/или хроматографическое разделение. Фенольные фрагменты в арабиноксиланах и арабиноксилоолигосахаридах способствуют антиоксидантной и антимикробной активности [12].

**Молекулярная структура арабиноксиланов.** Арабиноксиланы состоят из линейной цепной основы  $\beta$ -D-ксилопиранозила ( $\text{Xylp}$ ) остатков, связанные через (1,4) гликозидные связи.  $\beta$ -L-Арабинофуранозил ( $\text{Araf}$ ) остатки присоединены к некоторым остаткам  $\text{Xylp}$  в O-2, O-3 и/или на обоих O-2,3, что приводит к образованию четырех структурных элементов в молекулярной структуре арабиноксиланов: монозамещенный  $\text{Xylp}$  в O-2 или O-3, дизамещенный  $\text{Xylp}$  в O-2,3, и незамещенного  $\text{Xylp}$  (рис. 1).

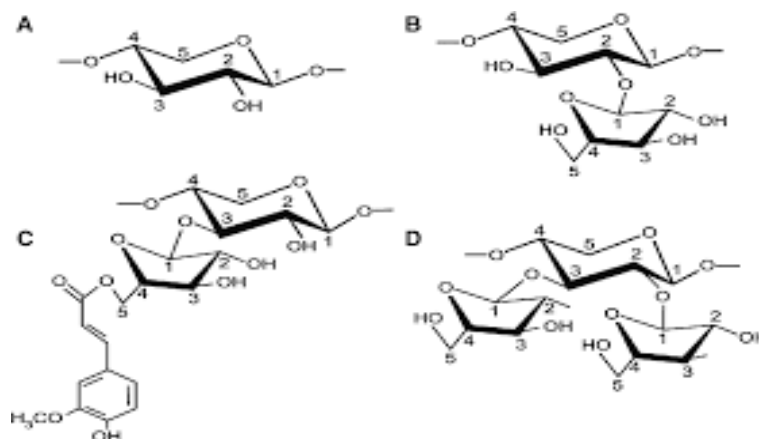


Рис. 1. Структурные элементы, присутствующие в арабиноксиланах:  
а) незамещенный Xylp; в) монозамещенный Xylp на O-2; с) монозамещенный Xylp на O-3 с остатком феруловой кислоты Araf; д) дизамещенный Xylp на O-2,3

Большинство остатков Araf в арабиноксиланах присутствует в виде мономерных заместителей, однако небольшая доля олигомерных боковых цепей, состоящих из двух или более остатков Araf, соединены через 1,2, 1,3 и 1,5-связи. Арабино (глюкуроно) – ксиланы из вторичных стенок тканей околоплодника и отрубей несут 4-О-метил-глюкуроновой кислоты.

Уникальной особенностью арабиноксиланов является присутствие гидроксикоричных кислот, феруловая и *p*-коумариновая, этерифицированы до O-5 Araf, связанного с O-3 ксилозы остатками. Феруловые эфиры могут димеризоваться через фенокси-радикалы в сложные эфиры дегидродиферата, которые отвечают за ковалентное сшивание между цепями арабиноксиланов. Ковалентное сшивание через разные мосты частично отвечает за нерастворимость арабиноксиланов. Степень сшивания нерастворимых арабиноксиланов в 8–39 раз выше, чем водорастворимых [13]. Остатки феруловой кислоты также участвуют в сшивании между арабиноксиланами и лигнином или арабиноксиланами и белком (через тирозин), тем самым способствуя сцеплению, ограничивая расширение клеток и контролируя механические свойства зрелых тканей [14]. Термическая стабильность и сохранение формы растительных клеток, гелеобразующие свойства зерновых арабиноксиланов и ограниченная разрушаемость клеточной стенки жвачными животными обусловлены формированием феруловых связей [15].

Молекулярные особенности арабиноксиланов зависят от генотипического происхождения и расположения в клетках тканей растения и оцениваются отношением арабинозы к остаткам ксилозы (Ara/Xyl), характера замещения и средней степени полимеризации (DP) ксилановой структуры и присутствия других заместителей. Соотношение мономеров Araf/Xyl указывает на степень разветвления в полимерной цепи. В зерне соотношение Araf/Xyl может обычно варьироваться от 0,3 до 1,1 в зависимости от клеточной стенки.

**Анализ и определение арабиноксиланов.** Содержание арабиноксилана в зерне и зерновых фракциях можно определить по колориметрическим реакциям фторглюцинол-HCl или орцинол-HCl, которые показывают высокую точность, однако не абсолютно специфичны для пентоз. Кроме того, содержание арабиноксиланов может быть получено из количества остатков Araf и Xyl после полного гидролиза тканей зерна или препаратов, содержащих эти полимеры с последующим хроматографическим анализом (ВЭЖХ или ГХ). Водорастворимые арабиноксиланы можно количественно определить после экстракции водой и определения пентозных сахаров колориметрическим или хроматографическим методами. Измерение вязкости водных экстрактов из зерна обеспечивает косвенный способ оценки содержания водорастворимых арабиноксиланов, однако на точность этого метода влияет присутствие эндогенной или микробной эндоксиланазы, которая влияет на результаты [16]. Метод NIR-спектроскопии рекомендуется для определения содержания арабиноксиланов [17].

**Растворимость и гелеобразующие свойства арабиноксиланов.** Растворимость арабиноксиланов взаимосвязана с присутствием арабинозных заместителей в ксилановой цепи. Показано, что при удалении из боковых частей Araf растворимость арабиноксиланов может резко снижаться, особенно при соотношении Araf/Xyl ниже 0,43. Предполагается, что разветвленные цепи объединяются и осаждаются из раствора, образуя нековалентные ассоциации между незамещенными областями полимерных цепей. Растворимость арабиноксиланов также связана с распределением Araf вдоль ксилана, а также длиной цепи [18].

Зерновые арабиноксиланы, содержащие остатки феруловой кислоты, способны образовывать гелевые структуры, стабилизированные ковалентными связями между ферулоильными группами соседних цепей. Гелеобразование арабиноксиланов индуцируется свободными радикалами, такими как  $H_2O_2$ /пероксидаза, лакказа/кислород, линолевая кислота/липоксигеназа, хлорид железа.

Молекулярные свойства арабиноксиланов влияют на потенциал гелеобразования и жесткость гелей. Прочные гелевые структуры получают с арабиноксиланами, имеющими высокое содержание остатков феруловой кислоты, высокую молекулярную массу и низкую степень замещения [19].

Концентрация полимеров и окислителей также влияет на скорость и степень гелеобразования. Одновременное образование нековалентных связей (Н-склеивание) между цепями арабиноксиланов, определяемых их молекулярными свойствами, способствует общей прочности гелей арабиноксиланов [20].

**Технологическая функциональность и потенциальные области применения арабиноксиланов. Роль арабиноксиланов в хлебопечении.** Арабиноксиланы играют значительную роль на разных этапах производства хлеба, а также влияют на хранение, органолептические и питательные свойства конечного продукта. Считается, что водорастворимые арабиноксиланы повышают вязкость теста и, следовательно, оказывают положительное влияние на структуру теста и ее стабильность. Присутствие водорастворимых пентозанов усиливает клейковину и уменьшает необратимые изменения, происходящие при нагревании клейковины. Объем хлеба и структура крошки усиливаются добавлением водорастворимых арабиноксиланов в тесто [21]. Общий эффект арабиноксиланов на хлеб зависит от концентрации и молекулярной структуры (размера) этих полимеров в тестовой системе. Выше оптимального количества арабиноксиланы вызывают увеличение вязкости теста и иные негативные факторы, снижая их полезное влияние на качество хлеба.

Водонерастворимые арабиноксиланы, которые остаются в тестовой системе как дискретные частицы, т. е. фрагменты клеточной стенки, могут снизить растяжимость клейковины и скорость ее агрегации [22]. Водонерастворимые арабиноксиланы уменьшают объем хлеба и создают более грубые и твердые крошки. Однако их отрицательное влияние можно снизить, обрабатывая нерастворимые в воде арабиноксиланы ферментами эндоксиланазами [23]. Эти ферменты катализируют превращение водонерастворимых арабиноксиланов к высокомолекулярным водорастворимым аналогам. Добавление оптимальных доз ксиланаз улучшает консистенцию теста, стабильность ферментации, объем хлеба и структуру крошки [24].

**Применение арабиноксиланов в промышленности.** Водная экстракция арабиноксиланов из зерновых и сельскохозяйственных побочных продуктов обеспечивает получение гелеобразующих агентов, криостабilizаторов, источников пребиотиков и различных веществ непивевого применения, таких как пленкообразование и косметические средства.

Гели арабиноксилана обладают огромной водоудерживающей способностью до 100 г воды на грамм сухого сшитого полимера. Гидратационные свойства сшитых арабиноксиланов не чувствительны к электролитам, вопреки многим синтетическим гидрогелям. Емкость арабиноксиланов для впитывания воды увеличивается с увеличением количества эффективных сшивок до оптимальной их концентрации, за пределами которых проникновение воды в структуру полимера и набухание прекращается.

Белки, встроенные в сеть арабиноксилановых гелей, сопротивляются ферментативному гидролизу [25]. Реологические свойства арабиноксилановых гелей могут контролироваться либо изменением начального содержания феруловой кислоты или концентрацией полимеров перед гелеобразованием.

Возможностью арабиноксиланов поглощать и выделять белки также можно манипулировать [26]. Возможность модулировать выделение белка из арабиноксилановых гелей делает их полезными для контролируемой доставки терапевтических белков и, возможно, для контролируемых высвобождений активных веществ в пищу, косметической и фармацевтической промышленности.

**Пленкообразующие свойства.** Углеводные пленки и покрытия могут эффективно контролировать влагу, кислород, липиды, аромат пищевых продуктов, что повышает качество, безопасность и срок хранения продуктов. Арабиноксиланы из зерна и побочных продуктов его переработки рекомендованы для получения пленок с высокой прочностью и смазывающей способностью с добавлением и без добавления пластификаторов [27].

Водорастворимые арабиноксиланы являются потенциальными кандидатами в качестве криостабилизирующих агентов в продуктах питания и лекарствах. Их способность ингибировать образование льда можно объяснить путем увеличения объемной вязкости с ростом кристаллов льда при охлаждении [28].

Некоторые арабиноксиланы обладают поверхностно-активными свойствами, которые делают их пригодными для стабилизирующих эмульсий и белковой пены. Небольшое количество фенольных соединений и белков могут давать арабиноксиланам возможность для гидрофобных взаимодействий [29].

**Физиологическое влияние арабиноксиланов.** Арабиноксиланы относят к растворимым и нерастворимым пищевым волокнам. Водорастворимые арабиноксиланы, как полагают, увеличивают вязкость дигеста в тонком кишечнике и ухудшают дисперсию и смешение пищевой массы с флюидным слоем, смежным с поверхностью слизистой оболочки. Арабиноксиланы замечены в замедлении скорости абсорбции глюкозы и снижении гликемического индекса, а также оказывают положительное влияние на стабилизацию массы тела. Однако точные механизмы этих биохимических реакций еще не были полностью объяснены [30].

Арабиноксиланы не перевариваются в тонком кишечнике, но потенциально обеспечивают ферментируемый источник углерода для микроорганизмов, обитающих в толстом кишечнике. Многочисленные исследования показали, что и арабиноксиланы, и арабиноксиланолигосахариды могут усилить рост потенциально способствующих укреплению здоровья бактерий. Кишечные бактерии, которые могут успешно размножаться поли- и олигосахаридами, включают множество *Bifidobacterium*, *Bacteroides*, *Lactobacillia* и *Clostridia* [31].

Ферментация арабиноксиланов кишечными бактериями человека связана с производством короткоцепочечных жирных кислот: бутират, пропионат и ацетат, которые контролируют содержание холестерина [32].

Молекулярная структура арабиноксиланов, а также состав и физическая форма препаратов арабиноксилана, по-видимому, влияет на их ферментативность. Водонерастворимые арабиноксиланы или незамещенные ксиланы, вероятно, не будут ферментироваться кишечной микрофлорой. [33]. Щелочная и ксиланазная обработки, экструзия или другая предварительная обработка зерновых фракций улучшают скорость и степень ферментации, чему способствует частичная солюбилизация арабиноксиланов [34]. Водонерастворимые и неферментируемые арабиноксиланы, как и другие нерастворимые пищевые волокна, увеличивают объем фекалий и уменьшают время прохождения их через толстый кишечник. Водорастворимые арабиноксиланы известны своими слабительными и снижающими холестерин свойствами [35].

Другая полезная роль арабиноксиланов в рационе человека может быть связана с их антиоксидантными свойствами, обусловленными присутствием гидроксикоричных кислот, связанных с этими полимерами [36].

### **Заключение**

Арабиноксилан – гемицеллюлоза, содержащаяся в клеточных стенках растений, включая древесину, злаковые зерна, шелуху и другие. Он состоит из двух пентозных сахаров, арабинозы и ксилозы. Молекулярные особенности арабиноксиланов зависят от генотипического происхождения и расположения в клетках тканей растения. Максимальное количество арабиноксиланов присутствует во ржи, затем в пшенице, ячмене, овсе, рисе и сорго. Значительный интерес вызывает извлечение и очистка арабиноксиланов из вторичных ресурсов переработки сельскохозяйственного сырья. Арабиноксиланы играют значительную роль на разных этапах производства хлеба, а также влияют на хранение, органолептические и питательные свойства конечного продукта. Водная экстракция арабиноксиланов из зерновых и сельскохозяйственных побочных продуктов обеспечивает получение гелеобразующих агентов, криостабилизаторов, источников пребиотиков и различных веществ непитевого применения, таких как пленкообразование и косметические средства. Арабиноксиланы из зерна и побочных продуктов его переработки рекомендованы для получения пленок с высокой прочностью и смазывающей способностью с добавлением и без добавления пластификаторов. Арабиноксиланы активны для профилактики и лечения различных заболеваний. Использование арабиноксилана в технологии производства нутрицевтических продуктов значительно расширит ассортимент функциональных пищевых продуктов, представленных на рынке Российской Федерации.

### **Библиография**

1. Fischer M.H., Yu N., Gray G.R., Ralph J., Anderson L. The gelforming polysaccharide of psyllium husk (*Plantago ovata* Forsk) // *Carbohydr.* 2004. V. 339, N 11. P. 2009–2017.
2. Aleksandra J.R., Komisarzyk K.A., Bartłomiej E.N., Makowski M.B. The influence of arabinoxylans on the quality of grain industry products // *European Food Research and Technology.* 2016. V. 242, N 3. P. 295–303.
3. Fry S.C. Primary cell wall metabolism: tracking the careers of wall polymers in living plant cells // *New Phytologist.* 2004. V. 161, N 3. P. 641–675.
4. Bataillon M., Mathaly P., Cardinali Nunes A-P., Duchiron F. Extraction and purification of arabinoxylans from destarched wheat bran in a pilot scale // *Industrial Crop Products.* 1998. V. 8, N 1. P. 37–43.



5. Figueroa-Espinoza M.C., Sée J.B., Zargani M.R., Rouau X. Enzymatic solubilization of arabinoxylans from native, extruded, and high-shear-treated rye bran by different endo-xylanases and other hydrolytic enzymes // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004. V. 52, N 13. P. 4240–4249.
6. Dkova H.Z., Lova Z.K., Ebringerova A. Comparison of conventional and ultrasound-assisted extraction of phenolics-rich heteroxylans from wheat bran // *Ultrasonic Sonochemistry*. 2008. V. 15. P. 1062–1068.
7. Harris P.J., Chavan R.R., Ferguson L.R. Production and characterization of two wheat-bran fractions: an aleurone-rich and a pericarp-rich fraction // *Molecular Nutrition & Food Research*. 2005. V. 49, N 6. P. 536–545.
8. Grootaert C. et al. Microbial metabolism and prebiotic potency of arabinoxylans oligosaccharides in the human intestine // *Trends Food Science & Technology*. 2007. V. 18, N 2. P. 64–71.
9. Trogh I., Andersson A.A.M., Courtin C.M., Aman P. The combined use of hull-less barley flour and xylanase as a strategy for wheat, hull-less barley flour breads with increased arabinoxylan and (1.3) (1.4)- $\beta$ -D-glucan levels // *Journal Cereal Science*. 2004. V. 40, N 3. P. 257–267.
10. Katapodis P., Vardakou M., Kalogeris T., Kekos D., Macris B., Christakopoulos P. Enzymatic production of a feruloylated oligosaccharide with antioxidant activity from wheat flour arabinoxylans // *European Journal of Nutrition*. 2003. V. 42, N 1. P. 55–60.
11. Bunzel M., Ralph J., Funk C., Steinhart H. Isolation and identification of a ferulic acid dehydrotrimers from saponified maize bran insoluble fibre // *European Food Research and Technology*. 2003. V. 217. P. 128–133.
12. Piber M., Koehler P. Identification of dehydro-ferulic acid  $\pm$  tyrosine in rye and wheat: evidence for a covalent cross-link between arabinoxylans and proteins // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2005. V. 53, N 13. P. 5276–5284.
13. Parker C.C., Parker M.L., Smith A.C., Waldron K.W. Thermal stability of texture of water chestnut may be dependent on 8,80-diferulic acid (aryltetralyn form) // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2003. V. 51, N 7. P. 2034–2039.
14. Saulnier L., Sado P.E., Branlard G., Charmet G., Guillon F. Wheat arabinoxylans: exploiting variation in amount and composition to develop enhanced varieties // *Journal of Cereal Science*. 2007. V. 46. P. 261–281.
15. Kacura-Kova M., Wellner N., Ebringerova A., Hromadkova Z., Wilson R.H., Belton P.S. Characterisation of xylan-type polysaccharides and associated cell wall components by FT-IR and FT-Raman spectroscopies // *Food Hydrocolloids*. 1999. V. 13. P. 35–41.
16. Izydorczyk M.S., Dexter J.E. Barley  $\beta$ -glucans and arabinoxylans: Molecular structure, physicochemical properties, and uses in food products // *Food Research International*. 2008. V. 41. P. 850–869.
17. Carvajal-Millan E., Guilbert S., Morel M.H., Micard V. Impact of the structure of arabinoxylan gels on their rheological and protein transport properties // *Carbohydrate Polymers*. 2005. V. 60. P. 431–438.
18. Santos D.M., Monteiro J.S.R., Da Silva J.A.L. Small strain viscoelastic behavior of wheat gluten-pentosan mixtures // *European Food Research and Technology*. 2005. V. 221, N 3/4. P. 398–405.
19. Wang M., Van Vliet T., Hamer R.J. How gluten properties are affected by pentosans // *Journal of Cereal Science*. 2004. V. 39. P. 395–402.
20. Courtin C.M., Delcour J.A. Arabinoxylans and endoxylanases in wheat flour bread-making // *Journal of Cereal Science*. 2002. V. 35. P. 225–243.
21. Jiang Z.L.X., Yang S.L.L., Tan S. Improvement of the breadmaking quality of wheat flour by the hyperthermophilic xylanase B from *Thermotoga maritime* // *International Food Research Journal*. 2005. V. 38. P. 37–43.
22. Vansteenkiste E., Babot C., Rouau X., Micard V. Oxidative gelation of feruloylated arabinoxylan as affected by protein. Influence on protein enzymatic hydrolysis // *Food Hydrocolloids*. 2004. V. 1, N 4. P. 557–564.
23. Carvajal-Millan E., Guilbert S., Morel M.H., Micard V. Impact of the structure of arabinoxylan gels on their rheological and protein transport properties // *Carbohydrate Polymers*. 2005. V. 60. P. 431–438.
24. Höije A., Sandström C., Roubroeks J.P., Andersson R., Gohil S., Gatenholm P. Evidence of the presence of 2-O-beta-D-xylopyranosyl-alpha-L-arabinofuranose side chains in barley husk arabinoxylan // *Carbohydrate Research*. 2006. V. 341, N 18. P. 2959–2966.
25. Fessas D.A., Schiraldi State diagrams of arabinoxylan-water binaries // *Thermochimica Acta*. 2001. V. 370. P. 83–89.

26. Garcia A.L., Otto B., Reich S.C., Weickert M.O., Steiniger J., Machowetz A., Rudivich N.N., Mohlig M., Katz N., Speth M., Meuser F., Doerfer J., Zunft H.J.F. Pfeiffer A.H.F., Koebnick C. Arabinoxylan consumption decreases postprandial serum glucose, serum insulin and plasma total ghrelin response in subjects with impaired glucose tolerance // *European Journal of Clinical Nutrition*. 2007. V. 61. P. 334–341.

27. Grootaert C., Delcour J.A., Courtin C.M., Broekaert W.F., Verstraete W., Van De Wiele T. Microbial metabolism and prebiotic potency of arabinoxylans oligosaccharides in the human intestine // *Trends Food Science and Technology*. 2007. V. 18, N 2. P. 64–71.

28. Hopkins M.J., Englyst H.N., Macfarlane S., Furrie E., Macfarlane G.T. Degradation of cross-linked and non-cross-linked arabinoxylans by the intestinal microbiota in children // *Journal of Applied & Environmental Microbiology*. 2003. V. 69, N 11. P. 6354–6360.

29. Harris P.J., Chavan R.R., Ferguson L.R. Production and characterization of two wheat-bran fractions: an aleurone-rich and a pericarp-rich fraction, *Mol. Nutr.* // *International Food Research Journal*. 2005. V. 49, N 6. P. 536–545.

30. Aura A.M., Karppinen S., Virtanen H., Heinonen S., Nurmi T., Adlercreutz H., Poutanen K. Processing of rye bran influences both the fermentation of dietary fibre and the bioconversion of lignans by human faecal flora in vitro // *Journal of Food Science*. 2005. V. 85, N 12. P. 2085–2093.

31. Uehleke B., Ortiz M., Stange R. Cholesterol reduction using psyllium husks – Do gastrointestinal adverse effects limit compliance? Results of a specific observational study // *Phytomedicine*. 2008. V. 15, N 3. P. 153–162.

32. Rondini L., Peyrat-Maillard M.N., Marsset-Baglieri A., Fromentin G., Durand P., Tomeâ D., Prost M., Berset C. Bound ferulic acid from bran is more bioavailable than the free compound in rat // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2004. V. 52. P. 4338–4343.

33. Закирова А.Ш., Ягофаров Д.Ш., канарский А.В., Сидоров Ю.Д. Применение фотокolorиметрического метода для количественного определения амилозы в крахмале // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. № 10. С. 195–197.

34. Ивлева А.Р., Канарская З.А., Хузин Ф.К., Гематдинова В.М. Перспектива применения биологически активных добавок в пищевых продуктах для геродиетического питания // *Вестник Международной академии холода*. 2017. № 2. С. 18–25.

35. Гематдинова В.М. Овсяные отруби - перспективное сырье для получения β-глюкана // *Актуальная биотехнология*. 2018. № 1. С. 4–7.

36. Зимагулова Л.А., Гематдинова В.М., Канарский А.В. Синтез молочной кислоты грибов *Rhizopus Oryzae* культивированием на питательной среде из овсяных отрубей // *Вестник Казанского технологического университета*. 2016. Т. 19, № 16. С. 112–115.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРОИЗВОДНЫМИ ФЕНОТИАЗИНА

\*Журавков С.П., Бойцова Е.Л., Королев М.С.

Томский политехнический университет

\*boi5@list.ru

*Приведены результаты исследования оценки стабилизирующего действия производных ФТ. Для этих целей использовали порошок промышленного нестабилизированного полипропилена (ПП). Термоокислительную деструкцию полимерных композиций исследовали методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализ. Представлены результаты изменения механических свойств композиций: предела текучести при растяжении ( $\sigma_m$ ), относительного удлинения ( $\epsilon$ , %). Установлен олигомерный продукт, который обладает достаточно высоким стабилизирующим действием.*

**Ключевые слова:** термостабилизация, полимер, производные фенойтиазина, Ирганокс, термоокислительная деструкция.

## STABILIZATION OF POLYPROPYLENE BY PHENOTHIAZINE DERIVATIVES

Zhuravkov S.P., Boytsova E.L., Korolev M.S.

Tomsk Polytechnic University

*The results of the study of the evaluation of the stabilizing effect of FT derivatives are presented. For these purposes, industrial unstabilized polypropylene (PP) powder was used. Thermal-oxidative degradation of polymer compositions was studied by thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analysis methods. The results of changing the mechanical properties of the compositions are presented: tensile yield strength ( $\sigma_t$ ), relative elongation ( $\epsilon$ , %). It has been established that it is an oligomeric product that has a sufficiently high stabilizing effect.*

**Keywords:** thermal stabilization, polymer, phenothiazine derivatives, Irganox, thermal oxidative degradation.

Традиционный путь повышения стабильности полимера – введение в него специальных добавок – стабилизаторов, замедляющих процесс старения [1, 2]. Наиболее распространённый класс стабилизаторов – антиоксиданты, так как основной причиной ухудшения эксплуатационных свойств изделий из пластмасс является протекание термоокислительных процессов.

Для стабилизации полимеров в настоящее время используют большое количество различных АО. В основном это низкомолекулярные соединения из классов ароматических аминов, пространственно-затруднённых фенолов, серусодержащих, фосфорорганических соединений [3].

Необходимость исключения потерь антиоксидантов из полимерных материалов обусловило появление нового направления в области стабилизации: использование высокомолекулярных антиоксидантов (ВАО) и антиоксидантов, химически связанных с полимером, стабильность которого необходимо повысить [4, 5]. Метод химического связывания антиоксидантов с макромолекулами полимера обеспечивает получение стабилизированного материала без дополнительного введения ингибиторов окисления. Однако реализация такого способа стабилизации – сложная технологическая задача. Синтез высокомолекулярных антиоксидантов более прост, чем введение ингибирующих групп в молекулу полимера [6–8].

Известно использование производных ФТ для термостабилизации полиамидов [7], полиуретанов [8], природных и синтетических каучуков [9], отвержденных эпоксидных [10] и фенолформальдегидных смол резольного типа [11], также для термо- и светостабилизации сплошных и ячеистых эластомеров [12]. Ранее возможность использования производных ФТ для стабилизации полиолефинов была недостаточно изучена. С этой целью нами синтезирован и исследован ряд как новых, так и ранее известных производных ФТ.

В качестве объектов исследования использовали: 10-аллилфенотиазин (10-АллФТ) [13], цис-10-пропенилфенотиазин (цис-10-ПФТ) [13], смесь цис/транс-10-пропенилфенотиазина (соотношение изомеров 55:45 соответственно) [13], S-окись ДПФТ (ДПФТО) [13], 2-метил-1-этил-3(10-фенотиазинил)-2,3-дигидро-1Н-пиридо-[3,2,1-k,l]фенотиазин (ДПФТ) [14], 02-метил-1-этил-1Н-пиридо-[3,2,1-k,l]фенотиазин (ПирФТ) [15] и две фракции олигомеров 10-пропенилфенотиазина (ОПФТ 1) и (ОПФТ 2) [16].

Для оценки стабилизирующего действия производных ФТ использовали порошок промышленного нестабилизированного полипропилена (ПП) производства ОАО «ТНХК» марки 21020. Композиции на основе ПП получали механическим перемешиванием порошков полимеров с диаметром частиц <0,5 мм и добавками производных ФТ в гомогенизаторе типа «Vibrator GM 9458» (ГДР). Для сравнения применяли стандартные композиции с широко применяемым в промышленности стабилизатором «Ирганокс 1010» (Швейцария).

Термоокислительную деструкцию полимерных композиций исследовали методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) на дериватографе «МОМ» (Венгрия) при ограниченном доступе кислорода (закрытый платиновый тигель) и в условиях интенсивного воздухообмена (тарельчатые платиновые тигли, 5 тарелок). Масса образца 0,05 г, эталоном служил  $\alpha$ -оксид алюминия. В качестве критерия оценки термостойкости композиций принималась температура начала разложения ( $T_{н.р.}$ ), определяемая по термогравиметрической (ТГ) кривой и соответствующая началу уменьшения массы образца и разность между температурами разложения стабилизированного и нестабилизированного полимера ( $\Delta T$ ). Эффективную энергию активации ( $E_a$ ) процесса деструкции полимеров рассчитывали по методикам, предложенным в работах [17, 18] при потере массы образцов 0,5–10 %.

Кроме того, эффективность стабилизаторов оценивали с помощью стандартных методов. Оценку термостабилизирующего эффекта добавок в композициях на основе полипропилена проводили по ТУ 301-05-91, по времени накопления в них кислых продуктов деструкции полимера в процессе старения при 180 °С и 160 °С в токе кислорода ( $\tau_{рн}$ ) и по методике ГОСТ 26996-86 «Полипропилен и сополимеры пропилена», п. 5. 12 при 150 °С для ПП.

Показатель текучести расплава (ПТР) в г/10 мин определяли по ГОСТ 11645-2021 при температуре 230±0,5 °С и нагрузке 2,16 кг на экструзионном пластомере с диаметром сопла 2,095±0,005 мм после выдержки материала в приборе в течение 4–5 минут. Термомеханическую деструкцию ПВЭД проводили на вальцах при 160 °С путем смешения полимера с добавкой стабилизатора и вальцеванием композиции до разрушения (ГОСТ 16337-77). Оценку стабилизирующего действия добавок также проводили по изменению механических свойств: предела текучести при растяжении ( $\sigma_T$ ), относительного удлинения ( $\epsilon$ , %).

Испытания полимерных композиций показали (табл. 1), что добавки ФТ и его производных повышают  $T_{н.р.}$  ПП на 7–84 °С (в закрытых тиглях), а при ограниченном доступе кислорода воздуха (тарельчатые тигли) повышают  $T_{н.р.}$  ПП на 18–52 °С.

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа полимерных композиций на основе полипропилена с синтетическими добавками

| Добавка в ПП,<br>1 % масс.     | Тарельчатые тигли |                 | Закрытый тигель |                 |                |                              |
|--------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------------------|
|                                | $T_{н.р.}$ , °С   | $\Delta T$ , °С | $T_{н.р.}$ , °С | $\Delta T$ , °С | $T_{1\%}$ , °С | $E_a$ , кДж/моль (ккал/моль) |
| Без добавок                    | 180               | –               | 205             | –               | 232            | 52,4 (12,5)                  |
| ФТ                             | –                 | –               | 287             | 82              | 316            | 144,1 (34,4)                 |
| Цис-10-ПФТ                     | 202               | 22              | 289             | 84              | 317            | 138,6 (33,1)                 |
| ДПФТ                           | 232               | 52              | 283             | 78              | 306            | 136,9 (32,7)                 |
| ДПФТО                          | 201               | 21              | 266             | 71              | –              | –                            |
| ОПФТ 1                         | 225               | 45              | 260             | 55              | –              | –                            |
| ОПФТ 2                         | 218               | 18              | 233             | 28              | –              | –                            |
| 10-АллФТ                       | 203               | 23              | 282             | 77              | –              | –                            |
| ПирФТ                          | 210               | 30              | 241             | 36              | –              | –                            |
| Смесь цис/транс-10-ПФТ (55:45) | 200               | 20              | 267             | 62              | –              | –                            |
| Ирганокс 1010                  | 211               | 31              | 247             | 42              | 292            | 111,8 (26,7)                 |

Распад ПП в вакууме или инертной атмосфере протекает с гораздо более высокими значениями энергий активации 230–257 кДж/моль (55–60 ккал/моль) [19]. Снижение энергии активации в реальных условиях, по-видимому, обусловлено иницирующей ролью кислорода воздуха. При исследовании термодеструкции полимерной композиции с добавкой S-окиси ДПФТ (ДПФТО) под разряжением, нами получены результаты, согласующиеся с данными [19] (табл. 1). Добавки же производных ФТ в ПП повышают температуру 1 % масс. разложения полимерной композиции ( $T_1$  %) ТГ кривой на 44–85 °С, а  $E_a$  на 95–175 %. Результаты расчетов  $E_a$  для ПП представлены в табл. 1.

Расчетным путем найдено, что энергия активации процесса термоокислительной деструкции ПП в интервале степеней разложения 1–5 % составляет 52,4 кДж/моль (12,5 ккал/моль). Распад ПП в вакууме или инертной атмосфере протекает с гораздо более высокими значениями энергий активации 230–257 кДж/моль (55–60 ккал/моль) [19].

При внимательном рассмотрении результатов, представленных в табл. 1, нетрудно заметить, что эффективность производных ФТ, находится на уровне известного промышленного стабилизатора ПП - Ирганокса 1010 или превосходит его.

Наиболее эффективные по нашим данным четыре вещества (цис-10-ПФТ, ДПФТ, смесь ОПФТ 1 и 2, Пир.ФТ) были испытаны в качестве стабилизаторов ПП в лаборатории стабилизации и старения полимерных материалов ОНПО «Пластполимер» г. Санкт-Петербург. Сравнивали эффективность синтезированных добавок с эффективностью промышленного стабилизатора Ирганокс 1010. Результаты испытаний представлены в табл. 2. Испытанные производные ФТ, за исключением циклического продукта (Пир.ФТ), обладают высоким стабилизирующим действием.

Таблица 2

Эффективность действия производных фенотиазина  
в полимерных композициях на основе полипропилена

| Стабилизатор  | $\tau_{pH}$ , мин |        | $\tau_{охр}$ , сутки 150 °С |
|---------------|-------------------|--------|-----------------------------|
|               | 180 °С            | 160 °С |                             |
| Цис-10-ПФТ    | 35                | 45     | 17                          |
| ПирФТ         | 15                | 22     | 17                          |
| ДПФТ          | 30                | 50     | 25                          |
| ОПФТ          | 30                | 50     | 52                          |
| Ирганокс 1010 | 25                | 65     | 50                          |

Испытание синтезированных производных ФТ в качестве добавок в ПП показало, что они сравнимы при повышенных температурах испытаний с промышленным стабилизатором Ирганоксом 1010.

В условиях же длительного старения только олигомерный продукт обладает достаточно высоким стабилизирующим действием на уровне Ирганокса 1010 (см. табл. 2).

### Библиография

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 356 с.
2. Эмануэль Н.М. Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизации полимеров // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 12. С. 2113–2163.
3. Химические добавки к полимерам / под ред. И.П. Масловой. М.: Химия, 1981. 264 с.
4. Aj'iboye O., Scott G. Mechanisms of antioxidant action: the synthesis of bound antioxidant concentrates in nitrile rubber // Polym. Degrad. and Stab. 1982. V. 4, N 6. P. 415–425.
5. Scott G., Setoudeh E. Effects of reprocessing on polymers - IV. Photo-oxidation of polyethylene-polystyrene blends containing a styrene-butadiene block copolymer as solid phase dispersant // Eur. Polym. J. 1982. V. 18, N 10. P. 901–902.
6. Домнина Н.С., Кирпичев В.П. Новые высокомолекулярные антиоксиданты для каучука СКД // Каучук и резина. 1979. № 11. С. 22–23.

7. Hunter B.K., Russell K.E., Zaghloul A.K. Preparation, chracterization, and antioxidant properties of polystyrenes with 4-methoxphenol end groups // Can. J. Chem. 1983. V. 61, N 1. P. 124–127.

8. Домнина Н.С., Горохова Л.С., Шагов В.С. Высокомолекулярный антиоксидант - продукт модификации форполимера с концевыми изоцианатными группами  $\beta$ -(4-окси-3,5-ди-трет-бутилфенил)-пропионовой кислотой // Ж. прикл. химии. 1982. Т. 55, № 4. С. 884–889.

9. Монахова Т.В., Богаевская Т.А., Шляпников Ю.А. Закономерности антиокислительного действия фентиазина // Высокомолекул. соед. А. 1990. Т. 32, № 7. С. 1421–1424.

10. Пат. 3124397 А1 ФРГ, МКИ C07 D279/18. Stabilisatorhaltige Reaktivkomponenten fur PU-Schaumstoffe, neue Stabilisatoren und ein Verfahren zur Herstellung der Stabilisatoren / Buysch H.J.; Bauer AG. Заявлено 14.07.81.; Оpubл. 03.02.83.; ИЗР. 1983. № 23. 17 с.

11. А.с. 221000 ЧССР, МКИ C09 K 5/46 Spособ stabilizacie farebnych vulkanizatorov z priredneho a syntetickych kaučukov proti termooxidacnemu starnutiu / Humplik A., Gogh T., Orlik I., Karvas M., Masek J. Заявлено 09.09.81.; Оpubл. 15.03.86.; РЖХим. 1986. № 5. С. 74.

12. А.с. 1027177 СССР, МКИ C08 L 9/00 Вулканизуемая резиновая смесь на основе карбоцепного каучука / Никулин С.С., Шутин Ю.Ф., Черкашин М.И. и др. Заявлено 04.03.82.; Оpubл. 07.07.83.; Открытия. Изобретения. 1983. Бюл. 25. С. 45.

13. Напилкова О.А. Синтез, некоторые превращения и практическое использование 10-алкенилфенотиазинов: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.03. Томский политехнический университет. Алтайский государственный технический университет имени И.И. Ползунова. Томск, 1997. 131 с.

14. Патент на изобретение RU 2105769 C1, 27.02.1998. Заявка № 96116223/04 от 09.08.1996. 2-метил-1-этил-3-(10-фенотиазинил)-2,3-дигидро-1н-пиридо-[3,2,1-k,l]фенотиазин в качестве стабилизатора для полиолефинов Анфиногенов В.А., Сироткина Е.Е., Журавков С.П.

15. Патент на изобретение RU 2030410 C1, 10.03.1995. Заявка № 5017629/04 от 24.12.1991. 1-этил-2-метил-1н-пиридо[3,2,1-k,l]фенотиазин в качестве акцептора алкильных радикалов и способ его получения. Анфиногенов В.А., Сироткина Е.Е., Журавков С.П.

16. Патент на изобретение RU 2100360 C1, 27.12.1997. Заявка № 95114754/04 от 15.08.1995. Продукты олигомеризации 10-пропенилфенотиазина в качестве стабилизаторов для полиолефинов Анфиногенов В.А., Сироткина Е.Е., Журавков С.П.

17. Пилюян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрические методы определения энергии активации процессов диссоциации // Ж. неорган. химии. 1967. Т. 12, № 3. С. 602–604.

18. Фиалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск.: Изд-во ТГУ, 1981. 110 с.

19. Dickens B. Thermal degradation studi of isotactic polypropylene using factorjump thermogravimetry // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1982. V. 20. N 5. P. 1169–1183.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКА В ЕМКОСТЯХ ФАСОННОГО ПРОФИЛЯ НА ОСНОВЕ РАСЧЕТА НА ПРОЧНОСТЬ В ПРОГРАММЕ SOLIDWORKS SIMULATION

\*Игнатов А.В., \*\*Сахапова Т.С.

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
(национальный исследовательский университет)*

\*avi@bmstu.ru, \*\*morozichka1993@yandex.ru

*В работе представлен прочностной расчет емкостей фасонного профиля в программе SolidWorks Simulation по методу эквивалентных напряжений для разных материалов, описаны основные этапы расчета. Прочностной расчет позволил получить максимальное эквивалентное напряжение и коэффициент запаса в зависимости от толщины стенки емкости из нержавеющей стали и стеклопластика. Максимальный коэффициент запаса при разных толщинах стенки емкости получился у емкости из стеклопластика на основе стеклоткани Т-10(ВМП)-4с и связующего УП-2227.*

**Ключевые слова:** полимерные материалы, стеклопластик, полимерные емкости, расчет на прочность, коэффициент запаса, метод эквивалентных напряжений.

## THEORETICAL SUBSTANTIATION OF THE APPLICATION OF FIBERGLASS FOR SHAPED CONTAINERS ON THE BASIS OF THE STRENGTH CALCULATION INTO THE SOLIDWORKS SIMULATION PROGRAM

Ignatov A.V., Sakhapova T.S.

*N.E. Bauman Moscow State Technical University*

*The paper presents a strength calculation of the capacities of a shaped profile in the SolidWorks Simulation program using the method of equivalent stresses for different materials, it describes the main stages of calculation. The strength calculation made it possible to obtain the maximum equivalent voltage and the factor of safety depending on the wall thickness of the stainless steel and fiberglass container. The maximum factor of safety for different wall thicknesses of the container turned out to be a container made of fiberglass based on fiberglass T-10 (VMP)-4s and binder UP-2227.*

**Keywords:** composite materials, fiberglass, polymer containers, strength calculation, factor of safety, equivalent stress method.

### Введение

Замена металлических конструкционных и легированных сталей на композитный материал в конструкциях крупногабаритных изделий является перспективным направлением для многих российских и зарубежных производителей. Применение композитных материалов в разных отраслях промышленности связано, в первую очередь, с высокой эксплуатационной надежностью, которая обеспечивается сочетанием таких характеристик, как коррозионная стойкость, малая плотность материала, теплостойкость, высокая механическая прочность, а также многообразием комбинаций различных компонентов полимерных композиционных материалов (ПКМ). ПКМ хорошо себя зарекомендовали в производстве крупногабаритных ёмкостей для хранения и транспортировки различных сред [1, 2]. Основная потребность производителей крупногабаритных емкостей – уменьшение веса конструкции, увеличение антикоррозионных свойств материала, увеличение прочности и, как следствие, увеличение срока службы изделия. Именно с этими потребностями связано преимущество применения ПКМ перед металлами (нержавеющая сталь, алюминий, конструкционные материалы и т. д.). Разница в весе металлического изделия и композитного может быть в несколько раз, металлическая арматура практически в 4–5 раз тяжелее чем пластиковая [3]. Если говорить о коррозионной стойкости, то устойчивость к коррозии

металлических конструкций в несколько раз ниже по сравнению с полимерными изделиями. Поэтому для решения таких проблем предлагается замена и внедрение композиционных материалов на основе стеклопластиков, углепластиков и других модификаций [4]. С учетом потребностей рынка ПКМ на сегодняшний день широкое применение получили полимерные материалы на основе стекловолокна и его модификаций [5]. На период 2019 года объем продукции из стекловолокна (ровинги, ленты, пряжи, ткани, сетки, маты) составил около 253 000 т по данным Росстата, что обеспечило 87 % общего производства ПКМ. Таким образом, применение именно такого материала для производства емкостей позволит увеличить изготовление компонентов ПКМ и тем самым снизить общую себестоимость материала, что подтверждает тенденцию развития отрасли производства ПКМ [6].

Повышенная прочность стеклопластика зависит от компонентного состава материала и технологии изготовления композитной конструкции. Стекловолокно прекрасно работает на растяжение в отличие от металла, а наличие сварных швов в металлическом изделии увеличивает зону внутренних напряжений, что может являться основной причиной разрывов и трещин. Для подтверждения высоких прочностных характеристик стеклопластика, как материала для сложнопрофильной емкости, целесообразно провести теоретический расчет на прочность емкости фасонного профиля в программе SolidWorks Simulation, на основании которого можно сделать вывод о преимуществах определенного композита перед другими материалами.

### Теоретическое обоснование

Расчет на прочность сложнопрофильной емкости в программе SolidWorks Simulation является теоретическим и служит обоснованием применения того или иного материала в случае замены имеющегося или внедрения новой конструкции. Данный расчет поможет сравнить возникающие нагрузки в металлических и композитных изделиях.

Для расчета была взята емкость сложного профиля, предназначенная для хранения и транспортирования воды, объем которой составляет 600 л 3D-модель бака воды представлена на *рис. 1*. По данной модели была сформирована упрощенная конструкция с разными толщинами стенок для расчета по методу эквивалентных напряжений. Создание упрощенной модели является единственным ограничением данной программы, так как функционал и возможности программного обеспечения не дают комплексной оценки загруженной сборки с учетом всех соединений (сварка, пайка и т. д.). Поэтому метод, который используется для расчета, называется методом эквивалентных напряжений. Метод эквивалентных напряжений SolidWorks Simulation позволяет получить величину напряжения, рассчитанную, исходя из составляющей гидростатического давления. Данный метод достаточен для оценки надежности конструкции, а также позволяет выявить критерий отказа.



*Рис. 1.* Общий вид емкости для хранения воды:  
а) 3D-модель, б) упрощенная модель для расчета

Исходные данные для расчёта на прочность в программе SolidWorks Simulation представлены в табл. 1.

Таблица 1

Исходные данные

|                                                                       |                                           |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Вещество                                                              | Вода (плотность – 1,0 г/см <sup>3</sup> ) |
| Основная форма бака                                                   | параллелепипед                            |
| Габаритные размеры (ДхШхВ)                                            | 1420×358×1492 мм                          |
| Заполняемость водой                                                   | 90 %                                      |
| Высота жидкости                                                       | 1342 мм                                   |
| Гидростатическое давление на нижнюю стенку                            | 13165 Па                                  |
| Гидростатическое давление на боковые стенки (распределенная нагрузка) | 6582,5 Па                                 |



Для анализа расчета были выбраны несколько материалов: нержавеющая сталь AISI 304 (08X18H10) – модель 1 типа, стеклопластик ВПС 53/120 (стеклоткань 120/ВСЭ-34) [7] – модель 2 типа, стеклопластик на основе стеклоткани Т-10(ВМП)-4с и связующего УП-2227 [8] – модель 3 типа. Классификация емкостей проводилась аналогично методу, представленному в статье [9].

В программу загружалась упрощенная модель емкости для хранения воды, далее выбирались свойства материалов согласно типам по табл. 2, задавалось значение гидростатической нагрузки на стенки (нижняя стенка и боковые стенки) по табл. 1, после этого программа рассчитывала распределение напряжений по всей площади стенки. Направление нагрузки отмечено стрелками (рис. 2).

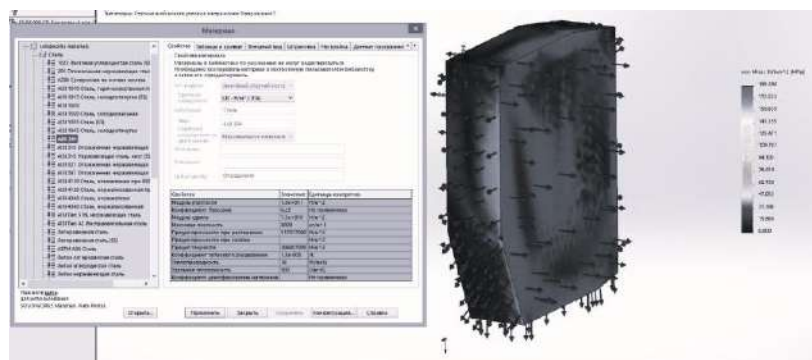


Рис. 2. Этап работы с программой SolidWorks Simulation – выбор материала

Таблица 2

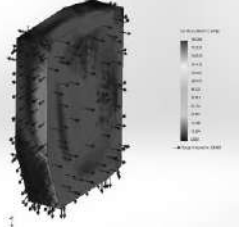
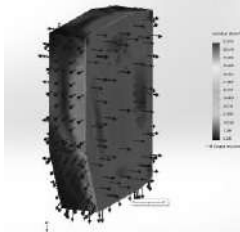
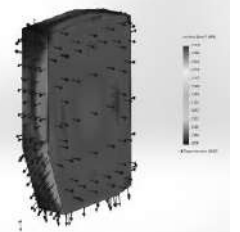
Предел прочности материалов для моделей типа 1, 2 и 3

| Показатель            | Нержавеющая сталь AISI 304 (тип 1) | Стеклопластик ВПС 53/120 (стеклоткань 120/ВСЭ-34) (тип 2) | Стеклопластик на основе стеклоткани Т-10 (ВМП)-4с и связующего УП-2227 (тип 3) |
|-----------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| Предел прочности, МПа | 515                                | 450                                                       | 825                                                                            |

Максимальная эквивалентная нагрузка (von Mises), полученная в ходе расчета (табл. 3), зависит в большей степени от гидростатического давления, которое в свою очередь рассчитывается, исходя из показателя плотности химической среды, заполняющей данную емкость.

Таблица 3

Сравнение коэффициентов запаса нержавеющей стали и полимерного материала в зависимости от толщины стенки

| Толщина стенки – 4 мм                                                               | Толщина стенки – 6 мм                                                               | Толщина стенки – 10 мм                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |
| Максимальная эквивалентная нагрузка von Mises – <b>188 МПа</b>                      | Максимальная эквивалентная нагрузка von Mises – <b>87 МПа</b>                       | Максимальная эквивалентная нагрузка von Mises – <b>32 МПа</b>                         |
| Коэффициент запаса материала типа 1 – <b>2,75</b>                                   | Коэффициент запаса материала типа 1 – <b>5,86</b>                                   | Коэффициент запаса материала типа 1 – <b>16,16</b>                                    |
| Коэффициент запаса материала типа 2 – <b>2,39</b>                                   | Коэффициент запаса материала типа 2 – <b>5,17</b>                                   | Коэффициент запаса материала типа 2 – <b>14,1</b>                                     |
| Коэффициент запаса материала типа 3 – <b>4,38</b>                                   | Коэффициент запаса материала типа 3 – <b>9,5</b>                                    | Коэффициент запаса материала типа 3 – <b>25,8</b>                                     |

Кроме того, влияние толщины стенки при заполнении емкости одинаковой химической средой (в нашем случае – водой) значительно велико, даже при увеличении толщины на 2 мм максимальная эквивалентная нагрузка становится меньше практически в два раза.

Зная предел прочности материалов типа 1, 2 и 3 (см. табл. 2) можно получить коэффициент запаса, который рассчитывается из отношения максимальной эквивалентной нагрузки и предела прочности. В табл. 3 представлены результаты расчета коэффициентов запаса, исходя из которых можно сделать вывод, что применение композитных материалов для емкостей фасонного профиля теоретически обосновано. Коэффициент запаса стеклопластика разного состава может превышать коэффициент запаса нержавеющей стали практически в 2 раза.

Критерием выбора того или иного состава композитного материала является его предел прочности. Кроме того, расчет проводился для емкостей с разной толщиной стенки, чтобы показать зависимость коэффициента запаса от этого показателя. Толщина стенки играет важную роль в конструкции емкости фасонного профиля. С одной стороны, увеличив толщину стенки мы гарантированно получим прочную конструкцию с высоким сроком эксплуатации, но с другой, увеличение толщины стенки стального бака приводит к увеличению массы общей конструкции и увеличению себестоимости. Такими образом, материал и его характеристики, толщина стенки емкости, вещество, хранимое в емкости, непосредственно влияют на эксплуатационные характеристики, на технологию изготовления и себестоимость емкостей.

### **Заключение**

В ходе проведенного прочностного расчета емкостей фасонного профиля в программе SolidWorks Simulation по методу эквивалентных напряжений были получены максимальные эквивалентные нагрузки (*von Mises*), которые позволили рассчитать коэффициенты запаса для разных материалов и сравнить эти коэффициенты между собой. Максимальный коэффициент запаса получился у емкости 3 типа (материал – стеклопластик на основе стеклоткани Т-10(ВМП)-4с и связующего УП-2227). Данный материал рекомендуется к применению для изготовления емкостей фасонного профиля для хранения воды. Оптимальная толщина стенки должна выбираться при комплексном анализе изготовления полимерной конструкции, а также испытаний прототипов. Поэтому замена металла на полимерный материал должна быть обоснована не только прочностным расчетом, но и испытаниями, рентабельностью изделия и потребностями реального производства во внедрении новой технологии изготовления емкостей для получения конкурентной патентоёмкой продукции.

Программа SolidWorks Simulation позволяет провести детальный прочностной расчет конструкции из любого материала, чтобы принять обоснованное решение в случае замены металла на композит или внедрения нового материала в технологический процесс изготовления конструкций. Кроме того, программа позволяет рассчитывать модели не только простых форм (цилиндрические, прямоугольные и т. д.), но и сложнопрофильные конструкции, как это сделано в работе.

Замена металлических конструкционных и легированных сталей на композитный материал крупногабаритных емкостей является перспективным направлением развития производства за счет снижения массы общей конструкции, которое, в свою очередь, ведет к увеличению грузоподъемности хранимого или перевозимого вещества, увеличивается эксплуатационный ресурс изделия за счет антикоррозионных свойств полимерных материалов и высоких прочностных характеристик, а также за счет уменьшения количества соединений и использования усовершенствованных технологий изготовления полимерных изделий.

### **Библиография**

1. Пат. 2602105 МПК В 65 D 88/12, В 60 Р 3/24, В 62 D 63/00. Грузовой контейнер с внутренними отсеками-камерами и размещением внутри отсеков полимерных гибких вкладышей-емкостей (контейнер с вкладыш-цистернами, автомобильный полуприцеп-контейнеровоз для контейнера с вкладыш-цистернами, автомобильный топливозаправщик для контейнера с вкладыш-цистернами, автомобильный прицеп для контейнера с вкладыш-цистернами / С. Б. Каримов; заявитель и патентообладатель Каримов С.Б. № 2013136314/11; заявл. 01.08.2013; опубл. 10.02.2015 Бюл. № 31.
2. Николаева В.М. Расчет пожарной емкости // Аллея Науки. 2020. № 6 (45). С. 227–230.

3. Аль-шиблави К.А., Ярцев В.П. Сравнительный анализ эксплуатационных свойств композитной пластиковой и металлической арматуры // *Инновации в науке*. 2017. № 6 (67). С. 78–80.
4. Ищенко Е.С., Галичкин В.Ю. Возникновение ржавчины в емкостях пожарных автомобилей для огнетушащих средств // *Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов XII Международной научно-практической конференции, посвященной году гражданской обороны*. М., 2017. С. 481–483.
5. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 6–7 (89). С. 29–37.
6. Market Research Report // *Fortune Business Insights*. 2020. С. 197. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.fortunebusinessinsights.com](http://www.fortunebusinessinsights.com) (дата обращения: 11.10.2022).
7. Мельников Д.А., Петрова А.П., Громова А.А., Соколов И.И., Раскутин А.Е. Расчет соотношения компонентов препрега марки ВПС-53/120, определение физико-механических и эксплуатационных характеристик стеклопластика // *Композиционные материалы. Труды ВИАМ*. 2019. № 1 (73). С. 92–104.
8. Курносов А.О., Вавилова М.И., Мельников Д.А. Технологии производства стеклянных наполнителей и исследование влияния аппретирующего вещества на физико-механические характеристики стеклопластиков // *Композиционные материалы. Авиационные материалы и технологии*. 2018. № 1 (50) С. 64–70.
9. Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. Разработка классификации полимерных изделий переменного сечения // *Сборка в машиностроении, приборостроении*. 2018. № 12. С. 531–536.

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ НЕОДИМА  
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТАКРИЛАТА ГУАНИДИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
Nd-СОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ**

**\*Исупова З.Ю.<sup>1</sup>, Пшуков А.М.<sup>1,2</sup>, Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Эльчепарова С.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

<sup>2</sup>*Баксанская нейтринная обсерватория ИЯИ РАН*

\*zalinais80@gmail.com

*В работе получены новые комплексы ионов неодима с полиметакрилатом гуанидина (ПМАГ). Описан способ введения найденных комплексов в жидкий сцинтиллятор (ЖС) – синтин. Представлены результаты оптических, ИК-спектральных исследований синтина, комплекса Nd<sup>3+</sup>/ПМАГ до и после введения в ЖС. Определены максимумы поглощения синтина и полученных растворов на его основе.*

**Ключевые слова:** синтин, жидкий сцинтиллятор, оптические свойства, ИК-спектры, ионы неодима, полиметакрилат гуанидина, редкоземельные элементы.

**OBTAINING COMPLEX COMPOUNDS OF NEODIMIUM IONS BASED  
ON GUANIDINE POLYMETHACRYLATE FOR THE CREATION  
OF Nd-CONTAINING LIQUID ORGANIC SCINTILLATORS**

**Isupova Z. Yu.<sup>1</sup>, Pshukov A. M.<sup>1,2</sup>, Khashirova S. Yu.<sup>1</sup>, Elcheparova S. A.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

<sup>2</sup>*Baksan Neutrino Observatory of INR RAS*

*In this work, new complexes of neodymium ions with guanidine polymethacrylate (PMAG) were obtained. A method for introducing the found complexes into a liquid scintillator (LS), syntin, is described. The results of optical and IR spectral studies of syntin, the Nd<sup>3+</sup>/PMAG complex before and after introduction into the LS are presented. The absorption maxima of syntin and the resulting solutions based on it were determined.*

**Keywords:** synthine, liquid scintillator, optical properties, IR spectra, neodymium ions, guanidine polymethacrylate, rare earth elements.

**Введение**

В настоящее время все более пристальное внимание уделяется органическим сцинтилляторам, содержащим в своем составе ионы редкоземельных элементов, применяющимся для регистрации потоков нейтрино и антинейтрино [1–3]. Так, в работах [4, 5] описаны комплексные соединения ионов Nd и Gd с карбоновыми кислотами и способы их введения в ЖС. В частности, карбоксилаты РЗЭ вводили в базовый растворитель методом жидкостной экстракции [1]. Авторы [2, 3] предварительно синтезированные карбоксилаты РЗЭ растворяли в жидкой основе.

Использование в качестве жидкого сцинтиллятора различных органических растворителей весьма распространено как в отечественной науке, так и за рубежом. Так, например, исследованы такие ЖС, как псевдокумол, линейный алкилбензол, диизопропилнафталин, толуол и т. д. [4, 5]. Несмотря на то, что результаты, полученные в процессе изучения таких жидких органических сцинтилляторов, являются достаточно достоверными, стабильность работы подобных детекторов все еще вызывает некоторые вопросы. Так, в частности, были опубликованы данные о том, что прозрачность металлосодержащего сцинтиллятора за несколько лет эксплуатации упала на 50 % [5]. Поэтому при разработке новых ЖС большое внимание должно уделяться проблеме их стабильности. Химический состав, прозрачность, световыход должны оставаться неизменными в течение длительного периода времени.

Таким требованиям отвечает ранее нигде не изученное, разработанное в СССР синтетическое высокоэнергетическое углеводородное ракетное топливо – синтин – крайне текучее органическое соединение, с формулой  $C_{10}H_{16}$ , содержащий в молекуле три трехчленных кольца. Он обладает уникальными физико-химическими свойствами. Наличие в молекуле трех трехчленных колец объясняет высокую стабильность синтина.

Целью данной работы является разработка и создание Nd-содержащего жидкого органического сцинтиллятора – синтина и является продолжением исследований авторов [6].

Комплексные соединения ионов неодима с полиметакрилатом гуанидина (ПМАГ) синтезировали в процессе смешивания растворов соли металла и полиэлектролита. Комплексообразование происходит за счет взаимодействия ионов неодима с атомом кислорода карбоксилат-иона и атомом азота аминной группы ПМАГ.

Полученные соединения были исследованы методом УФ и ИК-спектроскопии. УФ-спектрофотометрические исследования проводились на установке СФ ПЭ-3000УФ.

ИК-спектральное исследование синтезированных мономеров и полимеров осуществили на спектрофотометре «Perkin Elmer FT-IR» с использованием порошкообразных образцов при частоте от 4000 до  $450\text{ см}^{-1}$ .

Для контроля pH среды изучаемых растворов использовался иономер HANNA-HI 83141.

Растворы хлорида неодима, использованные в настоящей работе, готовили из химически чистого оксида неодима чистотой не ниже 99,5–99,9 %. Предварительно оксид прокаливали в течение одного часа в муфельной печи при температуре 650–700 °С и охлаждали в эксикаторе. Навеску оксидов обрабатывали соляной кислотой и раствор затем выпаривали. Сухой остаток растворяли в дистиллированной воде для получения концентрации  $R_2O_3$  1 мг/мл или 1,1 М. Растворы с меньшей концентрацией неодима готовили их разбавлением. Концентрацию растворов хлорида неодима контролировали потенциометрическим титрованием в присутствии уротропина (рН), в качестве индикатора применяли арсенazo 1 [7].

Синтез ПМАГ проводили с помощью радикальной полимеризации МАГ в присутствии инициатора персульфата аммония при  $T = 60\text{ °C}$ .

Для создания различных значений pH использовали растворы аммиака, хлороводородной кислоты, уротропина, гидроксида калия и натрия квалификации «хч» [6].

### Эксперимент

С химической точки зрения сложно синтезировать металлоорганический комплекс, растворимый в органическом сцинтилляторе, который представляет собой неполярное ароматическое или циклическое соединение, несмешивающееся с водными растворами. Поэтому, загрузка ионов металлов в органический сцинтиллятор не может быть достигнута без помощи комплексообразующего лиганда.

В качестве органических комплексообразователей широко используют производные карбоновых кислот, которые можно нейтрализовать неорганическими основаниями, такими как  $NH_4OH$ , с образованием карбоксилатов ионов металлов, органических фосфорно-кислородных соединений, которые могут образовывать комплексы с нейтральными неорганическими частицами, также органические дикетоны.

В данной работе для получения комплексных соединений с ионами неодима (III) в качестве лиганда применялся полиметакрилат гуанидина (ПМАГ). Он практически не влияет на оптическую прозрачность ЖС и способен образовывать достаточно стабильные комплексы с ионами РЗЭ при pH 6-7. При этом соотношение компонентов в комплексе составляет 1:1.

### Результаты и их обсуждение

Данные, полученные в результате оптических исследований, показывают, что ионы неодима координационно связываются с молекулой ПМАГ.

На рис. 1. видно, что в спектре синтина имеется один собственный пик при  $\lambda = 262\text{ нм}$ .

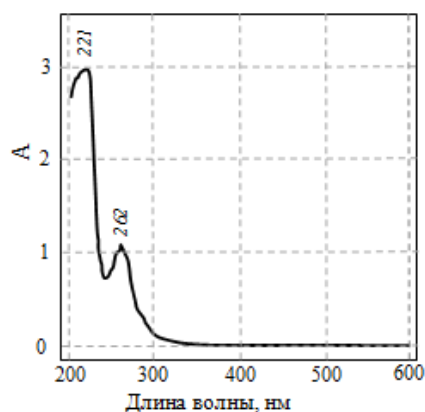


Рис. 1. Спектры синтина

Растворы ПМАГ в видимой области не имеют собственных пиков поглощения. Это говорит о стабильной оптической прозрачности полиэлектролита при pH 6-7 (рис. 2).

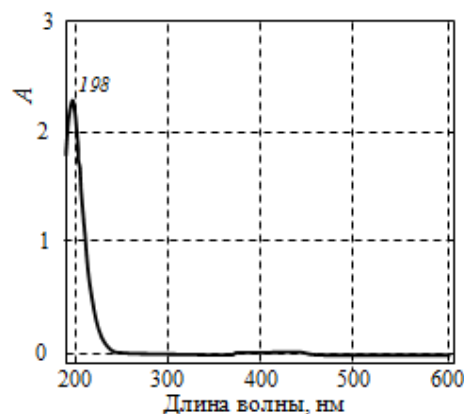


Рис. 2. Спектры ПМАГ

При образовании комплексных соединений ионов неодима (III) с ПМАГ наблюдается несколько пиков поглощения в видимой области спектра (рис. 3).

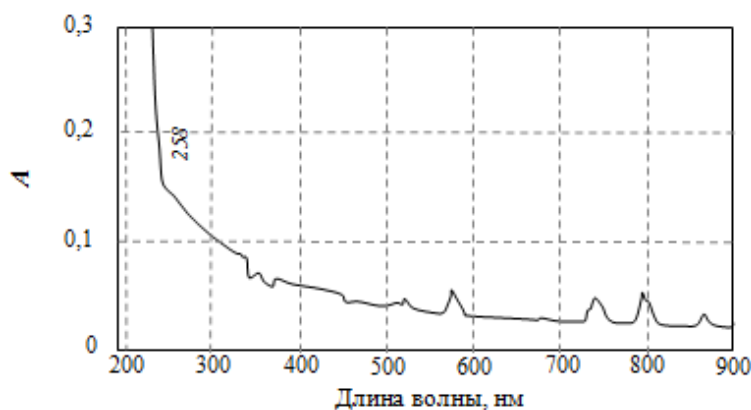


Рис. 3. Спектры хлорида неодима (III) с ПМАГ

После введения комплекса  $\text{Nd}^{3+}$ /ПМАГ в синтин наблюдается некоторое изменение в спектрах комплекса. Так, наблюдается четкая визуализация собственных пиков ионов неодима (III) (рис. 4). В то же время происходит их неполное сглаживание, что важно для получения достаточной прозрачности ЖС.

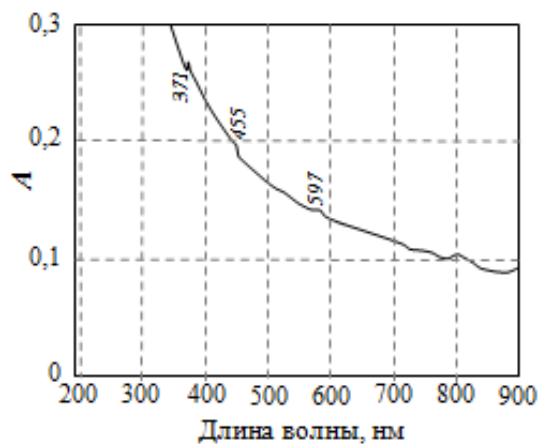


Рис. 4. Спектры хлорида неодима (III) с ПМАГ в синтине

### **Выводы**

1. Впервые получены стабильные Nd-содержащие комплексы на основе полиметакрилата гуанидина.
2. Найдены условия комплексообразования полиметакрилата гуанидина и с ионами неодима. Показано, что наиболее устойчивые соединения образуются при pH 6-7.
3. Проведено исследование оптической прозрачности ЖС до и после введения ионов неодима в синтин. При этом не происходит помутнения ЖС, что важно для дальнейших исследований.

### **Библиография**

1. Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Cattadori C.M., Danilov N.A., Vacri A., Krilov Yu.S., Ioannucci L., Yanovich E.A., Aglietta M., Bonardi A., Bruno G., Fulgione W., Kemp E., Malguin A.S., Porta A., Selvi M. Performance and stability of a 2.4 ton Gd organic liquid scintillator target for antineutrino detection // Journal of instrumentation. 2010. V. 5. P. 04001.
2. Aberle C., Buck C., Gramblich B., Hartman F.X., Lindner M., Schonert S., Schwan U., Wagner S., Watanabe H. Large scale Gd-beta-diketonate based organic liquid scintillator production for antineutrino detection // arXiv: 1112.5941 2012. V. 2.
3. Климов Ю.В., Копейкин В.И., Микаэлян Л.А., Озеров К.В., Синев В.В. Дистанционное измерение мощности и энерговыработки реактора нейтринным методом // Атомная энергия. 1994. Т. 76, № 2. С. 130–135.
4. Novikova G.Ya., Bakulina N.I., Morgalyuk V.P. Coordinatively saturated gadolinium compounds for design of liquid organic scintillators // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2014. V. 59, N 3. P. 244-250.
5. Novikova G.Ya., Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Belous L.I., Danilov N.A., Ivanov A.A., Ziganshin R.H., Yanovich E.A. Formation of coordination compounds in gadolinium-loaded liquid organic scintillators (GdLS): Use of mixed-ligand gadolinium complexes in GdLS preparation // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2009. V. 54, N 7. P. 1082-1089.
6. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина : препринт ИЯИ РАН 1442/2019 октябрь 2019.
7. Лауэр Р.С., Полуэктов Н.С. Микрообъемный хроматографический метод определения индивидуальных РЗЭ в их смеси // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25, № 4. С. 391–396.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 2012. 448 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СМЕСИ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Кириш И.А.<sup>1</sup>, Банникова О.А.<sup>1</sup>, Безнаева О.В.<sup>1</sup>, Губанова М.И.<sup>1</sup>, Тверитникова И.С.<sup>1</sup>, Новиков М.Н.<sup>1</sup>,  
Кириш А.В.<sup>1</sup>, Румянцев Н.В.<sup>1</sup>, Дымицкий В.А.<sup>1</sup>, Зиганшина А.С.<sup>2</sup>, \*Дебердеев Т.Р.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет пищевых производств

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет

\*deberdeev@mail.ru

*Для упаковки широко используются многослойные материалы, обладающие высокими барьерными, прочностными свойствами, и возможностью варьирования их за счет изменения последовательности слоев. Преимущественно многослойные материалы изготавливаются из термодинамически несовместимых полимеров, что значительно ухудшает свойства получаемого из них вторичного сырья. Изучены физико-химические свойства вторичных полимеров, проведены исследования реологических и физико-механических свойств смесей из вторичных полиэтилена и полиамида, полученных при обработке ультразвуком в процессе экструзии.*

**Ключевые слова:** вторичные полимеры, смеси полимеров, многократная экструзия, ультразвук, полиамид, полиэтилен.

## STUDY OF THE EFFECT OF ULTRASONIC TREATMENT ON BLENDS OF SECONDARY POLYMERS

Kirsh I.A.<sup>1</sup>, Bannikova O.A.<sup>1</sup>, Beznaeva O.V.<sup>1</sup>, Gubanova M.I.<sup>1</sup>, Tveritnikova I.S.<sup>1</sup>, Novikov M.N.<sup>1</sup>,  
Kirsh A.V.<sup>1</sup>, Rumyantsev N.V.<sup>1</sup>, Dymitskii V.A.<sup>1</sup>, Ziganshina A.S.<sup>2</sup>, Deberdeev T.R.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Moscow State University of Food Production

<sup>2</sup>Kazan National Research Technological University

*Multilayer materials are widely used for packaging, as they have high barrier and strength properties, and ability to vary properties by changing the sequence of layers. Mainly multilayer materials are made of thermodynamically incompatible polymers, which significantly worsens the properties of the secondary raw materials obtained from them. The physical-chemical, rheological and physical-mechanical properties of mixtures of secondary polyethylene and polyamide obtained by processing ultrasound in the extrusion process have been carried out.*

**Keywords:** secondary polymers, polymer mixtures, multiple extrusion, ultrasound, polyamide, polyethylene

### Введение

Проблема переработки использованной упаковки из многослойных материалов в последнее время становится более актуальной. Многослойные материалы, имеющие большое функциональное значение для сохранения пищевых продуктов, имеют тенденцию к увеличению объемов их производства [1]. Одним из преимуществ многослойных упаковок, является их избирательная проницаемость к газам и парам, а также гибкое реагирование на различные внешние воздействия (ударные нагрузки, свет, влагу, тепло и др.). Это существенно расширяет сферу использования полимерной упаковки и позволяет получать результаты, недостижимые для других упаковочных материалов [2].

В большинстве случаев многослойные материалы состоят из термодинамически несовместимых полимеров, таких как полиамид (ПА)-полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ)-полиэтилен или пропилен (ПП) и другие, образующим при рециклинге гетерогенные системы, что приводит к неудовлетворительным характеристикам, не позволяющим квалифицированно их использовать.



При получении полимерных смесей механическим способом, а именно, путем смешения полимеров в расплаве выше температуры стеклования, происходит образование полимерных систем по типу дисперсии одного полимера в другом [3]. Хорошо известно, что формирование фазовых структур двухкомпонентных полимерных композиций происходит в основном по следующим типам: обычная дисперсия, волокнистая структура, слоистая, микроэмульсия и матричная [3–9]. Обычная дисперсия, как правило, образуется, если одного полимера (матрица) значительно больше другого полимера. Волокнистая структура возникает в случае коалесценции частиц дисперсной фазы и невысокой вязкости среды. Слоистая структура образуется в случае, когда размер частиц дисперсной фазы велик; микроэмульсия возникает в условиях обращения фаз. Матричная структура возникает, когда соотношение компонентов полимеров приближенно или равно 1:1, образуя две непрерывные фазы.

Микрофазное разделение характерно для большинства смесей полимеров [10–13]. Гетерогенность смесевых композиций может существенным образом изменяться в зависимости от термодинамических характеристик той или иной полимер–полимерной системы и условий процесса смешения. Так, в работе [10] было исследовано влияние процесса экструзии на структуру кристаллизующихся полимеров. Полученные результаты показали, что образующиеся смесевые композиции характеризуются поперечной макрогенностью, т. е. изменение текучести экструдата происходит скачкообразно, послойно в направлении, перпендикулярном поверхности образцов. В области незначительных количеств (до 10 %) одного компонента в смеси образуется коллоидная система с хорошо выраженной дисперсной фазой, микрообласти которой распределены в матрице другого компонента. В смесях со слабым адгезионным взаимодействием (например, ПЭ и ПА) наблюдается совершенно независимое поведение материала матрицы и включений [11]. При деформации образца полностью отсутствует ориентация включений. В смесях на основе сходных по химической природе полимеров (ПЭ, ПП) реализуется высокий уровень адгезионных взаимодействий и при вытяжке смеси реализуется совместная ориентация компонентов, при этом ориентация фазы незначительно отстает от матрицы [13]. Для смесей идентичной природы (ПА–6, ПА–6,6) осуществляется механизм не только совместной ориентации макромолекул, но и становится возможным образование совместных структур в аморфной и частично в кристаллической фазе [11].

При исследовании вторичных полимерных композиций ПЭТФ и ПЭВП различного соотношения компонентов [14] установлено, что с увеличением содержания ПЭТФ в ПЭВП повышается температура плавления композиций, вязкость смесей значительно падает. На основании проведенных исследований было определено, что композиции представляют собой гетерогенные системы. При соотношении компонентов смеси ПЭТФ:ПЭВП 20:80 наблюдалось увеличение физико-механических свойств. При увеличении содержания вторичного ПЭТФ наблюдалось явление расслоения фаз в связи с термодинамической неустойчивостью. Аналогичные исследования были проведены при получении композиций на основе ПЭТФ, ПП и полибутилентерефталата [15].

Гетерогенность полимерной системы необходимо учитывать даже при совместной переработке вторичных и первичных полимеров одного типа [16, 17]. Несмотря на то, что полимеры в смеси имеют одинаковую природу, но имеют отличия по молекулярной массе, структуре цепей и включения кислородсодержащих групп, они могут вести себя как смеси из несовместимых полимеров. [16–17]. Введение окисленного ПЭ в исходный ПЭ, а также сухого, влажного стабилизированного и влажного вторичного ПА в первичный ПА показало, что сохранение комплекса физико-механических свойств композиций наблюдается только при содержании вторичных полимеров в первичном не более 20 % [16, 18–19]. Поэтому при введении вторичного сырья (в зависимости от степени деструкции) в первичное его целесообразно модифицировать [16]. Без модификации вторичные полимеры при добавлении можно использовать как пластифицирующие добавки, но не для всех типов полимеров [14, 16].

Для увеличения совместимости, уменьшения межфазного натяжения между компонентами смеси и усиления адгезии используют добавки-компатибилизаторы. Это направление начало развиваться еще в 70-х годах прошлого века. Так, например, для улучшения технологической совместимости и увеличения эксплуатационных характеристик ПЭ и ПП модифицируют различными добавками, в том числе и высокомолекулярными [20–23].

Для улучшения технологической или термодинамической совместимости смесей полимеров обычно используют агенты совместимости, однако в случае многокомпонентной системы данные агенты могут не влиять на процессы совместимости. Проблемами регулирования совместимости полимеров в разное время занимались такие известные ученые, как А.А. Тагер, В.Е. Гуль, В.Н. Кулезнев, А.А. Берлин, Ю.Л. Морозов, Л.Н. Мизеровский, Д. Пол, С. Ньюмен, К. Бакнелл, Н.К. Барамбойм, Ю.С. Симаков, М.С. Акутин, М.Л. Кербер, А.Е. Чалых и многие другие.

Одним из возможных способов модификации структуры и свойств полимеров в расплавах и растворах является их ультразвуковая обработка (УЗ) [24–30].

Методы физической модификации полимерных материалов делятся на: термические, лучевые, вакуумно-компрессионной обработки, периодическим деформированием, ультразвуковой обработки, обработки в электрических и магнитных полях.

Одним из направлений модификации является использование механоиницированных реакций, происходящих при переработке полимеров. Известно, что механические напряжения в потоке расплава полимера способствуют разрывам макромолекул и образованию радикалов. Их перекрестная рекомбинация будет сопровождаться образованием блок-сополимеров. Последние способствуют возрастанию взаимной растворимости.

Таким образом, в результате переработки бинарных смесей полимеров происходит возникновение тройной смеси с соответствующим изменением свойств по отношению как к исходным полимерам, так и к их смеси. Это гипотеза была проверена путем исследования изменения свойств полимерных смесей до и после воздействия сдвиговой деформации на их расплавы [24–29].

Так, например, в [28] при исследовании многократной совместной экструзии ПП и ПА было установлено, что ход кинетических кривых деструкции полимеров и предельная степень деструкции каждого полимера с увеличением количества циклов переработки возрастает.

Образование свободных макрорадикалов при переработке смесей приводит к развитию вторичных свободно-радикальных реакций, инициируемых этими макромолекулами. Это проявляется, прежде всего, в образовании продуктов сополимеризации, основную часть которых (30 %) составляют вещества, растворимые в растворителях для ПА, и лишь 1,5 % – это сополимеры пространственного строения, нерастворимые в растворителях ПА.

Увеличение степени сополимеризации у нестабилизированных композиций больше, по сравнению со стабилизированными полимерами в смеси. Авторы [5] связывают это с тем, что у стабилизированных композиций присутствуют низкомолекулярные компоненты, способные акцептировать свободные макрорадикалы.

Методом селективного структурирования и кислотного гидролиза установлено, что сополимеры представляют собой блок-сополимеры с молекулярной массой  $7,5 \times 10^4$ . Состав этих сополимеров соответствует 5,2 % ПА в смеси ПП:ПА (18:1). Другой сополимер с молекулярной массой  $9,2 \times 10^4$  получен при переработке смеси нестабилизированных ПП:ПА в соотношении компонентов 4:1. Полученные сополимеры имеют пространственное строение, в которых поперечные шивки образованы гетероцепным компонентом смеси.

В работе [30–31] при многократной экструзии смесей ПА–ПЭ и ПП–ПЭТФ на термомеханических кривых отмечалось два перегиба, которые характеризуют переход каждого полимера в вязкотекучее состояние.

Другим способом модификации полимеров и смесей является введение ОН и СООН групп в гидрофобные полимеры (например, ПЭ, ПП) [26, 27], что представляет практический интерес, поскольку позволяет повысить их адгезионные свойства и гидрофильность. Соответственно при совместной переработке гидрофильных (ПА, ПЭТФ) и гидрофобных (ПЭ, ПП) будет возникать эффект сближения параметров растворимости полимеров за счет повышения гидрофильности и адгезионных свойств в полиолефинах. Достичь данного эффекта можно путем воздействия кислорода, т. е. окислением, приводящим к образованию гидроксильных, карбонильных и карбоксильных групп по классической схеме окисления.

Таким образом, механохимические исследования показали, что при действии ультразвука на растворы смесей полимеров удастся достичь частичной или полной привитой сополимеризации, однако, в случае действия ультразвука на расплавы полимеров при их переработке, в работах [24–30] встречаются достаточно противоречивые сведения о механизме действия ультразвука на свойства материалов. Так, в работах [24–27] ультразвуковое действие связывают с изменением вязкости расплава и с процессами деструкции, в работах [28–30] – с формированием новой структурно-морфологической организации смесей полимеров.

**Целью работы** являлось исследование структуры и свойств смесей вторичных полимерных материалов, получаемых при воздействии ультразвукового поля, как способа улучшения характеристик вторичных полимерных материалов, образующихся при производстве и использовании многослойных гибких полимерных упаковок.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления 15813-020 (производства Казаньоргсинтез), полиамид-6 (ПА) марки 210/310 (ОСТ 6-06-С9-83 производства НП Анид), полипропилен марки Бален-01003 (производства Уфаоргсинтез); композиции ПЭ-ПА в различном соотношении компонентов в качестве модельных систем; отходы вышеперечисленных марок полимеров и композиций на их основе (ООО «Спринт-пласт»); производственные отходы многослойной полиэтилен-полиамидной пленки марки FS5150 фирмы «Криовак» (г. Волгоград), ООО «Эдельвейс» (г. Санкт-Петербург).

Переработку образцов термопластов и композиций проводили на лабораторной экструзионной установке с ультразвуковой виброприставкой, установленной на формующий инструмент. Обработку расплава

полимеров проводили с частотой 22 кГц. Интенсивность обработки составляла 800 Вт/см<sup>3</sup>. Контрольные образцы получали на этом же оборудовании, но без применения ультразвука.

#### Методы исследования

Оценка реологических свойств полимеров проводилась методом капиллярной вискозиметрии по ГОСТ 11645-2021.

Определение физико-механических свойств композиций проводили в соответствии с ГОСТ 14236-81 «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение».

Для оценки структурных изменений в полимерах и композициях использовали метод Фурье-ИК-спектроскопии на приборе ФСМ-1201, обеспечивающем разрешение 1,0 см<sup>-1</sup> в диапазоне волновых чисел 400–4800 см<sup>-1</sup>. Обработка спектров проведена с целью динамики изменения кислородсодержащих групп в полимерах, а также изменения полос поглощения в смесях из несовместимых полимеров. В работе проводили расчет суммарного коэффициента кислородсодержащих групп полимеров.

В табл. 1 представлены примеры расчета суммарных коэффициентов кислородсодержащих групп полимеров.

Таблица 1

Расчет суммарного коэффициента кислородсодержащих групп полимеров

| Полимер | Суммарный коэффициент кислородсодержащих групп                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ПЭ      | $\sum K_d = \frac{D\backslash1\backslash7\backslash2\backslash0}{D\backslash1\backslash4\backslash6\backslash0} + \frac{D\backslash1\backslash6\backslash5\backslash0}{D\backslash1\backslash4\backslash6\backslash0}$                                                                                                       |
| ПП      | $\sum K_d = \frac{D\backslash1\backslash7\backslash2\backslash0}{D\backslash1\backslash4\backslash6\backslash0} + \frac{D\backslash1\backslash6\backslash5\backslash0}{D\backslash1\backslash4\backslash6\backslash0} + \frac{D\backslash1\backslash1\backslash6\backslash5}{D\backslash1\backslash4\backslash6\backslash0}$ |
| ПА      | $\sum K_d = \frac{D\backslash1\backslash7\backslash2\backslash0}{D\backslash1\backslash4\backslash6\backslash0} + \frac{D\backslash1\backslash3\backslash8\backslash0}{D\backslash1\backslash4\backslash6\backslash0} + \frac{D\backslash1\backslash1\backslash6\backslash5}{D\backslash1\backslash4\backslash6\backslash0}$ |

В работе использовали манометрический метод исследования кинетики окисления вторичных и первичных полимеров для установления периода индукции и скорости окисления.

Статистическая обработка данных осуществлялась с использованием программного пакета «Статистика».

#### Результаты и их обсуждение

На первом этапе была проведена оценка химической структуры вторичных полимеров методом ИК-спектроскопии. Для оценки влияния УЗ на химическую структуру вторичных полимеров использовали критерий суммарного индекса кислородсодержащих групп, как и для модельных систем.

В табл. 2 представлены значения суммарного индекса кислородсодержащих групп как вторичных полимеров, так и модельных систем – исходных полимеров, дополнительно подвергнутым двум циклам переработки.

Таблица 2

Значения суммарного индекса кислородсодержащих групп во вторичных полимерах

| Полимер | Суммарный индекс кислородсодержащих групп |            |                    |            |
|---------|-------------------------------------------|------------|--------------------|------------|
|         | Модельная система*                        |            | Вторичные полимеры |            |
|         | УЗ                                        | контроль   | УЗ                 | контроль   |
| ПЭ      | 0,25±0,003                                | 0,09±0,004 | 0,31±0,026         | 0,14±0,009 |
| ПП      | 0,68±0,037                                | 0,41±0,026 | 0,76±0,041         | 0,46±0,031 |
| ПА      | 2,08±0,008                                | 1,21±0,004 | 2,71±0,019         | 1,33±0,010 |

\*пояснения в тексте

Установлено, что у вторичных полимеров индекс кислородсодержащих групп значительно выше исходных полимеров, но ниже, чем у модельных полимеров, обработанных УЗ. Показано, что обработка УЗ вторичных полимеров приводит к увеличению кислородсодержащих групп.

На *рис. 1* представлены зависимости индекса кислородсодержащих групп от кратности обработки вторичных полимеров, полученных с УЗ воздействием и без него.

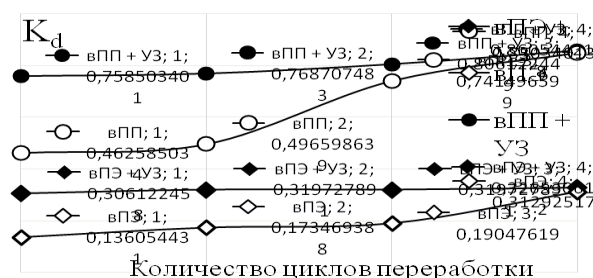


Рис. 1. Зависимость суммарного индекса кислородсодержащих групп от кратности обработки вторичных полиэтилена (вПЭ) и полипропилена (вПП), полученных с воздействием УЗ и без него

Полученные зависимости изменения кислородсодержащих групп для вторичных полимеров хорошо коррелируют с полученными закономерностями для модельных систем. Это выражается в том, что как для модельных систем, так и для вторичных полимеров ультразвуковая обработка увеличивает индекс кислородсодержащих групп уже после первого цикла обработки. Дальнейшая обработка мало изменяет данный показатель в исследуемых вторичных полимерах.

Однако индекс кислородсодержащих групп вторичных полимеров выше, чем для модельных систем (первичных полимеров). Это объясняется тем, что вторичные полимеры, во-первых, уже содержат в своей структуре кислородсодержащие группы, а во-вторых, процесс окисления у вторичных полимеров протекает быстрее, чем у первичных, что связано с «выгоранием» стабилизаторов и одновременно наличием кислородсодержащих соединений, катализирующих процесс окисления. Это подтверждается результатами исследования процесса окисления вторичных и исходных полимеров (рис. 2).

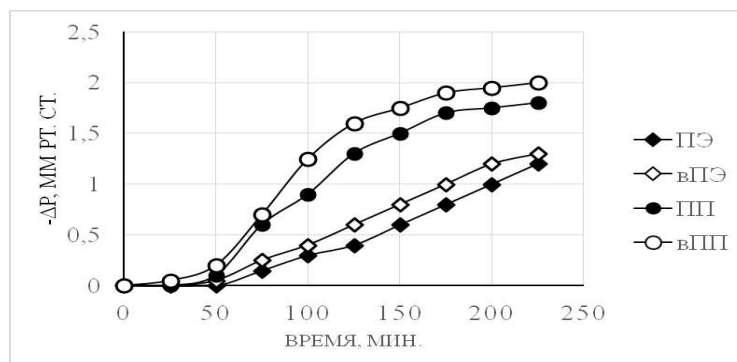


Рис. 2. Кинетические кривые окисления ПЭ и ПП.

Условия:  $P_{O_2}=300$  мм рт. ст, температура эксперимента: для ПЭ – 80 °С, для ПП – 120 °С

На кривых хорошо заметно, что вторичные полимеры имеют меньший период индукции по сравнению с исходными полимерами, при этом скорость окисления вторичных полимеров выше, что объясняется по аналогии с индексом кислородсодержащих групп «выгоранием» стабилизаторов.

В табл. 3 представлены значения эффективной вязкости вторичных полимеров.

Таблица 3

Значения эффективной вязкости вторичных полимеров

| Полимер | Эффективная вязкость, кПа*с |          |                    |          |
|---------|-----------------------------|----------|--------------------|----------|
|         | Модельная система           |          | Вторичные полимеры |          |
|         | УЗ                          | контроль | УЗ                 | контроль |
| ПЭ      | 3,5±0,1                     | 5,6±0,2  | 2,8±0,1            | 5,1±0,3  |
| ПП      | 1,1±0,1                     | 2,1±0,1  | 1,1±0,02           | 2,0±0,1  |
| ПА      | 1,4±0,1                     | 2,7±0,05 | 1,2±0,02           | 2,0±0,1  |

Эффективная вязкость исследуемых полимеров находится в области доверительного интервала для вторичных полимеров и модельных систем. УЗ обработка расплавов полимеров приводит к уменьшению вязкости примерно в 2 раза по сравнению с необработанными УЗ как для первичных, так и вторичных полимеров. Таким образом, закономерность изменения эффективной вязкости и суммарного индекса кислородсодержащих групп при обработке УЗ вторичных полимеров повторяется, как и для первичных.

На рис. 3 показаны зависимости разрушающего напряжения (а) и относительного удлинения (б) при разрыве от количества ВПА в ВПЭ.

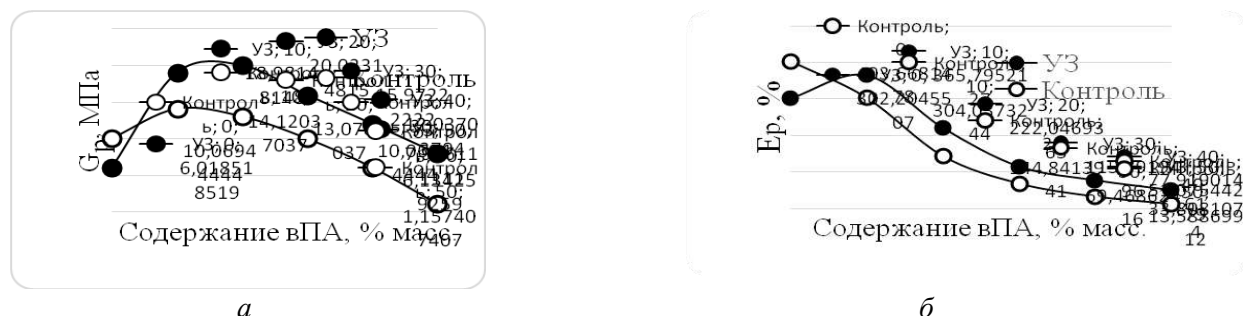


Рис. 3. Зависимость разрушающего напряжения (а) (погрешность 9 %) и относительного удлинения при разрыве (б) (погрешность 8 %) от количества ВПА в композиции с ВПЭ

Видно, что УЗ обработка смесей из вторичных термодинамически несовместимых полимеров приводит к увеличению деформационно-прочностных показателей по сравнению с композициями без обработки.

Таким образом, можно рекомендовать использование УЗ обработки расплавов полимерных смесей для повторной переработки смешанных полимерных отходов: для композиции ПЭ–ПА с содержанием отходов ПА в смеси до 50 %.

Были проведены исследования возможности переработки отходов многослойных пленок (фирмы «Криовак» и ООО «Эдельвейс»). Соотношение ПЭ:ПА в многослойном материале составило 80:20 %, соответственно. В результате было отмечено, что при получении композиции из отходов с УЗ обработкой значения разрушающего напряжения составили 20–24 МПа, относительное удлинение при разрыве 180–230 %, что является высокими показателями для получения из них пленочных упаковочных материалов с широким спектром использования.

### Заключение

На основании проведенных исследований, можно сделать следующие выводы:

Для первичных и вторичных полиэтилена и полиамида ультразвуковая обработка увеличивает индекс кислородсодержащих групп уже после первого цикла обработки, при этом дальнейшая обработка мало изменяет данный показатель в исследуемых полимерных системах.

Используя метод кинетических кривых определено, что вторичные полимеры имеют меньший период индукции по сравнению с исходными полимерами, при этом скорость окисления вторичных полимеров выше по сравнению с первичными.

Установлено, что закономерность изменения эффективной вязкости и суммарного индекса кислородсодержащих групп при обработке УЗ вторичных полимеров повторяется, как и для модельных систем.

УЗ обработка смесей из вторичных композиций на основе полиэтилена и полиамида приводит к увеличению деформационно-прочностных показателей по сравнению с композициями без обработки. По результатам полученных экспериментальных данных можно рекомендовать использование УЗ обработки расплавов полимерных смесей для повторной переработки многослойной упаковки из ПЭ–ПА с содержанием последнего компонента в смеси до 50 %.

### Библиография

1. Упаковка пищевых продуктов / под ред. Р. Коулза / пер. с англ. СПб: Профессия, 2008. 416 с.
2. Кондратова Т.А., Семенов А.А., Кириш И.А., Банникова О.А., Островская В.Д., Мясенко Д.М. Барьерные упаковочные материалы для мясной продукции // Мясные технологии. 2020. № 1 (205). С. 19–21.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
4. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова Думка, 1980. 456 с.
5. Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Лабиринт, 1994. 367 с.

6. Беспалов Ю.А., Коноваленко Н.Г. Многокомпонентные системы на основе полимеров. Л.: Химия, 1981. 88 с.
7. Многокомпонентные полимерные системы / под ред. Р.Ф. Голда. М.: Химия, 1974. 328 с.
8. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния в полимерных системах. М.: Янус, 1998. 216 с.
9. Тагер А.А. Физико-химия полимеров: учебное пособие / под ред. А.А. Аскадского. М.: Научный мир, 2007. 573 с.
10. Шилов В.В. Формирование и особенности гетерогенной структуры многокомпонентных полимерных систем: автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. Киев, 1981. 39 с.
11. Шилов В.В., Гомза Ю.П., Липатов Ю.С. Структурные особенности образования смесей на основе полиамида // Высокомолекулярные соединения А. 1979. Т. 21, № 10. С. 2319–2332.
12. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П. Гетерогенная структура смесей полиэтилена с полиоксиметиленом при повышенных температурах // Высокомолекулярные соединения Б. 1979. Т. 21, № 9. С. 650–655.
13. Гомза Ю.П., Брюхнов Е.Н., Шилов В.В., Липатов Ю.С. Структурно-морфологические особенности полиэтилена с полипропиленом // Композиционные полимерные материалы. 1981. № 11. С. 19–27.
14. Бугоркова В.С. Модификация полиолефинов окисленными полимерами // Пластические массы. 1988. № 4. С. 40–42.
15. Ермаков С.Н., Кербер М.Л., Кравченко Т.П., Осипчик В.В., Олихова Ю.В. Получение композиционных материалов на основе вторичных полимеров методом реакционной экструзии // Пластические массы. 2006. № 5. С. 46–49.
16. Ла Мантия Ф.П. Вторичная переработка пластмасс / пер. с англ. под ред. Заикова Г.Е. СПб.: Профессия, 2007. 400 с.
17. Пол Д., Бакнелл К. Полимерные смеси / под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Нот, 2009. 605 с.
18. La Mantia F.P., Città V., Valenza A., Roccasalvo S. Influence of low extents of degradation on the processing behaviour of high density polyethylene // Polymer Degradation and Stability. 1989. V. 23, N 2. P. 109–119.
19. La Mantia F.P., Capizzi L. Recycling of compatibilized and uncompatibilized nylon / polypropylene blends // Polymer Degradation and Stability. 2001. V. 71, N 2. P. 285–291.
20. Zhang X.M., Elkoun S., Ajji A., Huneault M.A. Oriented Structure and Anisotropy Properties of Polymer Blown Films: HDPE, LLDPE and LDPE // Polymer. 2004. V. 45. N 1. P. 217.
21. Yoon W.J., Myung H.S., Kim B.C., Im S.S. Effect of Shearing on Crystallization Behaviour of Poly(ethyleneterephthalate) // Polymer. 2000. V. 41, N 13. P. 4933.
22. Schoukem G. Relationship Between Stress and Orientation Induced Structures During Uniaxial Drawing of Poly(ethylene terephthalate) // Polymer. 1999. V. 40, N 20. P. 5637.
23. Фридман М.Л. Специфика реологических свойств и переработки вторичных полимерных материалов // Тез. докл. I Всесоюз. конф. «Пути повышения эффективности использования вторичных полимерных ресурсов». 1985. С. 73.
24. Ганиев М.М. Повышение эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов ультразвуковой обработкой. Казань: Изд-во КГТУ. 2007. 81 с.
25. Ратнер С.Б. Механическое разрушение пластмасс как процесс деструкции полимеров: обзор информации. М.: НИИТЭХИМ, 1989. 98 с.
26. Барамбойм Н.К. Механохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 384 с.
27. Барамбойм Н.К., Ракитянский В.Ф. Механохимические явления при экструзии смеси полипропилена и поликапроамида // Пластические массы. 1971, № 11. С. 34–36.
28. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1983. 287 с.
29. Кириш И.А., Чалых Т.И., Чалых А.Е., Алиев А.Д., Помохова Д.А. Влияние ультразвука на термомеханические свойства полимеров различной химической природы и смесей из несовместимых полимеров // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 17. С. 126–130.
30. Кириш И.А., Чалых Т.И., Ананьев В.В., Заиков Г.Е. Регулирование физико-механических свойств вторичного полиэтиленотерефталата путем химической и физической модификации // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 7. С. 79–82.

## МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

\*Кудрявцева Е.В.<sup>1</sup>, Буринская А.А.<sup>1</sup>, Аитова А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

<sup>2</sup>*Северо-Западный региональный центр судебной экспертизы*

\*ekaterina.kudr@bk.ru

*В статье представлены результаты исследования процесса модификации биметаллическими наночастицами Cu-Ag (ядро-оболочка) целлофановой и полиамидной пленок для придания антибактериальных и противогрибковых свойств. Качественную оценку модифицированных субстратов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA, ИК-Фурье спектрометра Shimadzu FTIR-8400S, КР-спектрофотометра DXR Raman Microscope, полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа HITACH S-4700. При модификации полимерных субстратов биметаллическими наночастицами Cu-Ag наблюдается колористический эффект, полученная окраска характеризовалась спектрами отражения, снятыми на спектрофотометре SHIMADZU UV-2401PC. Подтверждены противогрибковые свойства и антибактериальная активность модифицированных субстратов против микроорганизмов S. aureus.*

**Ключевые слова:** биметаллические наночастицы, медь, серебро, целлофановая пленка, полиамидная пленка, антибактериальные свойства, противогрибковые свойства.

## MODIFICATION OF POLYMER MATERIALS WITH BIMETALLIC NANOPARTICLES

Kudriavtseva E.V.<sup>1</sup>, Burinskaya A.A.<sup>1</sup>, Aitova A.N.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*

<sup>2</sup>*North-West Regional Centre for Forensic Science*

*The article presents the results of a study of the process of modifying cellophane and polyamide films with bimetallic Cu-Ag (core-shell) nanoparticles to impart antibacterial and antifungal properties. The modified substrates was qualitatively assessed using JEOL JSM-6390 LA scanning electron microscope, Shimadzu FTIR-8400S IR-Fourier spectrometer, DXR Raman Microscope Raman spectrophotometer, and HITACH S-4700 field emission scanning electron microscope. When modifying polymer substrates with bimetallic Cu-Ag nanoparticles, a colour effect is observed, the resulting colour was characterized by reflection spectra taken on SHIMADZU UV-2401PC spectrophotometer. The antifungal properties and antibacterial activity of the modified substrates against the microorganisms S. aureus were confirmed.*

**Keywords:** bimetallic nanoparticles, copper, silver, cellophane film, polyamide film, antibacterial properties, antifungal properties

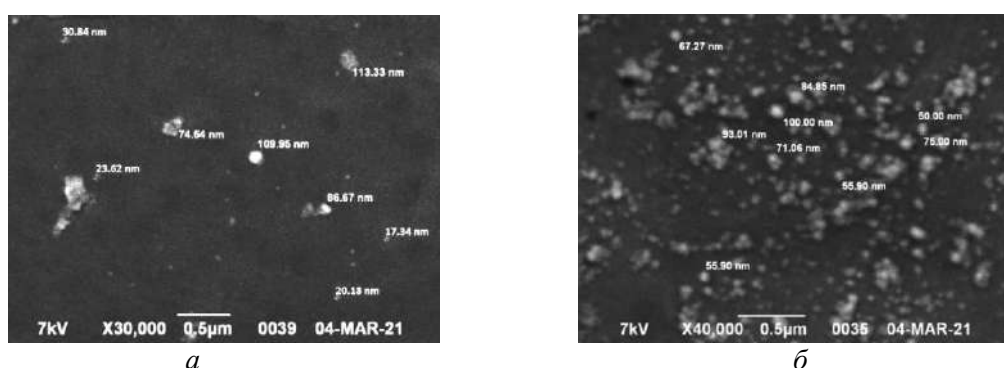
Известно, что серебро ингибирует процесс роста раковых клеток [1], обладает противовирусным [2], широким антимикробным и фунгицидным действием [3], благодаря чему находит применение в медицине, текстильной промышленности и др. Медь также обладает антибактериальными и противогрибковыми свойствами [4].

В последние десятилетия исследуется применение серебросодержащих наночастиц для модификации различных полимерных материалов [3]. В то же время, нами установлено, что бикомпонентные наночастицы медь–серебро (НЧ Cu-Ag) обладают усиленным антибактериальным и противогрибковым действием по сравнению с монометаллическими наночастицами. Кроме того, применение таких наночастиц для модификации полимерных субстратов экономически выгодно за счет уменьшения стоимости исходного сырья [5].

Нами проведены исследования процесса модификации биметаллическими наночастицами Cu-Ag (ядро-оболочка) целлофановой и полиамидной пленок, которые могут быть использованы в качестве упаковочного материала и др. для придания им антибактериальных и противогрибковых свойств. Был использован метод восстановления катионов металлов из растворов пятиводного сульфата меди и нитрата серебра с концентрациями в диапазоне 0,0001–0,001 М при определенном режиме без использования вспомогательных химических веществ, в том числе восстановителей. Благодаря этому полученные биметаллические наночастицы не содержат на своей поверхности вредные примеси.

Полиамидная пленка содержит функциональные аминогруппы, способные восстанавливать катионы металлов до наночастиц и образовывать прочные комплексы с металлами. Целлофановая пленка является многоатомным спиртом – содержит ОН-группы, способные образовывать комплексы с металлами, кроме того, в ней присутствует сера, а сульфиды являются сильными восстановителями для получения металлических наночастиц.

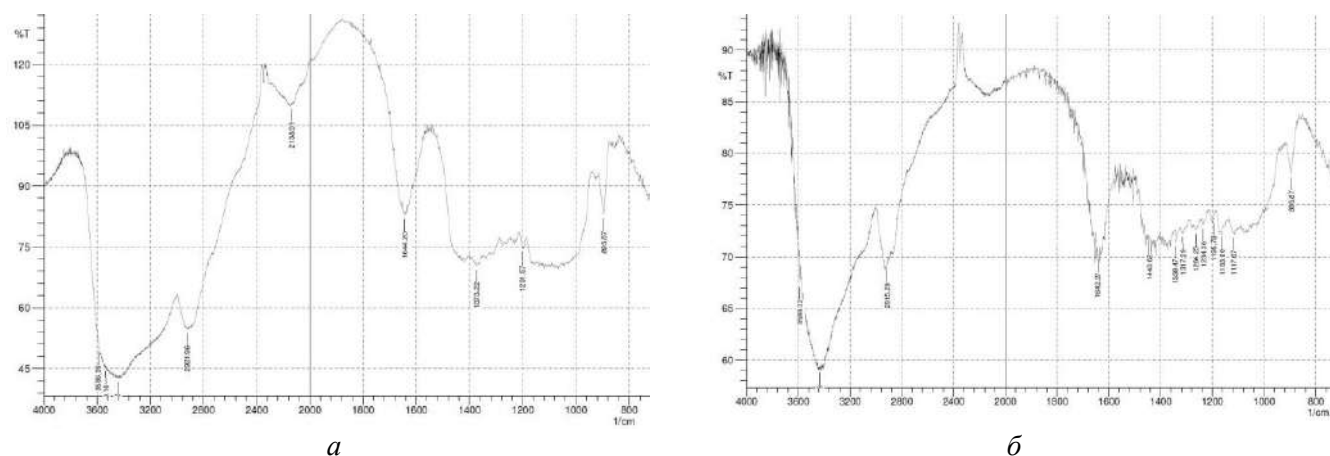
Качественную оценку поверхности модифицированных субстратов, а также размер синтезированных наночастиц определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA. На *рис. 1* представлены микрофотографии полимерных материалов, модифицированных бикомпонентными наночастицами Cu-Ag при концентрации прекурсоров  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,0003 М,  $\text{AgNO}_3$  0,0002 М: *а* – целлофановая пленка; *б* – полиамидная пленка.



*Рис. 1.* Микрофотографии модифицированных полимерных материалов:  
*а* – целлофановая пленка; *б* – полиамидная пленка

Размеры образовавшихся наночастиц варьируются в диапазоне от 20 до 100 нм. Видно наличие более крупных агрегатов в небольшом количестве, а также более мелких частиц, размеры которых было сложно определить с помощью программного обеспечения микроскопа.

Закрепление наночастиц Cu-Ag в структуре полимерных субстратов происходит как за счет физических сил, так и за счет взаимодействия катионов металлов с функциональными группами субстрата, что подтверждено ИК-спектрами, полученными с помощью инфракрасного Фурье спектрометра Shimadzu FTIR-8400S (*рис. 2*).



*Рис. 2.* ИК-спектры образцов целлофановых пленок: *а* – исходный образец; *б* – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации прекурсоров  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,001 М,  $\text{AgNO}_3$  0,001 М



Спектры образцов целлофановой пленки характеризуются следующими частотами: интенсивная размытая полоса  $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$  и менее интенсивная в области  $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  обусловлены валентными колебаниями (ВК) гидроксильных групп, включенных в водородную связь и групп  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ;  $1650\text{--}1635\text{ см}^{-1}$  – деформационные колебания (ДК) связей  $\text{H--O--H}$ , обусловлены присутствием связанной воды;  $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$  и  $750\text{--}650\text{ см}^{-1}$  – ДК связанной  $\text{OH}$ -группы;  $950\text{--}850\text{ см}^{-1}$  – ВК  $\text{--C--O--C--}$  в циклических эфирах;  $1350\text{--}1260\text{ см}^{-1}$  – ДК  $\text{O--H}$  в  $\text{CH}_2\text{OH}$  [6; 7].

Для образца целлофановой пленки с НЧ  $\text{Cu--Ag}$  (рис. 2б) видны изменения в области валентных колебаний групп  $\text{--OH}$ , участвующих в межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связях ( $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ ), а также в области деформационных колебаний связанной  $\text{OH}$ -группы ( $1450\text{--}1250\text{ см}^{-1}$ ) – наблюдается увеличение коэффициента пропускания  $T$  до 69 % по сравнению с исходным образцом (54 %), что свидетельствует о формировании химической связи между металлическими наночастицами и  $\text{OH}$ -группами.

На рис. 3 представлены КР-спектры, полученные методом комбинационного рассеяния на спектрометре DXR Raman Microscope, для образцов целлофановых пленок: а – без обработки; б – с нанесенными биметаллическими наночастицами медь-серебро при концентрации прекурсоров  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,001 М и  $\text{AgNO}_3$  0,001 М.

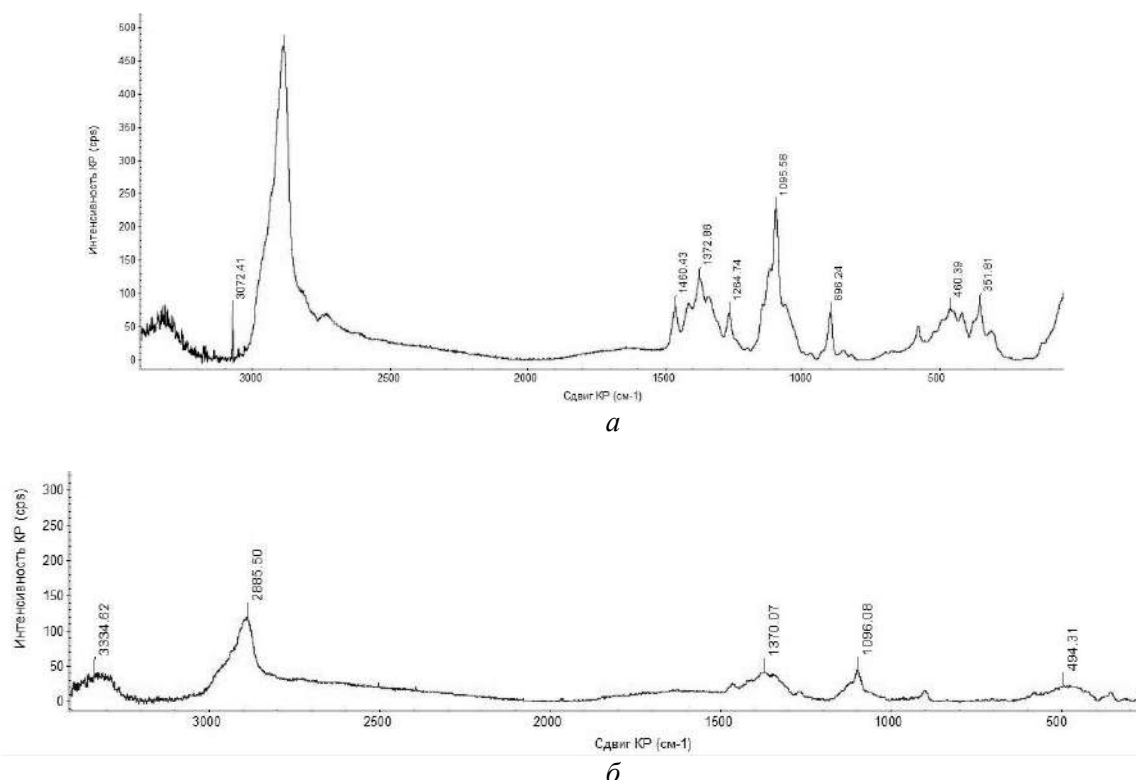


Рис. 3. КР-спектры целлофановых пленок: а – без обработки; б – модифицированной НЧ  $\text{Cu--Ag}$

Спектры комбинационного рассеяния целлофановых пленок характеризуются следующими частотами:  $2887\text{--}2885\text{ см}^{-1}$  – колебания связей  $\text{CH}$ ;  $1460\text{--}1370\text{ см}^{-1}$  – асимметричные и симметричные колебания связей  $\text{CH}_2$ ;  $1096\text{ см}^{-1}$  – колебания связей  $\text{C--C}$ ;  $896\text{--}895\text{ см}^{-1}$  – колебания связей  $\text{C--C--O}$ ;  $520\text{--}351\text{ см}^{-1}$  – скелетные колебания  $\text{C--O--C}$ ,  $\text{C--C--C}$ ,  $\text{O--C--C}$ ,  $\text{O--C--O}$  [8]. Интенсивность колебаний  $2885\text{ см}^{-1}$  значительно снизилась у модифицированного образца (119 ед.) по сравнению с необработанным образцом (471 ед. при  $2887\text{ см}^{-1}$ ), наблюдается сдвиг пика. Также наблюдается снижение интенсивности колебаний  $1370\text{ см}^{-1}$  (43 ед.) по сравнению с необработанным образцом (120 ед. при  $1373\text{ см}^{-1}$ ), и колебаний  $1096\text{ см}^{-1}$  (40 ед.) по сравнению с необработанным образцом (227 ед.). Данные КР-спектров коррелируют с ИК-спектрами и также свидетельствуют о химическом взаимодействии функциональных групп субстрата с наночастицами.

При модификации полимерных субстратов биметаллическими наночастицами  $\text{Cu--Ag}$  наблюдается колористический эффект: цвета от золотисто-желтого до темно-коричневого. Глубину тона можно варьировать изменением условий обработки полимерного материала (концентрации прекурсоров, время обработки, pH и др.). Полученная окраска характеризовалась спектрами отражения, снятыми на спектрофотометре SHIMADZU UV-2401PC. Минимумы спектральных полос отражения у модифицированных образцов расположены в пределах длин волн  $400\text{--}420\text{ нм}$ , что свидетельствует об образовании на поверхности слоя серебра  $\text{Ag}^0$ .

Исследованиями установлено, что при дополнительном введении гидрата аммиака  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  до pH 8–10 происходит значительная интенсификация процесса образования биметаллических наночастиц на субстрате. Приобретаемая окраска имеет более глубокий тон (рис. 5).

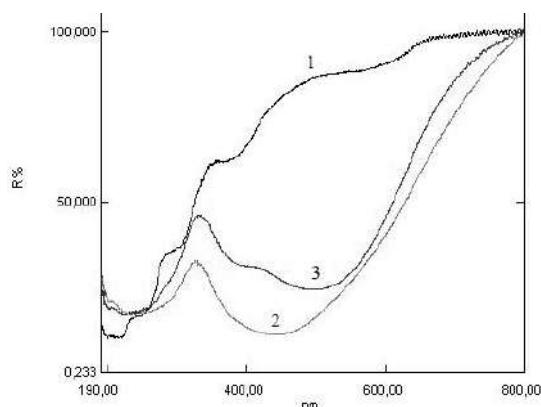


Рис. 5. Спектры отражения целлофановых пленок:

- 1 – исходный необработанный образец; 2 – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag при pH 9;  
3 – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag при pH 7

На рис. 5 представлены спектры отражения целлофановых пленок: кривая 1 – исходный необработанный образец; кривая 2 – образец, модифицированный наночастицами бикомпонентными НЧ Cu-Ag при исходной концентрации прекурсоров  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,0003 М,  $\text{AgNO}_3$  0,0006 М с добавлением гидрата аммиака до pH 9; кривая 3 – образец, модифицированный НЧ Cu-Ag при концентрации  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0,0003 М,  $\text{AgNO}_3$  0,0006 М в нейтральной среде.

Из спектров, представленных на рис. 5, видно, что введение гидрата аммиака способствует интенсификации процесса образования и роста бикомпонентных наночастиц Cu-Ag. Стоит отметить также гипсохромный сдвиг минимума отражения, что свидетельствует о меньших размерах наночастиц по сравнению с образцом, модифицированным в нейтральной среде.

Рентгеновское картирование состава модифицированных полимерных материалов проводили с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-4700. На рис. 6 представлено рентгеновское картирование элементного состава полиамидной пленки, модифицированной биметаллическими наночастицами при концентрации исходных солей меди и серебра 0,0003 М и 0,0002 М, соответственно.

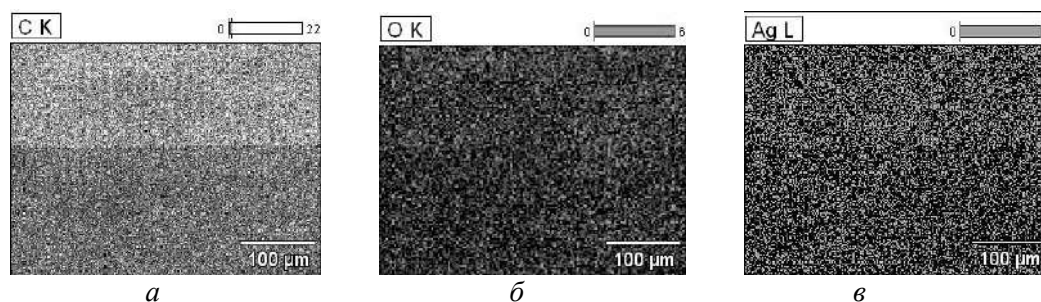


Рис. 6. Рентгеновское картирование элементного состава модифицированной полиамидной пленки:  
а – углерод С; б – кислород О; в – серебро Ag

На рис. 6 видно достаточно равномерное распределение образовавшихся наночастиц на поверхности и в структуре субстрата, что свидетельствует об образовании наночастиц с оболочкой из серебра  $\text{Ag}^0$ .

Проводились испытания полимерных материалов на стойкость к воздействию плесневых грибов в соответствии с ГОСТ 9.048-89. Получен противогрибковый эффект бикомпонентных наночастиц (100 %), который значительно выше по сравнению с ранее проведенными нами исследованиями с использованием монометаллических наночастиц Ag и Cu для полимерных материалов (85 и 80 % соответственно).

Исследования бактерицидных свойств *in vitro* образца целлофановой пленки с нанесенными указанным способом наночастицами при концентрации прекурсоров 0,002 М проводили в НИИ Эпидемиологии и микробиологии им. Пастера согласно Руководству Р 4.2.2643-10 методом погружения полимерных материалов в бульон с тест-культурами. При проведении теста установлен бактерицидный эффект против грамм-положительных микроорганизмов *S. aureus* – количество бактерий значительно снизилось ( $2 \cdot 10^4$  КОЕ/мл) по сравнению с контрольной пробой ( $5 \cdot 10^8$  КОЕ/мл).

### Выводы

При синтезе бикомпонентных наночастиц Cu-Ag в структуре полимерного материала формируются наночастицы, содержащие медное ядро и серебряную оболочку, о чем свидетельствует минимум отражения при длине волны  $\lambda_{\text{max}} = 400\text{--}430$  нм. Размеры образовавшихся наночастиц находятся в пределах от 20 до 100 нм, согласно микроскопическим исследованиям с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-639 OLA.

Равномерное распределение образовавшихся наночастиц Cu-Ag на поверхности и в структуре субстрата подтверждено с помощью полевого эмиссионного сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-4700. ИК-Фурье и КР-спектры указывают на возможность формирования химической связи между наночастицами и функциональными группами полимера. Подтверждены противогрибковые свойства и антибактериальная активность модифицированных субстратов против микроорганизмов *S. aureus*.

### Библиография

1. Khan M.S., Alomari A., Tabrez S., Hassan I., Wahab R., Bhat S.A., Alafaleq N.O., Altwaijry N., Shaik G.M., Zaidi S. K., Nouh W., Alokail M.S., Ismael M.A. Anticancer Potential of Biogenic Silver Nanoparticles: A Mechanistic Study // *Pharmaceutics*. 2021. V. 13, N 5. P. 707.
2. Zachar O. Formulations for COVID-19 Treatment via Silver Nanoparticles Inhalation Delivery at Home and Hospital // *ScienceOpen Preprints*. 2020. P. 1–17.
3. Буринская А.А., Газизуллина А.Р., Кудрявцева Е.В. Получение наночастиц серебра на полимерных материалах без использования восстановителей // *Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности*. 2020. № 1/47. С. 83–87.
4. Mahmoodi S., Elmi A., Hallaj-Nezhadi S. Copper Nanoparticles as Antibacterial Agents // *Journal of Molecular Pharmaceutics & Organic Process Research*. 2018. V. 6, N 1. P. 140.
5. Кудрявцева Е.В., Буринская А.А. Получение биметаллических наночастиц на полимерных материалах // *Инновационные направления развития науки о полимерных, волокнистых и композиционных материалах: тезисы докладов 2-й международной научной конференции*. СПб.: ФГБОУ ВО «СПбГУПТД», 2021. С. 97.
6. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 55 с.
7. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М.: МГУ, 1979. 240 с.
8. Cho, Li-Ling. Identification of textile fiber by Raman microspectroscopy / Li-Ling Cho // *Forensic Science Journal*. 2007. N 6 (1). P. 55–62.

## НЕКОТОРЫЕ ПАРАДОКСЫ НАНОТЕХНОЛОГИИ В ПОЛИМЕРНОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

**\*Машуков Н.И.**

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*mnurali@mail.ru

*В работе рассмотрен ряд парадоксов, замеченных при выполнении серии работ по созданию нанокмпозиционных полимерных материалов на основе ПЭВП и ультрадисперсной металлической среды и вызвавших поставили ряд вопросов, на которые не найдены удовлетворительные ответы.*

**Ключевые слова:** парадокс, полиэтилен высокой плотности, нанокмпозиционный полимерный материал, ультрадисперсная металлическая среда, физико-химические свойства.

## SOME PARADOXES OF NANOTECHNOLOGY IN POLYMER MATERIALS SCIENCE

**Mashukov N.I.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*The study considers a number of paradoxes noticed during a series of works on the creation of nanocomposite polymeric materials based on HDPE and an ultrafine metallic medium. The paradoxes have raised a number of questions to which no satisfactory answers have been found.*

**Keywords:** paradox, high-density polyethylene, nanocomposite polymeric material, ultrafine metallic medium, physical and chemical properties.

### Введение

Ультрадисперсное состояние (УДС) вещества можно представить как переходное состояние от ассоциатов «считанных» атомов (молекул) к компактному конденсированному массивному материалу [1–3]. Фундаментальной особенностью такого перехода можно считать термодинамическую неравновесность переходных систем УДС из-за «неклассического поведения-конфликта» между поверхностными, приповерхностными и внутренними атомами. Поскольку в «конфликте» участвуют квазиколичества тех и др. атомов, до достижения компактного конденсированного состояния формируется колебательный спектр различных фракций с переменными амплитудами и частотой. При достижении определенной (критической) дисперсности системы в силу уравнивания числа поверхностных и внутренних атомов, а также относительного равенства поверхностной и внутренней энергии частицы  $E_s = U_{вн}$  появляется выраженный дисбаланс в амплитудах и частотах колебаний между поверхностными атомами (в них колебания происходят с большей амплитудой и меньшей частотой) и атомами в объеме. В результате частицы, попадающие в дисбаланс, становятся метастабильными, а система переходит в термодинамически неравновесное состояние.

Приведенные факторы переводят УДС в особое конденсированное «серединное» состояние между молекулярными структурами и массивным материалом. Поведение наносистемы УДС (атомных и молекулярных структур) в термодинамически неравновесном состоянии настолько отличается от поведения массивных материалов, что УДС иногда называют «пятым агрегатным состоянием вещества» [1, 3]. Последнее обстоятельство открывает в теории и практике нанотехнологии и наноматериалов немало «серых и темных пятен», в том числе вызывающих тревогу у исследователей и технологов и требующих разумного объяснения [4, 5].

Очевидно, что основополагающими факторами отнесения наносистем к «пятому агрегатному состоянию вещества» являются [1–3]:

1) экстремальные режимы формирования ультрадисперсной металлической среды УДС (с условным диаметром  $\leq 100$  нм), которые способствуют получению веществ в неравновесном (метастабильном) состоянии размерности вируса (рис. 1) [1, 2];



Рис. 1. Шкала размеров, примерные величины различных объектов и методы их визуализации

2) резкое повышение значений отношения удельной поверхности частиц УДС  $S_{уд}$  к доле поверхностной энергии  $F_{пов}$ ,  $S_{уд}/F_{пов}$ , сопоставимое со значениями отношения объемных характеристик:  $S_{об}/F_{об}$ , т. е. особенности энергетических переходов в наносистемах (рис. 2);

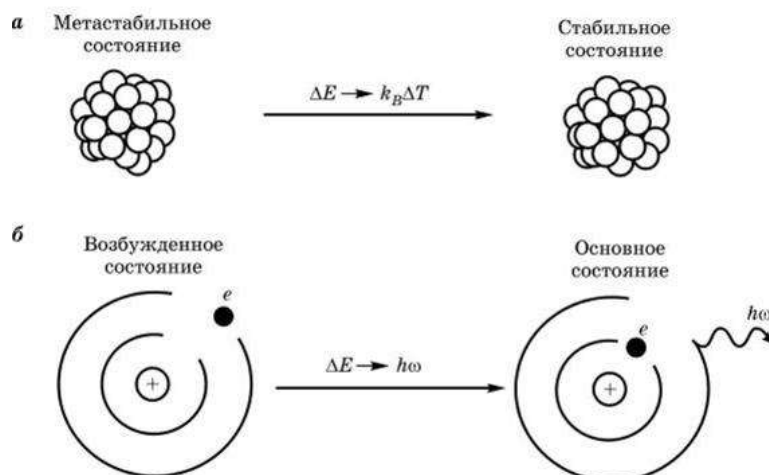


Рис. 2. Аналогия энергетических переходов в наносистемах типа УДС (а) и атомах (б)

3) значительное ограничение законов классической физики в силу соразмерности частиц УДС ( $V$ ) с характеристиками фундаментальных элементарных структур конденсированных материалов ( $F$ ):  $V \sim F$  [7].

В связи с приведенными доводами в данной работе акцент был сделан на особенности взаимодействия и взаимовлияния полиолефинов, и, в частности, ПЭВП и УДС [8]. Отличительной особенностью взаимодействия и взаимовлияния в системе ПЭВП + УДС (нанокпозиционный полимерный материал, НКПМ) является высокая энергонасыщенность межфазных областей, повышающая адгезию в НКПМ, когда избыточная энергия «расходуется» на трансформации компонентов НКПМ, способствующих усилению взаимодействия УДС с матрицей ПЭВП [9].

В свою очередь, метастабильность наночастиц УДС приводит к двум последствиям:

1) УДС, как суперактивный реагент, взаимодействуют с любыми веществами, в том числе кислородом, водой, азотом, инертными газами по механизмам хемосорбции;

2) если поверхности УДС не пассивированы (но не дезактивированы!), частицы агрегируют в соответствии с теорией устойчивости коллоидных систем [6, 10]. В связи с этим в настоящей работе изучены не дезактивированные УДС.

Нетрудно предположить, что уникальные свойства УДС и их «взаимоотношения» с полимерной матрицей, обладающей богатой морфологией, могут быть часто непредсказуемыми и труднообъяснимыми в рамках существующих классических теорий, концепций и моделей [4, 5]. Такие «пассажи» и побудили автора поделиться некоторыми наблюдениями (фактами) при выполнении многолетних исследований в области нанотехнологии в полимерном материаловедении. Соответствующий материал изложен ниже в виде парадоксов. Однако для поддержания необходимого настроения читателя (и автора!) следует привести некоторые опасения, приписываемые одному из «отцов» нанотехнологии Э. Дрекслеру [3]: «Одну из проблем, которая представлялась ему наиболее опасной, он назвал “проблемой серой слизи” (“grey goo problem”). Опасность серой слизи в том, что нанометровые ассемблеры, вышедшие из-под контроля в результате случайной или намеренной порчи систем управления, могут начать реплицировать сами себя до бесконечности, потребляя в качестве строительного материала все на своем пути, включая леса, заводы, домашних животных и людей. Расчёт показывает, что теоретически такой ассемблер со своим потомством окажется в состоянии переработать всю биомассу Земли за считанные часы (правда, без учёта времени на перемещение по поверхности планеты)».

Мнение многих экспертов таково: наноматериалы (наночастицы), обладающие уникальными физико-химическими свойствами и нанометровыми, а иногда и ангстремными (следствие внутриматричных превращений), размерами, в результате попадания в организм животных и растений, а также в окружающую среду могут стать источником вредных воздействий [3–5].

### Экспериментальная часть

*Парадокс № 1.* Что случилось с нанокпозиционным материалом НКПМ состава: ПЭВП+УДС УДС = Fe/FeO получена термоллизом по схеме:  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{T} \text{Fe} + \text{FeO} + \text{CO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ?

*Хронология событий.* В процессе исследовательской работы были поэтапно выполнены следующие операции:

- 1) свежие порошки ПЭВП и УДС тщательно перемешаны;
- 2) смесь загружена в канал капиллярного вискозиметра ИИРТ для определения показателя текучести расплава ПТР и выдержана при  $T=190^\circ\text{C}$  в течение 6 мин.;
- 3) далее, в процессе измерения ПТР наблюдается резкое повышение вязкости расплава. Расплав выходит из канала ИИРТ очень медленно, хотя по ГОСТу для ПЭВП ПТР=6–7 г/10 мин. Повышается нагрузка на расплав с 5 до 21,6 кгс. Расплав не выходит из ИИРТ;
- 4) к нагрузке ИИРТ в 21,6 кгс автор добавляет собственный вес (95 кгс). Расплав не вытекает из капилляра;
- 5) ничего не понятно. Еще 25 мин. ожидания;
- 6) через 25 мин. выбираю капилляр из канала цилиндра ИИРТ вместе с НКПМ с усилием;
- 7) НКПМ с трудом выходит кольцами из канала цилиндра и рассыпается в порошок с потерей всех свойств полимерного материала.

Наблюдаемый эффект можно было бы объяснить конкурирующими процессами деструкции и структурирования ПЭВП. Но в свежий ПЭВП, достаточно стабильный при этих условиях сам по себе, добавлен свежеприготовленный эффективный стабилизатор-модификатор – УДС (Fe/FeO)! Разумный ответ не найден. Стоит прислушаться к Э. Дрекслеру!

*Парадокс № 2.* История с трансформациями свойств НКПМ, обработанных в п-ксилоле.

В процессе выполнения серии работ с НКПМ возникла идея (необходимость) анализа механизмов, резко повышающих весь комплекс физико-химических свойств. Для этого была проведена обработка НКПМ в кипящем п-ксилоле в течение 5 ч. Условия обработки предполагали разрушение ван-дер-ваальсовых сил при сохранении и даже усилении ферромагнитных, ответственных за конденсированное состояние НКПМ [6, 7]. Корректный анализ можно было сделать на основе трансформации плотности флуктуационной сетки молекулярных зацеплений  $\nu$ , идентифицируемой с молекулярной массой ММ и вязкостью расплава  $\eta$ , определяемыми значениями ПТР ( $\text{ММ}; \nu; \eta \sim 1/\text{ПТР}$ ) (рис. 3).

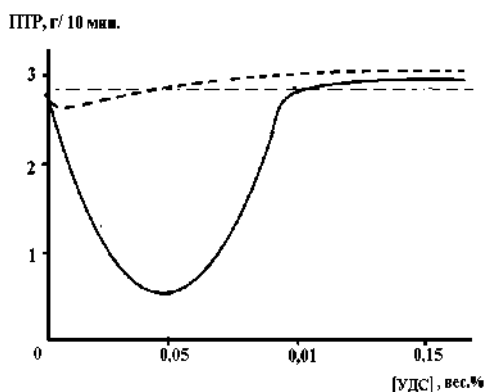


Рис. 3. Зависимость значений ПТР от концентрации [УДС] для НКПМ: сплошная линия – до выдержки; пунктирная – после выдержки в кипящем п – ксилоле в течение 5 час.

В работах [8, 9] было показано, что экстремальное понижение значений ПТР, указывающее на увеличение молекулярной массы ММ (в первом приближении  $\text{ММ} \sim 1/\text{ПТР}$ ), является следствием повышения плотности флуктуационной сетки молекулярных зацеплений  $\nu$ , реализуемых при кристаллизации НКПМ из расплава под воздействием УДС. Предполагалось, что рост  $\nu$  обусловлен результирующей силой двух конкурирующих факторов влияния на матрицу НКПМ [10]:

- 1) повышение потенциала Леннарда – Джонса за счет короткодействующих сил Ван-дер-Ваальса;
- 2) магнитное взаимодействие наночастиц УДС (дальнодействующие ферромагнитные силы) с фрагментами макромолекул ПЭВП (НКПМ обладают магнитными свойствами).

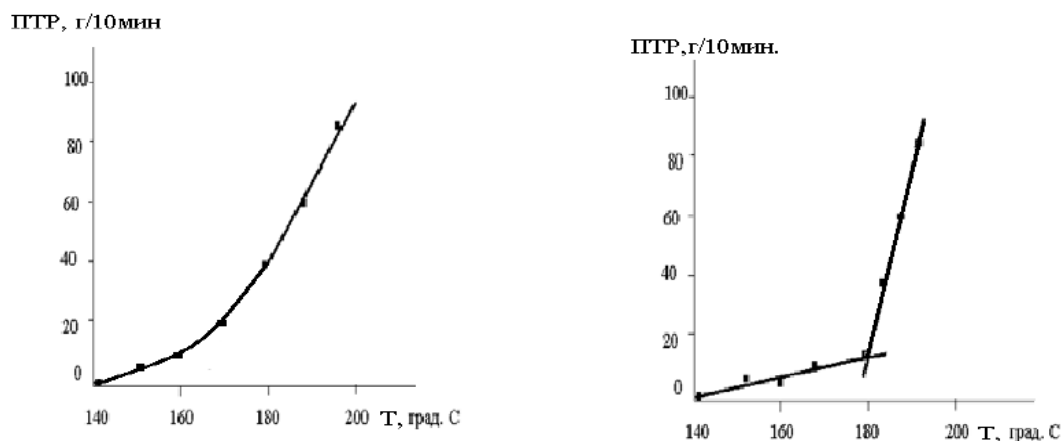
Можно было предположить, что условия обработки в п-ксилоле были подобраны таким образом, чтобы происходило разрушение ван-дер-ваальсовых связей. Но из *рис. 3* следует, что после обработки НКПМ в п-ксилоле оба вышеприведенных фактора нивелированы до уровня свойств исходного ПЭВП. Возникает вопрос: что стало с вкладом ферромагнитных сил (в растворе этот вклад должен был возрасти из-за понижения стерических ограничений) в формировании повышенной плотности сетки молекулярных зацеплений  $\nu$  в НКПМ в условиях обработки последних в п-ксилоле?

*Парадокс № 3.* Подозрительный скачок физико-химических свойств аморфного блочного полистирола ПС?!

Известно, что формирование флуктуационной сетки молекулярных зацеплений из расплава значительно влияет на конечную морфологию аморфно-кристаллических полимеров и соотношение «строение, структура, свойства» [2, 11]. Однако, если скачкообразное изменение свойств аморфно-кристаллических полимеров можно отнести к особенностям процесса кристаллизации из расплава, то такое же явление для полностью аморфизованных полимеров, как блочный полистирол ПС, вызывает вопросы [11].

Очевидно, что теория перколяции является наиболее подходящей для описания скачкообразного изменения свойств полимеров в процессах переноса как в неупорядоченных системах, и в частности, в бесструктурных расплавах, характерных для ПС. С помощью перколяции удобно изучать возможность образования наноструктур (кластеров), их структурные дислокации и трансформации, приводящие к пороговым изменениям соотношения «строение, структура, свойства» [12].

В связи с этим в работе был проведен анализ реологического поведения ПС при переходе из расплава в конденсированное состояние (*рис. 4*).



*Рис. 4.* Зависимость показателя текучести расплава ПТР от температуры испытаний  $T$  для исходного ПС (а) и НКПМ на основе ПС+ Fe/FeO (б)

Из *рис. 4* можно видеть, что для исходного ПС график  $\text{ПТР}=f(T)$  имеет плавный пологий характер, в то время как для НКПМ (ПС + Fe/FeO) характерен линейный график с изломом и резким изменением наклона графиков при  $T \sim 180^\circ\text{C}$ . Измерение ПТР при двух температурах (150 и  $190^\circ\text{C}$  в прямом и обратном порядке) на одних и тех же образцах показало равенство значений ПТР, что указывает на отсутствие влияния термоокислительной деструкции на значения ПТР. Можно предположить, что для НКПМ ПС+ Fe/FeO в точке излома при  $T \leq T_{II}$  происходит интенсивное формирование флуктуационной сетки молекулярных зацеплений из расплава ПС под воздействием высокоактивной УДС-Fe/FeO. Возникает вопрос: почему формирование флуктуационной сетки молекулярных зацеплений в аморфных термопластах происходит при  $T \leq T_{II}$  и какова природа  $T_{II}$ -перехода?

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств НКПМ на основе ПС+ Fe/FeO также демонстрируют скачкообразное повышение значений  $A_p$  и  $\sigma_p$  при переходе от состава ПС исходный к ПС + 0,5 % Fe/FeO (табл. 1).

## Деформационно-прочностные свойства НКПМ на основе ПС+ Fe/FeO

| № | Состав НКПМ       | $A_p^{1)}$ , кДж/м <sup>2</sup> | $\sigma_p^{2)}$ , кгс/см <sup>2</sup> |
|---|-------------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 1 | ПС исходный       | 16,1                            | 320                                   |
| 2 | ПС + 0,05% Fe/FeO | 16,8                            | 325                                   |
| 2 | ПС + 0,1% Fe/FeO  | 21,7                            | 397                                   |
| 3 | ПС + 0,5% Fe/FeO  | 26,6                            | 477                                   |
| 4 | ПС + 2,0% Fe/FeO  | 25,8                            | 421                                   |

Примечания:  $A_p$  – ударная вязкость по методу Шарпи;  $\sigma_p$  – разрывное напряжение.

Эти результаты в определенной мере подтверждают корректность поставленных выше вопросов [9].

**Выводы**

1. В работе автор привел всего лишь часть наблюдений, оформленных в формате парадоксов, которые имели место быть за многие годы работы в области нанотехнологии в полимерном материаловедении.
2. Важно отметить, что нанотехнология в полимерном материаловедении становится доминирующей в отрасли, а парадоксы являются подтверждением аксиомы: «Для наноматериалов нет нейтральной среды!». Однако этот пункт реализуется, когда наносистема является термодинамически неравновесной с широким набором релаксаторов [8].
3. Такая аксиоматика порою требует осторожного обращения с наносистемами [4, 5].

**Библиография**

1. Губин С.П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. М.: URSS, 2019. 264 с.
2. Помогайло А.Д. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. Общие характеристики. 2015. М.: Наука. 496 с.
3. Рыбалкина М.М. Нанотехнологии для всех. Большое в малом [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [www.nanonewsnet.ru](http://www.nanonewsnet.ru). 2005. 433 с.
4. Хотимченко С.А., Гмошинский И.В., Тутельян В.А. Проблема обеспечения безопасности наноразмерных объектов для здоровья человека // Гигиена и санитария. 2009. № 5. С. 7–11.
5. Остаева Г.Ю., Потапов И.И. Нанотехнологии, экология человека и окружающая среда // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. 2005. № 12. С. 88–91.
6. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы. М.: Лаборатория знаний, 2021. 368 с.
7. Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композиций. Под редакцией Л.И. Трахтенберга, М.Я. Мельникова. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2016. 624 с.
8. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Kharaeva R.A. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing // Polymer Nanocomposites. Polymer Science. Series D. 2020. V. 13, N 2. P. 201–205.
9. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Kyarov A.A., Bazheva R.Ch. Mechanisms of Formation of Macrodynamic Thermal Properties of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2019. V. 12, N 3. P. 305–310.
10. Mashukov N.I., Altueva A.M., Danilova-Volkovskaya G.M., Shustov G.B. The Magneto-Dimensional Transformation Properties of the Ultradispersed Metallic Media as a Mechanism for Managing the Macrodynamic Features of Crystallizing Thermoplastic Nanocomposites // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 292–299.
11. Машуков Н.И., Хараев А.М., Шустов Г.Б., Хараева Р.А. Особенности формирования физико-механических свойств, дисперсно-наполненных кристаллизующихся термопластичных нанокомпозитов. // Современные проблемы прикладной математики, информатики и механики сборник трудов международной научной конференции. Нальчик, 2019. Т. III. С. 56–62.
- Машуков Н.И., Кяров А.А. Эффект «двойной» нанотехнологии при модификации кристаллизующихся термопластов как ступенчатая перколяционная система // Новые полимерные композиционные материалы: материалы 17-й Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2021. С. 156.



## СОЗДАНИЕ СРЕДСТВ ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЕМКостей

**\*Сахапова Т.С., Игнатов А.В.**

*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана  
(национальный исследовательский университет)*

\*avi@bmstu.ru

*В работе приведено сравнение полимерных цилиндрических и сложнопрофильных емкостей из нержавеющей стали, применяющихся для транспортирования компонентов взрывчатых веществ. Обоснована целесообразность замены нержавеющей стали на полимерный материал. Предложен инновационный способ изготовления сложнопрофильных полимерных конструкций.*

**Ключевые слова:** полимерные материалы, композитные материалы, стеклопластик, двухкомпонентные клеевые составы, полимерные емкости, полимеризация, инновационный технологический процесс сборки.

## CREATION OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT FOR MANUFACTURING INTRICATE SHAPE TANKS OF POLYMER MATERIALS

**Ignatov A.V., Sakhapova T.S.**

*N.E. Bauman Moscow State Technical University*

*The paper compares cylindrical polymer and intricate shape steel tanks used for transporting explosive components. The expediency of replacing stainless steel with a polymeric material is substantiated. An innovative method for the manufacture of polymer intricate shape structures is proposed.*

**Keywords:** polymer materials, composite materials, fiberglass, two component adhesives, polymer tanks, polymerization, innovative assembly process.

### **Введение**

Развитие смесительно-зарядной техники для горнодобывающей промышленности во многом определяется потребностями эксплуатирующих организаций при добыче полезных ископаемых. Смесительно-зарядная техника, применяющаяся при буровзрывных работах, предназначена для отдельной транспортировки к местам производства взрывных работ невзрывчатых компонентов (гранулированной аммиачной селитры (АС), эмульсионной матрицы (ЭМ), дизельного топлива (ДТ), газогенерирующих добавок (ГГД), водного раствора моноэтиленгликоля (МЭГ), воды для смазки зарядного шланга) и изготовления из них взрывчатых веществ. Машина позволяет механизировано заряжать буровые сухие или обводненные скважины взрывчатыми веществами. Смесительно-зарядная машина (СЗМ) [1] состоит из навесного технологического оборудования и шасси грузового автомобиля, на котором смонтировано данное технологическое оборудование. Конструкция комплексной модели навесного оборудования СЗМ представлена на *рис. 1*. Модель включает в себя бак эмульсии, бак аммиачной селитры, бак дизельного топлива, бак воды, совмещенного с баком моноэтиленгликоля, и баки газогенерирующих добавок. В табл. 1 представлены сравнительные характеристики емкостей данной модели СЗМ.

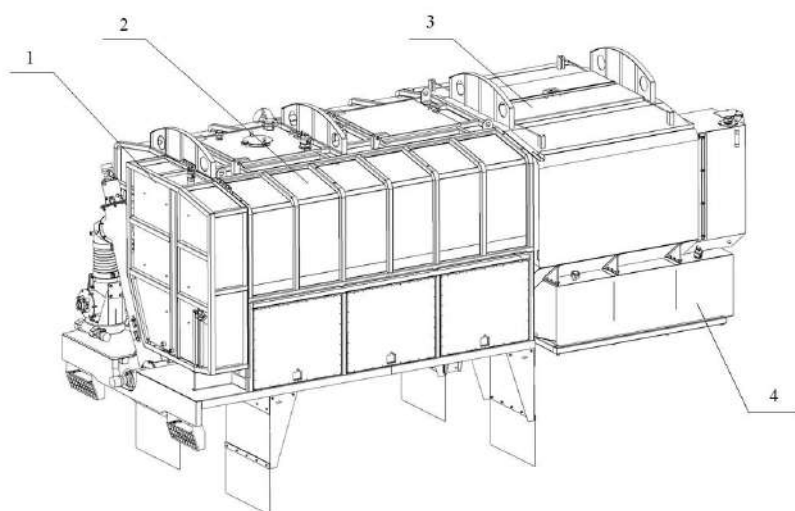


Рис. 1. Навесная установка смесительно-зарядной машины\*:

1 – бак воды, совмещенный с баком МЭГ, 2 – бак ЭМ, 3 – бак АС, 4 – бак ДТ

\*Баки ГГД условно не показаны (могут располагаться как с левой, так и с правой стороны навески)

Таблица 1

## Общие характеристики баков СЗМ

| Характеристики        | Бак воды           | Бак МЭГ | Бак ЭМ | Бак АС | Бак ДТ | Бак ГГД              |
|-----------------------|--------------------|---------|--------|--------|--------|----------------------|
| Материал              | AISI 304, 08X18H10 |         |        |        |        | AISI 316, 08X17H13M2 |
| Объем, м <sup>3</sup> | 0,67               | 0,03    | 8,74   | 6,62   | 0,56   | 0,266                |
| Вес, кг               | 390                |         | 1 350  | 900    | 166    | 70                   |
| Толщина металла, мм   | 4                  | 4       | 6      | 3      | 3      | 3                    |

Одной из основных задач, стоящих перед машинами данного типа, является увеличение грузоподъемности перевозимых невзрывчатых компонентов к местам применения за счет снижения массы технологического оборудования. Снижение массы конструкции возможно при замене материала баков на более легкий. Применение композитных материалов в конструкциях емкостей смесительно-зарядной машины сможет позволить решить эту задачу лучшим образом.

Кроме того, потребности реального машиностроительного производства данной техники заключаются в снижении трудоемкости и себестоимости изготовления СЗМ, а существование широкой номенклатуры емкостей требует создания такого технологического процесса, который бы позволил изготавливать сложнопрофильные полимерные емкости разного типоразмера.

Полимерные крупногабаритные конструкции на основе стеклопластика и эпоксидного связующего нашли широкое применение в качестве емкостей для транспортировки и хранения различных жидкостей, нефтепродуктов, и других химических сред со схожими взрывоопасными составами перевозимых компонентов на СЗМ. Стеклопластик хорошо зарекомендовал себя как материал с высокими прочностными характеристиками, высокой химической стойкостью и низким влагопоглощением. Это позволило применять его в композитных изделиях наземного и погружаемого в грунт назначения для химической и нефтегазовой промышленности, а также для области коммунального хозяйства. В табл. 2 представлены сравнительные характеристики полимерных емкостей статического применения на основе стеклопластика и полимерного связующего [2].

Таблица 2

## Основные характеристики полимерных емкостей

| Характеристики                    | Горизонтальные цилиндрические |     | Вертикальные цилиндрические |     |
|-----------------------------------|-------------------------------|-----|-----------------------------|-----|
| Материал                          | полимер-стеклопластик         |     |                             |     |
| Объем, м³                         | 0,5                           | 5   | 10                          | 15  |
| Вес, кг                           | 20                            | 196 | 355                         | 656 |
| Толщина стенки полимера, мм       | 2,0                           | 3,0 | 3,0                         | 3,0 |
| Толщина стенки стеклопластика, мм | 3,0                           | 4,0 | 4,0                         | 6,0 |
| Общая толщина стенки, мм          | 5,0                           | 7,0 | 7,0                         | 9,0 |

**Преимущества применения полимерных материалов**

Современные технологические способы получения полимерных емкостей не позволяют широко применять такие конструкции в области горнодобывающей промышленности. Тяжелые условия эксплуатации техники в районах добычи полезных ископаемых, связанные именно с перемещением по пересеченной местности в труднопроходимых местах, создают дополнительные требования к надежности и прочностным характеристикам. Чтобы выдерживать все напряжения от перемещений по ухабам, от подвижности подвески, толщины стенок для конструкций емкостей СЗМ иногда доходят до 10 мм.

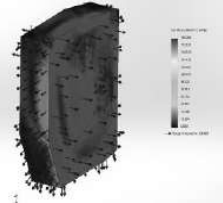
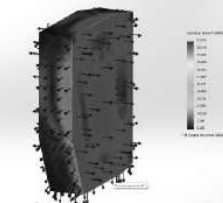
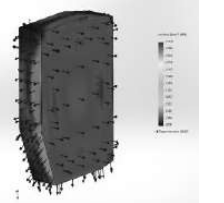
При сравнении удельного веса емкостей из нержавеющей стали и полимерного материала разница грузоподъемности конечного изделия может составлять 1:20 (вес полимерного бака к весу бака из нержавеющей стали) при объемах до 0,5 м<sup>3</sup> или 1:4 при объемах емкостей до 10 м<sup>3</sup>. Кроме того, есть ряд исследований, подтверждающих факт преимущества полимерных материалов перед металлами, в том числе нержавеющей сталью [3–6]. Стеклопластиковые емкости, созданные с применением эпоксидного связующего, могут выдерживать нагрузки до 300 атмосфер.

Стеклопластиковый полимерный материал аналогично нержавейке не подвергается коррозии, а низкая теплопроводность уменьшает потери тепла через стенку, за счет чего можно исключить изоляцию, где это необходимо. Стеклопластик представляет собой композиционный материал, поэтому в зависимости от технологии производства и клеевого состава механические и физические свойства заметно меняются. К примеру, предел прочности применяемой нержавеющей стали и аналогов варьируется в пределах 480-550 МПа, в то время как предел прочности образцов монолитного стеклопластика доходит до 1180 МПа [7].

В табл. 3 представлено сравнение коэффициентов запаса полимерного материала (стеклопластика ВПС 53/120 и стеклопластика на основе стеклоткани Т-10(ВМП)-4с и связующего УП-2227) с нержавеющей сталью (AISI 304, 08X18H10) при нагружении бака с разными толщинами стенок. Коэффициент запаса был рассчитан с помощью программы SolidWorks Simulation по методу эквивалентных напряжений в результате моделирования конструкции бака воды смесительно-зарядной машины. Значение коэффициента запаса полимерного материала может превышать в 1,5–2 раза значения нержавеющей стали, что говорит о высоких прочностных характеристиках при одинаковых статических нагрузках.

Таблица 3

## Сравнение коэффициентов запаса нержавеющей стали и полимерного материала в зависимости от толщины стенки

| Толщина стенки – 4 мм                                                                                   | Толщина стенки – 6 мм                                                                                  | Толщина стенки – 10 мм                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                      |                     |                    |
| Коэффициент запаса нержавеющей стали AISI 304 (08X18H10) – <b>2,75</b>                                  | Коэффициент запаса нержавеющей стали AISI 304 (08X18H10) – <b>5,86</b>                                 | Коэффициент запаса нержавеющей стали AISI 304 (08X18H10) – <b>16,16</b>                                 |
| Коэффициент запаса стеклопластика ВПС 53/120 (стеклоткань 120/ВСЭ-34) – <b>2,45</b>                     | Коэффициент запаса стеклопластика ВПС 53/120 (стеклоткань 120/ВСЭ-34) – <b>5,28</b>                    | Коэффициент запаса стеклопластика ВПС 53/120 (стеклоткань 120/ВСЭ-34) – <b>14,4</b>                     |
| Коэффициент запаса стеклопластика на основе стеклоткани Т-10(ВМП)-4с и связующего УП-2227 – <b>4,38</b> | Коэффициент запаса стеклопластика на основе стеклоткани Т-10(ВМП)-4с и связующего УП-2227 – <b>9,5</b> | Коэффициент запаса стеклопластика на основе стеклоткани Т-10(ВМП)-4с и связующего УП-2227 – <b>25,7</b> |

**Инновационный технологический процесс изготовления полимерных емкостей фасонного профиля**

Все методы изготовления полимерных емкостей можно разделить на три основных типа: напыление, намотка и формование. Технологии применяются для мелкосерийного и единичного производства разных конструкций. Преимуществом технологии напыления является экономия времени и полезных площадей, так как не требуется раскрой материалов и подготовка клеевого состава, не требуется специальная крупногабаритная оснастка, и кроме того, возможно изготавливать изделия разного типоразмера. Намотка применяется для изготовления стеклопластиковых труб, резервуаров круглого сечения, создавая более прочные конструкции с высокими эксплуатационными характеристиками. Следующее направление – формование подходит для изготовления крупногабаритных монолитных изделий сложной формы и конфигурации. Получаются очень качественные изделия без воздушных включений с соблюдением заданной толщины и качества поверхности.

Но все эти технологии имеют ряд ограничений, не позволяющих применять их для изготовления сложнопрофильного монолитного бака смесительно-зарядной машины. Это

- формирование ограниченного количества типоразмеров в зависимости от оснастки;
- высокая трудоемкость и высокая стоимость применяемого оборудования;
- отсутствие возможности точного контроля за характеристиками изделия (воздушные включения, плотность прилегания слоев и др.);
- не создается сложнопрофильная монолитная конструкция;
- большое время сушки полимерных изделий (от 12 часов до 3-х дней).

Чтобы разработать новый технологический процесс изготовления полимерного бака требуется учесть все положительные стороны основных технологий, модернизировать их для применения при изготовлении сложнопрофильного полимерного бака, обеспечив при этом быструю переналадку оборудования под разные типоразмеры.

Проведенный анализ существующих работ и производственных технологических линий [8–14] позволил создать конструктивную схему реализации сложнопрофильного полимерного бака (рис. 2).

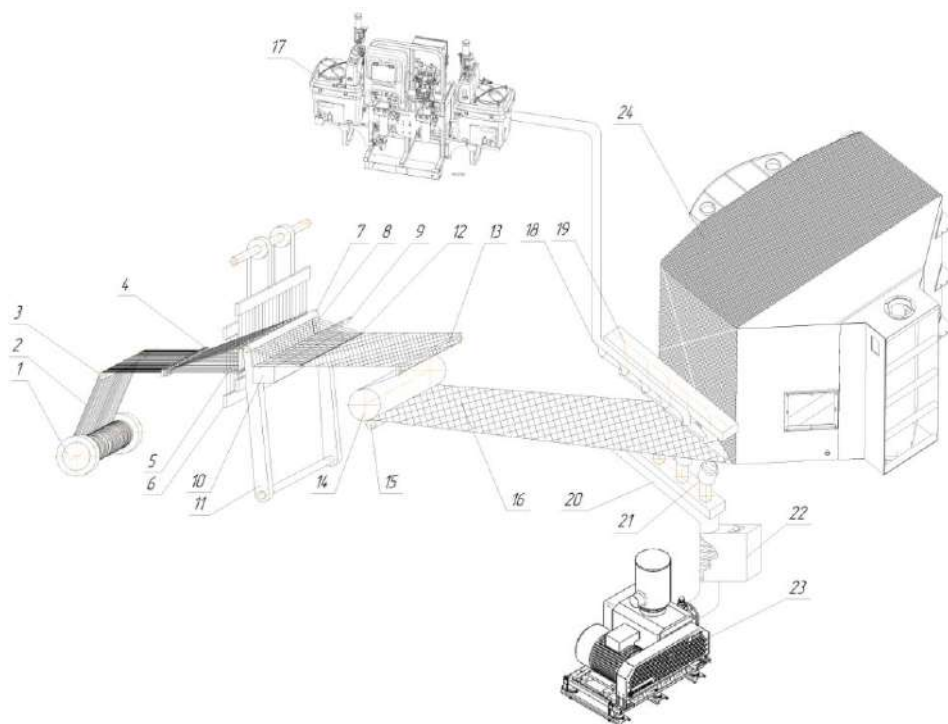


Рис. 2. Инновационное технологическое оборудование для изготовления полимерных емкостей фасонного профиля:

- 1 – навой, 2 – нити стекловолокна, 3 – скало, 4 – ламели, 5 – глазок галева, 6 – ремизки, 7 – вершник, 8 – бёрдо, 9 – челнок, 10 – батан, 11 – батанный механизм, 12 – опушка ткани, 13 – грудница, 14 – вальян, 15 – направляющий валик, 16 – ткань, 17 – установка смешения и дозирования двухкомпонентных клеевых составов, 18 – форсунки для нанесения клеевого состава, 19 – направляющая нанесения клея, 20 – трубопровод подачи горячего воздуха, 21 – сопла подачи воздуха для полимеризации, 22 – устройство нагрева воздуха, 23 – компрессор, 24 – вращающийся бункер ЭМ СЗМ в оснастке

Инновационное технологическое оборудование включает несколько основных узлов: оборудование для производства стеклоткани, приспособление, в котором закреплен корпус бака, устройство нанесения клеевого состава, устройство полимеризации. Исходный корпус бака включает днище, крышку и металлические формообразующие кронштейны (направляющие), соединяющие крышку и днище. Заготовка устанавливается в оснастку и вращается с определенной скоростью, наматывая стеклоткань по форме направляющих. Стеклоткань изготавливается в установке тканеобразования, прототипом которой является ткацкий станок. Клеевой состав подается от установки смешения и дозирования двухкомпонентных клеевых составов через направляющие форсунки. Ткань по мере намотки пропитывается клеем и отверждается с помощью устройства подачи сжатого горячего воздуха. Сжатый горячий воздух позволит равномерно распределить клеевой состав и обеспечит плотное прилегание слоев.

Исследования режимов технологического процесса позволят подобрать количество слоев намотки, угловую скорость вращения бака, давление и температуру подачи сжатого воздуха. Влияние режимов технологического процесса на конечное изделие представлено в табл. 4.

Таблица 4

Влияние режимов инновационного технологического процесса  
на формирование полимерного корпуса

| Характеристика          | Влияние                                                                                  |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Вращение контура        |                                                                                          |
| Угловая скорость        | Обеспечит натяжение стеклоткани и корпуса, а также равномерную пропитку клеевым составом |
| Подача клеевого состава |                                                                                          |
| Объем подачи            | Обеспечит полную пропитку двух соседних слоев стеклоткани                                |
| Скорость подачи         | Обеспечит равномерный расход клея                                                        |
| Подача сжатого воздуха  |                                                                                          |
| Давление                | Вытеснит пузырьки воздуха из состава и обеспечит необходимую плотность прилегания слоев  |
| Температура             | Обеспечит быструю полимеризацию                                                          |

Данный технологический процесс будет применяться для резервуаров больших размеров с монолитной стенкой для перевозки химических сред при тяжелых условиях эксплуатации (зоны добычи полезных ископаемых, труднопроходимые места нашей страны и т. д.). Принцип заключается в одновременном формировании емкости сложно профиля путем намотки стеклоткани на вращающийся корпус бака, пропитки клеевым составом нескольких слоев намотки и отверждение клея в процессе намотки. При этом стеклоткань будет формироваться в установке тканеобразования.

У данного метода изготовления есть ряд преимуществ по сравнению с перечисленными до этого традиционными технологиями изготовления полимерных конструкций.

Во-первых, инновационный технологический процесс позволит объединить технологические операции в одно технологическое оборудование, за счет чего сократится трудоемкость сборки.

Во-вторых, самый большой плюс – это ускоренное отверждение за счет подачи горячего воздуха в процессе намотки. В этом случае не требуются большие сушильные печи и 12–16 часов для полимеризации. Все процессы будут происходить параллельно.

В-третьих, преимуществом нового инновационного метода будет являться изготовление баков различного типоразмера с быстрой переналадкой технологического оборудования. Можно уменьшать или увеличивать ширину намотки, настраивать форсунки и сопла под требуемую ширину стеклоткани. С помощью данного технологического оборудования можно изготавливать разную форму баков от бочкообразной и каплевидной, до прямоугольной с ребрением (рис. 3). Рельефная форма позволит создать жесткую конструкцию и снять напряжения, возникающие в материале за период эксплуатации, тем самым увеличив эксплуатационный ресурс и качество.

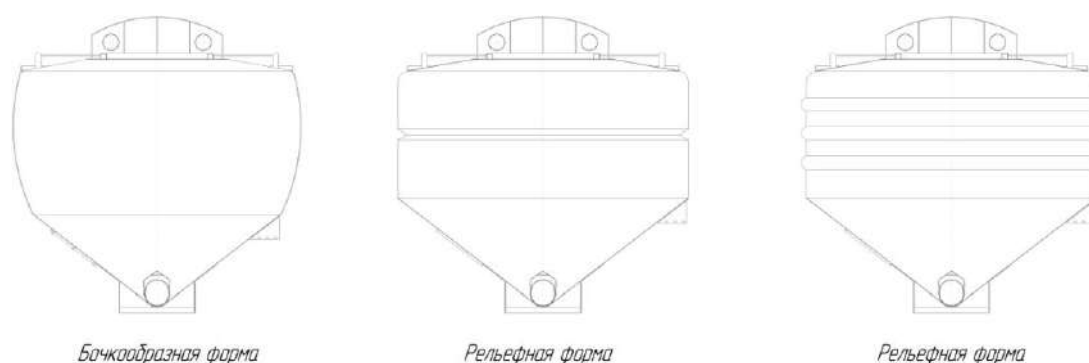


Рис. 3. Возможные конфигурации полимерных баков эмульсионной матрицы СЗМ

В-четвертых, данный метод изготовления позволит перейти к серийному производству многономенклатурных изделий, что является большим плюсом для компаний с широкой номенклатурой емкостей.

В-пятых, с использованием устройств тканеобразования возможно применять любую нить, формировать ткань по своим требованиям, а не ограничиваться стеклотканями или ровингами, которые есть в наличии у поставщиков. В качестве расширенных возможностей можно применять армированную нить, вплетая ее в основное волокно стеклоткани. При этом прочность увеличится, толщину стенки можно сделать меньше, и, в целом, вес конструкции сократится. Кроме того, замена части сварных соединений монолитной стенкой стеклополимера позволит снизить зону внутренних напряжений конструкции, тем самым увеличиваются эксплуатационные характеристики, ресурс и долговечность изделия. К примеру, при возникновении разрывов и трещин в стенках бака из нержавеющей стали, восстановление возможно с помощью заплаток, где применяется сварка, или замена листа с увеличенной толщиной. В то время как полимерные баки обладают большей ремонтопригодностью по сравнению со стальными: восстановление полимерными материалами является ресурсосберегающей технологией, позволяющей существенно снизить затраты на ремонт и продлить срок службы изделия в несколько раз.

### Заключение

Применение новых методов изготовления полимерных конструкций расширяет возможности создания новых форм емкостей и улучшения существующих технологий. Многие изобретения [15–17] широко применяются для хранения и транспортировки различных жидкостей, химических сред и сухих веществ, а исследования эксплуатаций аналогичных конструкций [18–21] позволяют сделать вывод о высоких характеристиках полимерных изделий, сравнимых с емкостями из сталей.

Инновационный технологический процесс с применением оригинального оборудования и способа сборки позволит достичь выполнения поставленных задач предприятий горнодобывающей промышленности. Данный способ изготовления емкостей позволит снизить трудоемкость и себестоимость изготовления СЗМ, позволит повысить эксплуатационные характеристики емкостей за счет применения полимерного материала с высокими прочностными показателями, а также обеспечит быструю переналадку оборудования под другой типоразмер емкостей путем быстрой механической настройки оснастки без изменения технологии производства.

Благодаря инновационному технологическому процессу компании, изготавливающие емкости, получат новую эргономичную форму полимерного бака, появится возможность разработки патента на производство новых емкостей. Кроме того, в случае технического перевооружения данная технология позволит осуществить быструю переналадку оборудования под заданные требования, что очень важно при изготовлении серийной продукции.

### Библиография

1. Дудник Г.А., Радьков В.В., Тихонов В.А. Смесительно-зарядная машина с универсальным бункером эмульсионной матрицы // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 2. С. 228–234.
2. Сайт компании АМАК-ПЛАСТ [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://amak-plast.ru/content/emkostnoe-oborudovanie>
3. Хусаенов Р.А., Лисин В.А. Сравнение эксплуатационных свойств автоцистерн, выполненных из различных материалов // Техника и технологии строительства. 2016. № 3 (7). С. 57–62.
4. Насибуллин Т.Р., Капорская В.А., Дусалимов М.Э. Анализ конструкции сборных резервуаров // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2019. № 2. С. 24–29.

5. Аль-Шиблави К.А., Ярцев В.П. Сравнительный анализ эксплуатационных свойств композитной пластиковой и металлической арматуры // *Инновации в науке*. 2017. № 6 (67). С. 78–80.
6. Ананьев М.И., Ишков А.В., Карпов Н.Ф. Сравнительные исследования напряженно-деформированного состояния стрелчатых лап, выполненных из стали и стеклопластика // *Процессы и машины агроинженерных систем: Вестник Алтайского государственного аграрного университета*. 2020. № 1 (183). С. 125–134.
7. Колпачков Е.Д., Петрова А.П., Курносов А.О., Соколов И.И. Методы формования изделий авиационного назначения из ПКМ (обзор) // *Композиционные материалы. Труды ВИАМ*. 2019. № 11 (83). С. 22–36.
8. Джоган О.М., Костенко О.П. Методы пропитки под давлением // *Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов*. 2011. № 4. С. 111–125.
9. Коган Д.И. Технология изготовления полимерных композиционных материалов способом пропитки пленочными связующими: дисс. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ. 2011. 139 с.
10. Нелюб В.А., Гращенков Д.В., Коган Д.И., Соколов И.А. Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков // *Химическая технология*. 2012. № 12. С. 735–739.
11. Холодников Ю.В. Способы изготовления изделий из композитов // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2016. № 6. С. 214–221.
12. Комаров В.А., Куркин Е.И., Кузнецов А.С. Исследование и модификация оснастки и формообразующей поверхности с целью повышения точности изготовления деталей методом вакуумной инфузии // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2013. Т. 15, № 6 (3). С. 701–717.
13. Зуев А.С., Емашев А.Ю., Шайдурова Г.И. Анализ особенностей изготовления изделий из полимерных композиционных материалов методом намотки. Формообразующие оправки // *Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Сер.: Машиностроение*. 2018. № 3. С. 4–11.
14. Субханкулов Р.М., Игнатов А.В. Разработка классификации полимерных изделий переменного сечения // *Сборка в машиностроении, приборостроении*. – 2018. № 12. С. 531–536.
15. Пат. 2757654 РФ, МПК В32В 1/02. Емкость, устойчивая к агрессивным средам, и способ ее получения / М.В. Кулагин; заявитель и патентообладатель Кулагин М.В. – № 2020116184; заявл. 21.04.2020; опубл. 19.10.2021 Бюл. № 29.
16. Пат. 2636994 РФ, МПК В29С 70/44, В29Д 22/00. Способ формования из композитного материала пустотелых аэродинамических поверхностей – 2 / Ермоленко В.С.; заявитель и патентообладатель Ермоленко В.С. – № 2016145020; заявл. 16.11.2016; опубл. 29.11.2017 Бюл. № 34.
17. Пат. 164 656 РФ, МПК В65Д 88/12, В65Д 85/84, В32В 1/02, F17C 1/00. Емкость из полимерно-композитного материала / Сиенко О.В., Шленский А.А., Перфильев Д.П., Ушаков А.Е., Изотов А.В., Мухаметдинов Р.Р., Снигирева С.И.; заявитель и патентообладатель АО «НПК «Уралвагонзавод» имени Ф.Э. Дзержинского – № 2016105924/12; заявл. 19.02.2016; опубл. 10.09.2016 Бюл. № 25.
18. Белокобыльский М.А., Прилипко Ю.С. Целесообразность замены стальной емкости высокого давления, емкостью с силовой стеклопластиковой оболочкой в ранцевом огнетушителе // *Материалы 7-й Международной научно-практической конференции. Том. 4. Перспективные направления развития экологии и химической технологии. Донецк, 2021*. С. 95–99.
19. Голованов В.И., Павлов В.В., Пехотиков А.В., Нежинская А.Г., Булгаков А.В. Натурные исследования воздействия открытого пламени на емкость из полимерных композитных материалов // *Актуальные проблемы пожарной безопасности: материалы XXVIII международной научно-практической конференции: в 2 ч. М., 2016. Ч. I*. С. 295–304.
20. Маркин В.Б. Исследование дефектности крупногабаритных композиционных конструкций // *Труды XVIII Международной научной школы-конференции «Фундаментальное и прикладное материаловедение»*. Барнаул: АлтГТУ, 2021. С. 12–18.
21. Игнатов А.В., Субханкулов Р.М. Адгезивная сборка многослойных изделий переменного сечения // *Машиностроительные технологии и оборудование*. 2020. № 1 (339). С. 48–53.

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**\*Фазылова Д.И., Вафина А.Р.**

*Казанский национальный исследовательский технологический университет*

\*dina-fazylova@yandex.ru

*Работа посвящена разработке новых полимерных композиций на основе низкомолекулярного силиконового каучука, которые предполагается использовать в качестве остеопластических материалов в челюстно-лицевой хирургии. Исследования направлены на получение силиконовых композиций на основе отечественного сырья.*

**Ключевые слова:** полимерные композиционные материалы, низкомолекулярные силиконовые каучуки, остеопластические материалы.

## POLYMER COMPOSITIONS FOR MEDICAL PURPOSES

**Fazylova D.I., Vafina A.R.**

*Kazan National Research Technological University*

*The work is dedicated to developing new polymer compositions based on low molecular weight siloxane rubber, which are supposed to be used as osteoplastic materials in maxillofacial surgery. Research is aimed at obtaining siloxane compositions based on domestic raw materials.*

**Keywords:** polymeric composite materials, low-molecular siloxane rubbers, osteoplastic materials.

В стоматологии и челюстно-лицевой хирургии возникает необходимость возмещения костных дефектов челюстей, появляющиеся в результате травм, удаления кист, при костной пластике и т. д. [1].

Существуют различные группы остеопластических материалов, стимулирующих остеогенез: аутогенные, аллогенные, ксеногенные и синтетические. Важным является подбор остеопластического материала с оптимальными параметрами для конкретного пациента. При этом необходимо учитывать не только состав, дисперсность и качественные характеристики, но и состояние принимающего ложа (характер повреждения, размер образования, плотность окружающей дефект костной ткани), то есть учитывать особенности конкретного пациента и проводить индивидуальный подбор стимулятора остеорегенерации в соответствии с каждым клиническим случаем [2].

Методы восстановления костной ткани основаны на использовании тканевых трансплантатов и искусственных каркасов. Первый подход имеет хорошо известные ограничения, такие как ограниченная доступность трансплантата и осложнения со стороны донорского участка, тогда как последний обычно приводит к плохой интеграции трансплантата и его фиксации в кости.

В период с 2010 по 2020 годы научные усилия были сосредоточены на разработке инновационных костных материалов, которые не только обеспечивают немедленную механическую поддержку, но и обеспечивают надлежащую фиксацию [3].

Большинство средств для костной регенерации делятся на группы: остео-индуктивные (материалы, индуцирующие дифференцировку костных клеток), остеокондуктивные (материалы, создающие каркас для



фиксации и роста костных клеток и их предшественников), остеонейтральные (инертные материалы, используемые для заполнения пространства) для обеспечения направленной тканевой регенерации [4].

Полимерные композиционные материалы на основе полисилоксанов находят широкое применение в медицине. Они обладают рядом преимуществ: механической прочностью; отсутствием усадки; возможностью сохранения формы в течение длительного времени; физиологической инертностью, т. е. не взаимодействуют с клетками и реагентами в теле человека; выдерживают высокие температуры, что обеспечивает простоту стерилизации; небиоразлагаемы; устойчивостью к окислению, в том числе под действием УФ-излучения; устойчивостью к старению.

В этой связи актуальным является исследование современного рынка имеющихся остеопластических материалов и разработка экономически выгодных полимерных композиций на основе отечественных низкомолекулярных силоксановых каучуков.

В качестве объектов исследования были выбраны: низкомолекулярный термостойкий силоксановый каучук разных марок СКТН-А, СКТН-Г, СКТН-Д производства АО «Казанский завод СК». Жидкие каучуки являются основой холодновулканизирующихся композиций (при комнатной температуре).

В качестве наполнителей для остеопластических материалов были выбраны кремнийсодержащие вещества: кварц, аэросил, растительный диоксид кремний, получаемый из отходов рисовой шелухи. Данные наполнители были выбраны в связи с тем, что они являются совместимыми с силоксановым каучуком.

Получение полимерных композиций медицинского назначения на основе низкомолекулярного силоксанового каучука, проводится путем смешения всех ингредиентов при нормальных условиях в фарфоровой ступке с помощью пестика.

Исследования направлены на определение оптимального соотношения структурирующих агентов для силоксанового каучука, а также на установление подходящего кремнийсодержащего наполнителя и его оптимального содержания, так как остеопластические материалы должны быть гомогенными композициями с высокой вязкостью и обладать хорошим комплексом физико-механических свойств. Также ведутся работы по определению токсикологических характеристик разрабатываемых полимерных композиций и их биосовместимости.

Было выявлено, что оптимальным является использование силоксанового каучука марки СКТН-Г.

В настоящее время ведутся исследования по выбору метода отверждения и подбора каталитической системы. В химии кремнийорганических полимеров чаще всего все отверждающие системы можно разделить на две группы: группа аддитивного отверждения и группы конденсационного отверждения [5]. В промышленности подавляющее большинство процессов синтеза и отверждения кремнийорганических каучуков основано на достаточно хорошо изученной, но старой базе знаний [6].

Первоначальные исследования велись с использованием в качестве отвердителя диэтиламинотриметилтриэтоксисилана (АДЭ-3), который, взаимодействуя с силоксановым каучуком, образует сшитый полимер с выделением небольшого количества спирта. В основном он используется для получения герметизирующих материалов [7, 8] и не совсем подходит для медицинских целей.

Проанализировав литературные данные, было принято решение использовать в полимерной композиции катализаторы на основе висмута, которые являются перспективным решением в химии кремнийорганических полимеров медицинского назначения, благодаря их хорошим токсикологическим свойствам.

Широко известен пример использования неодаканоата висмута (рис. 1), который является экологически приемлемым катализатором для отверждения, не представляет опасности для окружающей среды и организма.

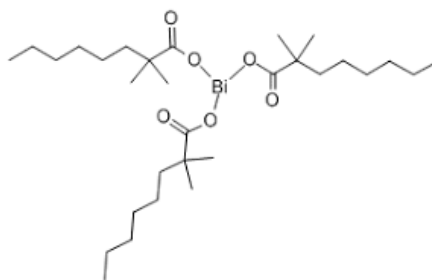


Рис. 1. Неодаканоат висмута

Было определено, что металлоорганические катализаторы на основе висмута хорошо распределяются в смеси исходных компонентов и значительно уменьшают время отверждения силиконовых композиций.

Первые результаты показали целесообразность использования катализатора на основе висмута для получения остеонейтральных полимерных композиций.

### **Библиография**

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.dissercat.com/content/primenenie-osteoplastic-skogo-materiala-novogo-pokoleniya-pri-ustranении-defektov-chelyustn>, свободный – (3.03.2021).
2. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://a-medik.su>, свободный – (23.11.2020).
3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bioimplantat.ru>, свободный – (20.11.2020).
4. Азарова О.Л., Азарова Е.А., Харитонов Д.Ю., Подопригора А.В., Шевченко Л.В. Современные аспекты применения остеопластических материалов в хирургической стоматологии // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия: Медицина. Фармация. 2019. Т. 42, № 2. С. 215–223.
5. Jurásková A., Møller Olsen S., Dam-Johansen K., Brook M., Skov A. Reliable Condensation Curing Silicone Elastomers with Tailorable Properties // *Molecules*. 2020. V. 26, N 1. P. 82.
6. Yadav M., Singh A., Agrahari A., Mishra N., Tiwari V. Silicon Industry Waste Polymethylhydrosiloxane-Mediated Benzotriazole Ring Cleavage: A Practical and Green Synthesis of Diverse Benzothiazoles // *ACS Omega*. 2019. V. 4, N 4. P. 6681–6689.
7. Khakimullin Yu.N., Simonova N.N., Guzhova S.V., Zakirova L.Yu., Romanova N.K., Yarullin R.S. Studies of the effect of decontamination methods on the surface condition of the stoppers in contact with drugs // *Key Engineering Materials*, 2019. V. 816. P. 260–265.
8. Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю., Самуилов Я.Д. Использование добавок на основе карбамида в резиновых смесях как агентов полифункционального действия // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79, № 4. С. 198–202.

## ДИНАМИКА КОНТРАКЦИИ МИКРОННЫХ КАПЕЛЬ РАСТВОРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Федосеев В.Б.<sup>1</sup>, \*Федосеева Е.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук*

<sup>2</sup>*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

\*enf24@yandex.ru

*На примере динамики контракции сидячих капель спрея водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты изучена кинетика поликонденсации. Показано, что поликонденсация молочной кислоты с заметной скоростью протекает в микронных каплях без нагрева, катализаторов и откачки воды, необходимых при макроскопических объемах. Скорость процесса существенно зависит от состава растворителя и объема капли. Особенности поведения системы, имеющей развитую межфазную поверхность, можно использовать для повышения эффективности ряда химических технологий.*

**Ключевые слова:** кинетика, полилактид, поликонденсация, размерный эффект, спрей.

## DYNAMICS OF CONTRACTION FOR MICRON DROPLETS OF LACTIC ACID SOLUTIONS DURING POLYCONDENSATION

Fedoseev V.B.<sup>1</sup>, Fedoseeva E.N.<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>*G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry, Russian Academy of Sciences*

<sup>2</sup>*Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod*

*The kinetics of polycondensation has been studied by the example of the dynamics of the contraction of sessile droplets of aqueous and aqueous-alcoholic lactic acid solutions. It is shown that the polycondensation of lactic acid proceeds at a noticeable rate in micron droplets without heating, catalysts and pumping of water required for macroscopic volumes. The speed of the process significantly depends on the composition of the solvent and the volume of the drop. The features of the behavior of a system with a developed interfacial surface can be used to increase the efficiency of a number of chemical technologies.*

**Keywords:** kinetics, polylactide, polycondensation, size effect, spray.

### Введение

Простота реализации и эффективность технологии спреев позволяет использовать их при производстве полимерных материалов [1, 2]. Преимущества технологии спреев основаны на размерных эффектах, которые создают особые условия и состояния, не характерные для макроскопических систем [3]. Под размерными эффектами понимается влияние геометрических размеров или объема на состояние системы и кинетику процессов в ней. Для систем, содержащих компоненты с большим молярным объемом (макромолекулы, олигомеры, крупные биологические и органические молекулы), размерные эффекты проявляются для субмиллиметровых объектов. Термодинамические оценки свидетельствуют о том, что уменьшение объема реакционной смеси оказывает влияние на константы химического равновесия и скорость химических реакций. В этом случае, как показано в [3, 4], эффективная константа химического равновесия и константа скорости физико-химических процессов становятся функцией удельной поверхности, поверхностной активности и молярного объема компонентов.

Кроме того, в поликонденсационных процессах диспергирование реакционной массы снимает затруднения, связанные с ростом вязкости при глубоких конверсиях. Спрей позволяет эффективно удалять низкомолекулярные продукты и выделяющееся в реакции тепло.

Эволюция спрея, содержащего смесь летучих и/или реакционно способных компонентов, является совокупностью взаимосвязанных процессов, протекающих внутри и вне капель. Результат удаления низкомолекулярного продукта поликонденсации и избытка растворителя проявляется в уменьшении размера капли (далее – контракция). Контракции способствуют внешнедиффузионные процессы (испарение и конденсация летучих компонентов), внутрикинетические (реакции поликонденсации и гидролиза), внутридиффузионные (диффузия компонентов через покрывающую капли оболочку), фазовые превращения

(переход высокомолекулярных компонентов из раствора в твердую фазу). При стационарных внешних условиях динамика контракции капле определяется кинетикой реакции поликонденсации.

Термодинамическое обоснование сдвига химического равновесия в сторону образования полимера дано в [5]. Приведенные в [3, 5] эксперименты впервые показали, что в спрее растворов молочной кислоты происходит образование твердого нерастворимого в воде продукта (полилактида или олигомеров) при нормальных условиях, без использования катализатора. Последнее крайне важно для медицинских приложений, требующих полного отсутствия тяжелых металлов в полилактиде (ПЛА) [6, 7].

Учитывая, что фазовое равновесие жидкость–пар при малых объемах системы устанавливается намного быстрее, чем химическое, можно связать концентрации летучих компонентов с их парциальным давлением в газовой фазе. Тогда скорость полимеризации  $V_p$  и гидролиза  $V_h$  становятся функциями радиуса капли  $r$  и давления реагентов в газовой фазе. Для случая поликонденсации молочной кислоты

$$v_p \cong -k_p \frac{3}{4\pi} \frac{c_p}{r^3} \left( 1 - \frac{P_{ex,0}}{\gamma_0 P_{\infty,0}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_0}{rRT}\right) \right),$$

$$v_h \cong k_h \frac{3}{4\pi} \frac{c_p}{r^3} \frac{P_{ex,0}}{\gamma_0 P_{\infty,0}} \exp\left(-\frac{2\sigma V_0}{rRT}\right),$$

где  $x_0$ ,  $x_1$ ,  $x_p$ , – концентрация (мольная доля) воды, мономера и полимера соответственно,  $P_{\infty,0}$  и  $P_{ex,0}$  – давление насыщенного пара воды и парциальное давление воды в газовой фазе,  $\gamma_0 = \gamma_0(x_i)$  – коэффициент активности воды в реакционной смеси.

Согласно этим соотношениям обе скорости сильно зависят от радиуса. Как итог, поликонденсация должна ускоряться при уменьшении размера капли, что соответствует сдвигу константы химического равновесия в сторону образования полимера [5].

Сравнение поликонденсации в спрее при нормальных условиях [3, 5] и в макросистеме при нагреве, вакуумировании, с использованием катализатора [6–8] показывает, что скорости синтеза ПЛА сопоставимы. Это позволяет говорить о принципиальном значении роли размерного эффекта в кинетике поликонденсации и, несомненно, имеет большой практический интерес, стимулируя необходимость экспериментальной проверки кинетических закономерностей.

Цель работы – экспериментальное исследование вклада размерных эффектов в кинетику обратимых химических реакций на основе измерений контракции во времени капель спрея водных и водно-спиртовых растворов молочной кислоты.

### Экспериментальная часть

В экспериментах использовали водный раствор молочной кислоты (концентрация 80 масс. %). Водно-спиртовой раствор получали смешением равных объемов 80 %-го водного раствора молочной кислоты и изопропилового спирта (х. ч.). Спрей создавали распылением растворов из медицинского шприца, игла служила соплом. Для получения мелкодисперсного спрея раствор набирали в очень малом количестве (только в иглу). Такой способ позволил существенно понизить средний размер капель по сравнению с использованным ранее [5]. Ансамбль капель осаждали на предметное стекло, которое предварительно обезжиривали, промывали дистиллированной водой и высушивали.

Предметное стекло со спреем по возможности быстро помещали на столик микроскопа (Levenguk D670T), фокусировку которого производили заранее. Сразу фиксировали первое изображение, с него начинали точный отсчет времени съемки. Время от момента распыления до получения первого кадра, измеренное секундомером, составляло 12–15 с. Для фиксации состояния ансамбля капель использовали режим периодической съемки с интервалом 10–15 с на первых минутах, затем 10 и 30 мин. Длительность наблюдений не превышала 9 ч. Согласно [5] более длительные наблюдения не вносят заметных изменений в кинетические кривые. Эта методика позволяет одновременно фиксировать состояние множества (до 70 штук) капель разного размера при сопоставимых условиях, а каждый эксперимент эквивалентен серии параллельных опытов.

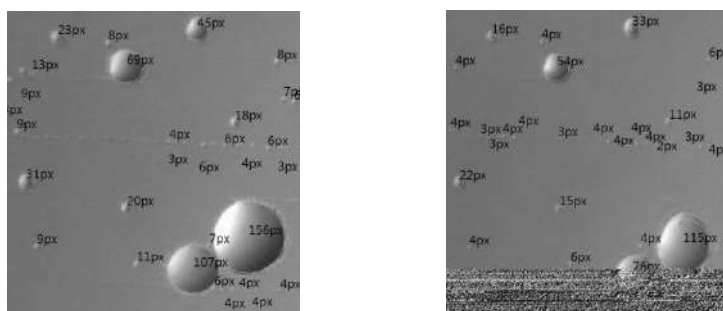
Полученные изображения обрабатывали с использованием программы TourView, позволяющей сохранить результаты измерения диаметра капель в виде таблицы. Диаметр капель, имеющих не круглое пятно контакта, усредняли по двум измерениям. Точность определения границ полупрозрачных объектов ограничена резкостью изображения и разрешением камеры (5 Мп), поэтому погрешность измерений составляла ~2–3 % для крупных капель (30–100 мкм) и до ~30 % для микронных. Погрешность понижали усреднением по нескольким последовательным кадрам. Кинетические кривые строили на основе выборки из 20 кадров.

### Обсуждение результатов

Выполненные наблюдения дополняют и детализируют эксперименты, описанные в [3, 5]. Прежде всего воспроизведена сложная многостадийная динамика поведения капель растворов молочной кислоты, в которой выделяются несколько характерных этапов. Сразу после создания спрея размер капель быстро уменьшается, затем некоторое время он остается стабильным. Через 10–20 мин. появляются непрозрачные включения и признаки формирования оболочки. Затем контракция вновь ускоряется. В конечном итоге процесс асимптотически замедляется и прекращается.

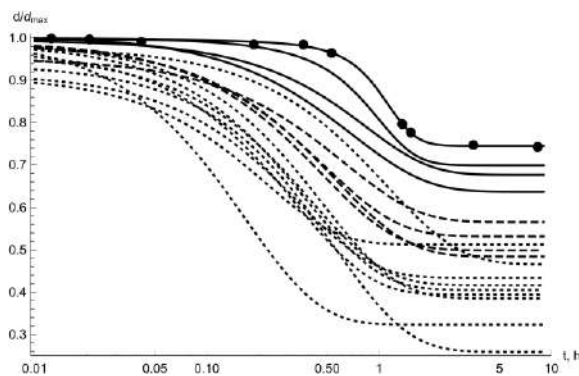
Ускорение контракции связано с испарением продукта поликонденсации и однозначно свидетельствует о протекании реакции полимеризации. Изменения скорости связаны с накоплением олигомеров, изменением степени полимеризации, переходом высокомолекулярных продуктов в твердую фазу. Образование новой фазы меняет константы скорости  $k_p$  и  $k_d$ . После образования новой фазы поликонденсация продолжается в объеме и на поверхности фазы. Вклад гетерогенной реакции в кинетику возрастает с ростом конверсии и степени полимеризации. Смена механизма процесса также должна отражаться на общей кинетике.

Математическая обработка результатов последовательной съемки ансамбля сидячих капель водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты позволила построить кинетические кривые контракции для капель разного размера. На *рис. 1* представлен фрагмент микрофотографий, соответствующих разным состояниям ансамбля капель водно-спиртового раствора. Хорошо видна контракция больших капель, заметно изменение кривизны поверхности. Для объектов размером менее 10 пикселей точность измерений ограничена разрешением камеры. Самые мелкие капли (~6–4 рх) сохранялись на всём протяжении эксперимента, что свидетельствует о том, что контракцию нельзя объяснить только испарением летучих реагентов (воды и молочной кислоты).



*Рис. 1.* Микрофотографии капель спрея водного раствора молочной кислоты на разных стадиях: слева – 0 мин., справа – 250 мин. от начала съемки. Диаметр приведен в пикселях (1 мкм ~ 2.5 рх)

*Рис. 2* и *3* демонстрируют кинетику контракции нескольких, выбранных из всего ансамбля капель водного (*рис. 2*) и водно-спиртового растворов (*рис. 3*). Выборка осуществлялась таким образом, чтобы представить полный диапазон размеров капель от самых крупных до самых мелких. Для сопоставления поведения капель разного размера, их текущий диаметр нормировали на исходное значение, определяемое первым кадром съемки. При обработке результатов не принимали во внимание капли-сателлиты, которые образуются в непосредственной близости от крупных капель как результат перекоонденсации [5] уже после формирования спрея.



*Рис. 2.* Динамика контракции капель водного раствора молочной кислоты с диаметром 65–30 мкм – сплошные линии, 25–13 мкм – штриховые, 12–4 мкм – пунктир

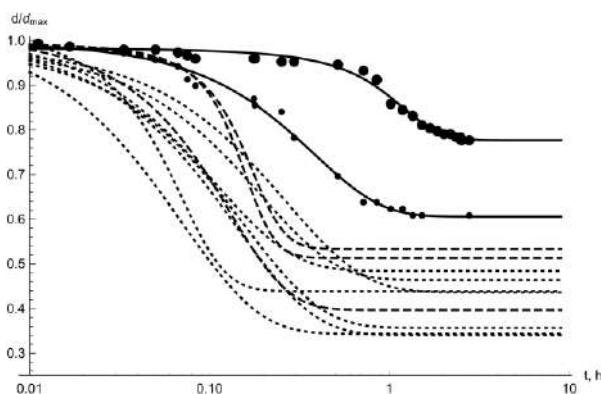


Рис. 3. Динамика контракции капель водного и водно-спиртового раствора молочной кислоты с диаметром 60 и 28 мкм – сплошные линии, 20–14 мкм – штриховые, 12.5–4 мкм – пунктир

Точками на рис. 2 и 3 в качестве примера показаны экспериментальные значения для самых крупных капель. Линии, хорошо аппроксимирующие экспериментальные данные, построены с использованием функции гиперболического тангенса  $f(x) = a \frac{1 - \exp(b(x - c))}{1 + \exp(b(x - c))} + d$ . Параметры "a" и "d" определяют раз-

ность исходного и конечного размеров капли, коэффициент "b" масштабирует процесс по времени, величина "c" соответствует моменту достижения максимальной скорости контракции. Аппроксимация  $f(x)$  качественно соответствует экспериментально наблюдаемому ступенчатому характеру изменения контракции во времени, хотя некоторые особенности теряются. Например, при увеличении частоты съемки или использовании видеофиксации можно обнаружить стадию быстрого испарения растворителя на начальном этапе.

Представленные на рис. 2 и 3 аппроксимирующие кривые позволяют выделить а) латентную стадию, когда контракция капель малозаметна, б) стадию ускорения контракции и в) её асимптотического замедления. Латентная стадия связана с существованием термодинамического равновесия между составом раствора и газовой фазы. Это состояние достигается в первые секунды после создания спрея. В крупных каплях оно сохраняется до 20–30 мин. С уменьшением размера капель латентная стадия сокращается либо становится слабо выраженной. О ее существовании для капель диаметром меньше 20 мкм можно судить по характерному изменению кривизны кинетических кривых.

Появление олигомеров выводит систему из установившегося на первом этапе равновесия. Первые видимые признаки поликонденсации, проявляющиеся как неоднородности и складки, обнаруживаются на поверхности крупных капель через 10–20 мин. после создания спрея. Как видно из графиков (рис. 2, 3), после этого контракция крупных капель заметно ускоряется, скорость контракции достигает максимума (рис. 4). Ускорение контракции очевидно связано с ростом скорости поликонденсации молочной кислоты и испарением выделяющегося низкомолекулярного продукта (воды). В каплях меньшего размера подобные неоднородности заметить сложнее, но, как следует из тех же графиков, ускорение контракции наступает значительно раньше. Причем, как правило, чем меньше исходный диаметр капли спрея, тем менее ярко выражена «равновесная» стадия, а ускорение контракции начинается раньше. Для самых мелких капель, судя по наклону кривых контракции, латентная стадия почти не проявляется, видимо она завершается уже на этапе быстрого испарения избытка растворителей в первые секунды после формирования спрея и его осаждения на подложку.

Третий характерный участок кривых – асимптотическое замедление контракции – наблюдается для всех капель. Его можно связать с уменьшением концентрации мономера вследствие роста конверсии и диффузионными затруднениями при удалении выделяющейся через полимерную оболочку воды. Время перехода в асимптотическую стадию сокращается с уменьшением размера капли. Согласно [5], полностью процесс прекращается через двое-трое суток.

Зависимость скорости контракции от времени (рис. 4) демонстрирует принципиальное отличие в поведении крупных и мелких капель. Изменение скорости контракции двух крупных (63 и 60 мкм) капель водного и водно-спиртового раствора имеет экстремальный вид с максимумом при 50–60 мин. от начала наблюдений. Для мелких (23 и 28 мкм) капель скорость контракции монотонно уменьшается.

Подобное поведение наблюдалось как для водных, так и для водно-спиртовых растворов молочной кислоты. Но можно выделить и некоторые отличия, связанные с присутствием соразтворителя в исходном растворе молочной кислоты. Роль растворителя при поликонденсации молочной кислоты описана в [9] и нами в [5]. Из рис. 4 видно, что для крупных капель (60–63 мкм) присутствие спирта несколько увеличивает скорость процесса на латентной стадии, заметно понижает максимальное значение экстремума и сглаживает всю кривую. Для капель меньшего размера (23–28 мкм) добавление спирта в состав раствора существенно ускоряет контракцию.

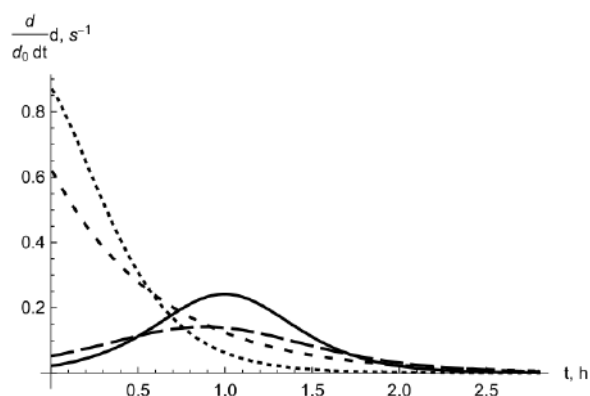


Рис. 4. Изменение относительной скорости контракции капель водного раствора с  $d = 63$  и  $23$  мкм – сплошная линия и штриховая линия с коротким штрихом соответственно, для водно-спиртового раствора с  $d = 60$  и  $28$  мкм – штриховая линия с длинным штрихом и пунктир соответственно

Все эти различия можно объяснить тем, что капли водно-спиртового раствора теряют больший объем растворителя, в том числе, при азеотропной отгонке выделяющейся в реакции воды. Испарение спирта способствует и тому, что капли водно-спиртового раствора молочной кислоты достигают меньших размеров и более высокой концентрации мономера, чем капли водного раствора при равных исходных размерах уже в первые секунды после создания спрея.

Связь скорости контракции с объемом капли отчетливо прослеживается при построении зависимости максимальной контракции от исходного диаметра (рис. 5). Из рисунка следует, что при уменьшении диаметра капель на порядок (от 60 до 6 мкм) контракция возрастает в  $\sim 2$  раза. Максимальную контракцию рассчитывали как отношение разности исходного и конечного диаметра капли к исходному диаметру. За исходный диаметр капель был принят результат первого измерения. Такое приближение не учитывает быстрого испарения капель сразу после создания спрея, следовательно, приведенные оценки, очевидно, занижены, особенно для мелких капель. Более высокую контракцию мелких капель можно объяснить большей конверсией мономера при соответствующем снижении количества воды, а также потерей мономера при испарении. С учетом ошибки измерений зависимости практически совпадают для водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты.

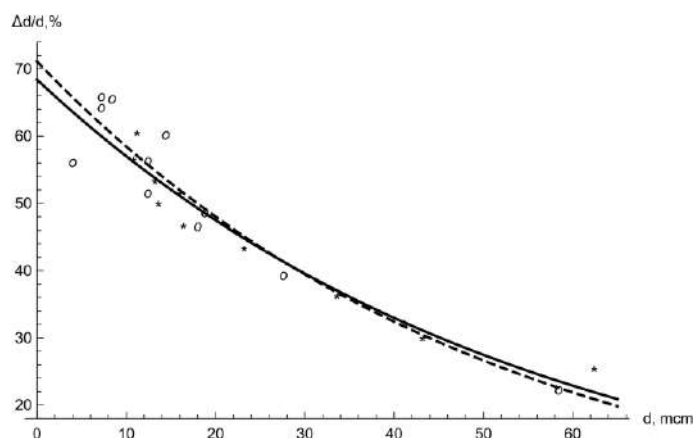


Рис. 5. Зависимость максимальной контракции капель от их размера для водного и водно-спиртового растворов – сплошная и штриховая линии соответственно

В целом ускорение контракции объясняется, по крайней мере, двумя причинами: а) влиянием конверсии на скорость поликонденсации, сопровождающейся уменьшением количеств воды и мономера в растворе и, соответственно, радиуса капли; б) образованием малорастворимых продуктов, которое приводит к расслаиванию раствора. Уход продукта из раствора в твёрдую фазу понижает скорость обратной реакции. Оба фактора способствуют ускорению поликонденсации.

### Заключение

На примере поликонденсации водного и водно-спиртового растворов молочной кислоты, проводимой в спрее, изучены размерные эффекты. Показано, что в каплях разного размера, созданных одновременно и находящихся в сопоставимых условиях, скорость поликонденсации увеличивается с уменьшением их диаметра. Результаты представлены в виде кинетических кривых контракции капель, которые убедительно демонстрируют ускорение процессов испарения и поликонденсации при уменьшении размеров капель.

Особенностью поведения крупных капель является существование латентной стадии и экстремальный характер изменения скорости контракции. В мелких каплях скорость, как правило, выше и снижается монотонно, практически без латентного периода. Отсюда следует, что для синтеза ПЛА наиболее эффективно использовать спрей с размерами капель до 20–30 мкм. Добавление спирта и других легколетучих растворителей позволяет управлять исходными размерами капель, ускоряя начало поликонденсации. Присутствие изопропилового спирта, образующего азеотропную смесь с водой, повышает среднюю скорость всех процессов и сглаживает ее максимум. Особо следует отметить, что скорость поликонденсации в спрее не меньше, чем в макроскопических условиях при использовании различных катализаторов и температурах выше 130 °C [7, 8, 10, 11].

Таким образом, поликонденсация молочной кислоты в спрее является единственным способом синтеза ПЛА при низких температурах без использования катализаторов и вакуумирования. Вследствие этого технология спреев может стать основой для разработки эффективного ресурсосберегающего производства ПЛА, в том числе, медицинского применения.

*Работа выполнена в соответствии с государственным заданием ИМХ РАН.*

### Библиография

1. Process-spray: functional particles produced in spray processes / Ed. by U. Fritsching. Cham: Springer, 2016.
2. Moridi A., Hassani-Gangaraj S.M., Guagliano M., Dao M.. Cold spray coating: review of material systems and future perspectives. // Surf Eng. 2014. V. 30, N 6. P. 369.
3. Федосеева ЕН, Федосеев ВБ. Возможности и особенности спрей технологии в органическом синтезе // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. № 22 (3). С. 397.
4. Павлюкевич Н. В., Фисенко С. П., Ходыко Ю. А. Коалесценция и диффузионный рост наночастиц в замкнутом микрообъеме пересыщенного раствора // Коллоидный журнал. 2010. Т. 72, № 6. С. 817–821.
5. Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Поликонденсация в условиях спрея водно-спиртового раствора молочной кислоты // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24, № 1. С. 101–108.
6. Морозов А.. Г., Федюшкин И.. Л., Алейник Д.Я. Полимеризация с раскрытием цикла l-лактида на магниевом катализаторе на основе аценафтен-1,2-дииминового лиганда: разработка биосовместимых материалов для остеопластики // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, № 12. С. 1572–1578.
7. Похарукова Ю.Е., Новиков В.Т., Глотова В.Н. Поликонденсация молочной кислоты до олигомера в растворе // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2017. № 1(118). С. 134–138.
8. Biodegradable poly (lactic acid): synthesis, modification, processing and applications / Ed. by J. Ren. Berlin, Heidelberg: Springer, 2010.
9. Raula J., Eerikäinen H., Kauppinen E.I. Influence of the solvent composition on the aerosol synthesis of pharmaceutical polymer nanoparticles // Int. J. Pharm. 2004. V. 284, N 1–2. P. 13–21.
10. Harshe Y. M., Storti G., Morbidelli M., Gelosa S., Moscatelli D. Polycondensation Kinetics of Lactic Acid // Macromol. React. Eng. 2007. V. 1, N 6. P. 611621.
11. Kim K.W., Woo S.I. Synthesis of high - molecular - weight poly (L - lactic acid) by direct polycondensation // Macromol. Chem. Phys. 2002. N 15. P. 2245–2250.



## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ

Хараева З.Ф., Хаширова С.Ю., \*Виндижева А.С., Гринева Л.Г.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

\*amina.vindizheva@mail.ru

*Показано, что полимеры и композиционные материалы на их основе являются перспективными материалами в реконструктивной хирургии. Представлены стратегии модификации полимерных материалов для улучшения биосовместимости и антибактериальных свойств.*

**Ключевые слова:** полимер, композиционный материал, модификация, биосовместимость.

## PROSPECTS FOR THE USE OF POLYMERS AND POLYMER COMPOSITE MATERIALS IN RECONSTRUCTIVE SURGERY

Kharaeva Z.F., Khashirova S.Yu., Vindizheva A.S., Grineva L.G.

*Kabardino-Balkarian State University*

*It is shown that polymers and composite materials based on them are promising materials in reconstructive surgery. Strategies for modifying polymer materials to improve biocompatibility and antibacterial properties are presented.*

**Keywords:** polymer, composite material, modification, biocompatibility.

Медицина является стремительно развивающейся отраслью, где находят применение самые различные материалы и технологии. Полимеры давно привлекли внимание многочисленных исследователей и ученых из сферы медицины. На сегодняшний день полимеры в медицине применяются практически повсеместно и для совершенно различных целей. Существует обширная группа материалов, которые применяются для изготовления изделий, которые непосредственно контактируют с тканями организмов. Так, например, из полимеров изготавливаются различные имплантаты, используемые для вживления в живой организм либо используются в роли протезов. Качество используемых для этих целей материалов непосредственно влияет на успешность лечения пациентов. По этой причине материалы, применяемые в этой сфере, должны характеризоваться максимальной степенью чистоты и инертности, иначе они могут оказывать негативное влияние на здоровье человека.

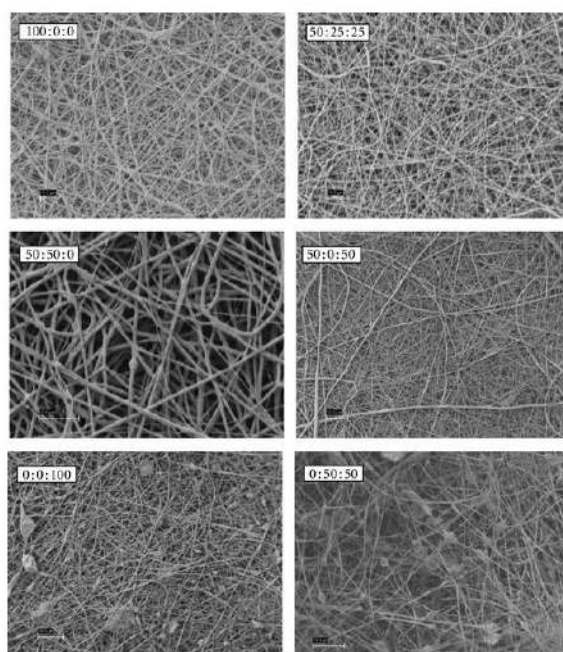
С целью восстановления дефектов в реконструктивной хирургии активно используются различные синтетические материалы. Примерами используемых материалов являются полимерные мембраны. Известна полимерная мембрана из вспененного политетрафторэтилена (ПТФЭ), которая обладает всеми необходимыми характеристиками – биосовместимость, покрытие дефекта и стабилизация коагулята [1]. Однако имеются и определенные недостатки использования этих материалов, а именно необходимость повторной хирургической операции для их удаления и при этом возможность бактериологического заражения.

Различные биореабсорбируемые полимеры и сополимеры используются в синтетических мембранах. Одним из примеров таких мембран является поли-ДТЕ-карбонат, который продемонстрировал многообещающие свойства [2], такие как низкая иммунологическая реакция и высокая способность индуцировать регенерацию кости. В работе [3] представлен сополимер полимолочной кислоты и полигликолевой кислоты (ПЛА–ПГА), обеспечивающий жесткую основу для фиксации материалов трансплантата. Композиционный материал на основе полимолочной и полигликолевой кислот повышает совместимость трансплантата и способность к деградации [4].

Исследования, проведенные зарубежными учеными, выявили, что композиционный материал не вызывает воспалительных процессов, что подтверждает биосовместимость этого материала, и тем самым вызывая правильную регенерацию биологических тканей [5]. В работе [6] представлена мембрана на основе

полимерного композиционного материала. Композиционный материал включает в себя полиуретан (ПУ), полимолочную кислоту (ПЛА) и акриловую кислоту. Мембраны обрабатывали послойно для создания сильно заряженного электростатического слоя, который мог связывать гепарин как проангиогенный гликозаминогликан. Свойства оценивались с помощью физических, химических и механических методов определения характеристик. Цитотоксичность тестировали на клеточных линиях преosteобластов MC3T3 в течение 3, 7 и 14 дней. Биосовместимость *in vivo* оценивали путем подкожной имплантации крысам на 1, 3 и 6 недель. Мембраны состояли из случайных волокон ПЛА–ПУ с диаметром волокон 0,47 и 0,12 мкм соответственно.

Известны работы, предполагающие использование полидиоксанона для восстановления областей дефектов расщелины. Матрица полидиоксанона обладает свойством принятия сложных геометрических форм. Имплантируемая мембрана заводится под нёбный лоскут, а затем фиксируется рассасывающимися винтами на этапе заживления. Это способствует минимальной послеоперационной заболеваемости и высокой скорости выздоровления в зоне поражения. Результаты проведенных исследований показали полное заживление через 6 месяцев, при этом свищ не сохраняется и не рецидивирует [7]. Также известно использование полидиоксанона в сочетании с наногидроксиапатитом и фибриногеном с различными имитированными биологическими жидкостями, при этом каркас получали с помощью электропрядения (*рис. 1*).



*Рис. 1.* Каркасы, изготовлены путем смешивания полидиоксана : наногидроксиапатит: фибриноген в следующих весовых соотношениях: 100 : 0 : 0, 50 : 25 : 25, 50 : 50 : 0, 50 : 0 : 50, 0 : 0 : 100 и 0 : 50 : 50

Добавление фибриногена приводило к уменьшению волокнистых каркасов с тонкослойным отложением минералов, в отличие от минерализации отдельных волокон, наблюдаемой в каркасах полидиоксана и полидиоксанан-наногидроксиапатит. Исследование привело к разработке минерализованного пористого нановолоконного каркаса для восстановления расщелины неба с высоким потенциалом для индукции трехмерных костных образований в дефектах в качестве эффективных субстратов [8].

Особого внимания заслуживает один из ярких представителей полимеров, используемый в имплантации – полиэфираэфиркетон (ПЭЭК). ПЭЭК характеризуется как специально разработанный полимерный материал с высокой температурой плавления, высоким модулем упругости, высокой прочностью, коррозионной стойкостью и отличными характеристиками обработки. Он также обеспечивает превосходную износостойкость при различных давлениях, температурах, скоростях и условиях контакта с относительной шероховатостью. Проведённые исследования доказали, что ПЭЭК обладает стабильными химическими свойствами [9]. Однако увеличение клинического использования ПЭЭК выявило довольно плохую остеоинтеграцию, вероятно, связанную с присущей ПЭЭК биологической инерцией [10]. При этом модифицированный ПЭЭК лишен указанных недостатков и широко используется в клинической хирургии (*рис. 2*).

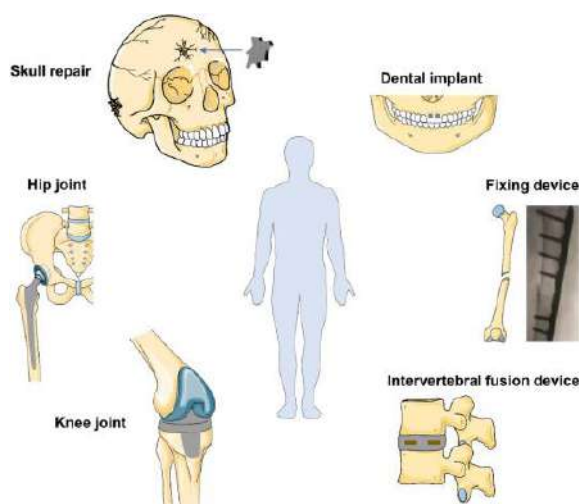


Рис. 2. Пример клинического использования модифицированного ПЭЭК

ПЭЭК широко используется в черепно-мозговой реконструкции в последние несколько лет [11], поскольку он подходит для 3D-печати с хирургическим планированием CAD [12]. Однако недостатки также очевидны: некоторые исследователи сообщают, что отторжение имплантата в основном вызвано инфекцией имплантата и плохой остеоинтеграцией [13].

Таким образом, это ключ к повышению противомикробной способности и способности к остеоинтеграции имплантатов ПЭЭК, а также к разработке формы имплантатов.

Плазменная модификация особенно подходит для биомедицинских имплантатов с неправильной геометрией, а плазменная модификация изменяет только поверхностные свойства материала, но не механические свойства материала [14]. Таким образом, плазменная модификация подходит для ПЭЭК, используемых при черепной или челюстно-лицевой пластике.

Имплантат из любого искусственного материала с любым характером поверхности после внедрения в организм сразу инициирует переход фибриногена в фибрин (повреждение кровеносных сосудов и тканей) и покрывается этим фибрином. Далее в фибрин мигрируют лейкоциты, сначала нейтрофилы и лимфоциты, затем эти клетки при отсутствии инфекции заменяются моноцитами и макрофагами, постепенно там появляются фибробласты и продуцируют коллаген. Инородное тело вместе с макрофагальным валом покрывается капсулой из плотной волокнистой соединительной ткани, т. е. начинается и продолжается асептическая воспалительная реакция, индуцируемая инородным телом.

Формирование соединительнотканной капсулы вокруг имплантата является естественной реакцией организма на внедрение инородного тела, речь идет не об осложнениях, а о комплексе физиологических реакций организма на инородное тело, которые включают реакцию фагоцитов и изоляцию инородного тела соединительной тканью.

Разработка имплантатов с антибактериальными свойствами, особенно с уменьшением бактериальной адгезии и ингибированием образования биопленки, является одной из ключевых моментов создания эффективного имплантата. Введение специальных материалов для повышения биологической активности или антибактериальных свойств различными методами представлены на рис. 3 и 4.



Рис. 3. Стратегии модификации ПЭЭК для улучшения биоактивности. Сокращения: ANAB, Accelerated Neutral Atom Beam; IBAD, ионно-лучевое осаждение; ГА, гидроксиапатит



Рис. 4. Стратегии модификации ПЭЭК для улучшения антибактериальных свойств

ПЭЭК, модифицированный различными способами, увеличивает биоактивность, остеогенную активность и антибактериальные свойства ПЭЭК (рис. 5).

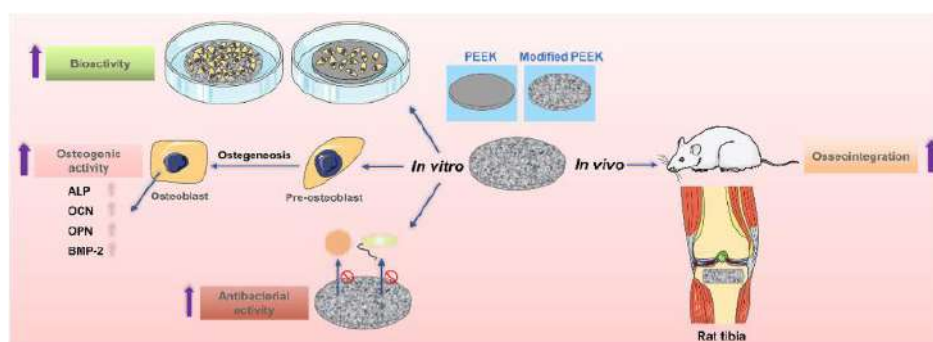


Рис. 5. Характеристики имплантатов ПЭЭК после модификации.

Сокращения: ALP, щелочная фосфатаза; OCN, остеокальцин; ОПН, остеопонтин; BMP-2, костный морфогенетический белок 2

Известны различные методы модификации поверхности ПЭЭК. Поверхностные модификации ПЭЭК в основном включают покрытие биоактивным материалом, химическую и физическую обработку. Эти модификации поверхности приводят к повышению биологической активности ПЭЭК, что облегчает интеграцию с нативной тканью при сохранении исходных механических свойств ПЭЭК.

Однако модификация поверхности также имеет некоторые недостатки, такие как плохая адгезия из-за изменения кристалличности материала и воздействия высоких температур [15].

Одним из методов устранения указанного недостатка являются покрытия из биоактивного материала. Для покрытия поверхности ПЭЭК используются различные биологически активные материалы (титан, диоксид титана, силикаты, фосфат магния, фосфат кальция, желатин, белки и т. д.). Добавление этих биоактивных покрытий значительно повышает поверхностную остеогенную активность ПЭЭК. Однако следует учитывать стабильность поверхностного покрытия ПЭЭК. Крайне важно оценить, будет ли покрытие отслаиваться от полимерной матрицы под действием внешней силы. Улучшенная межфазная адгезия в основном обусловлена физическими взаимодействиями, такими как водородные связи [16]. Ранее проведенные исследования показали, что плазменное окисление [17], кислотное окисление [18] и обработка озоном [19] могут активировать поверхность волокна для улучшения поверхности раздела волокна с матрицей, но способны снижать прочностные свойства готового изделия [16].

Известно использование полимерных имплантатов с нанесением на них титана или оксида титана. Чистый титан и титановый сплав обладают хорошей переносимостью в организме человека и сильной способностью связываться с костью, поэтому они являются превосходными материалами для имплантатов [20]. Однако некоторые исследователи отмечают, что частицы титана мигрируют в отдаленные ткани и оседают в легких и лимфатических узлах спустя годы после имплантации, что может привести к гранулематозной болезни [21–23].

Наноструктурирование поверхности ПЭЭК является одним из методов модификации, позволяющим избежать отслаивание покрытий и поверхностей материала, вызванного обычной модификацией. Нанотопография, включающая бороздки, столбики и поры, широко используется в области инженерии костной ткани [24].

Поверхностная нанотопография представляет собой физическую топографию, которая может влиять на остеогенез несколькими способами (рис. 6), включая реорганизацию цитоскелета [25] и влияние на клеточную передачу сигналов и метаболизм [26].

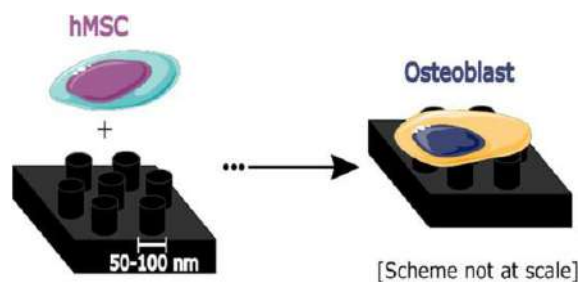


Рис. 6. Нанотопография поверхности РЕЕК способствует дифференцировке остеобластов

В хирургии имплантаты в организме очень восприимчивы к инфекциям, что является основной причиной отказа имплантатов [27]. Разработка материалов для имплантатов, обладающих антибактериальными свойствами и остеогенной способностью, имеет большое значение [28]. Методы повышения противомикробных свойств ПЭЭК включают обработку сульфированием, покрытие антибиотиками/противомикробными пептидами/противомикробными полимерами, покрытие металлическими наночастицами и т. д.

Принцип сульфирования заключается в способности серной кислоты разъедать ПЭЭК и формировать трехмерную морфологию на полимере [29]. Трехмерная пористая структура, образованная сульфированием, может улучшить адгезию клеток к поверхности ПЭЭК [30]. Проведенные исследования показали, что серосодержащие соединения обладают превосходными бактерицидными свойствами [31].

В медицинской практике также используются антимикробные пептиды (АМР), обладающие широким спектром и мощными антибактериальными способностями [32]. Они могут оказывать антибактериальное действие на различные микроорганизмы, в том числе на лекарственно-устойчивые микроорганизмы [33]. Некоторые исследования показали, что антимикробные пептиды также обладают двойным эффектом устранения биопленок и иммуномодулирующего ослабления воспалительных реакций [34, 35]. Существуют природные антибактериальные материалы, обладающие замечательными антибактериальными свойствами, например, бутират [36] и хлорогеновая кислота [37]. Некоторые исследователи модифицировали ПЭЭК с помощью этих природных антибактериальных материалов и добились отличных антибактериальных свойств и остеогенной активности. Несколько исследований показали, что некоторые синтетические лактамы, структурно сходные с фуранонами [38–40], активны в отношении биопленок *Enterococcus faecalis*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Staphylococcus epidermidis*. Проведенные исследования показали, что имплантаты должны включать оптимальное количество антибактериальных и антимикробных веществ, чтобы иметь хорошую антибактериальную активность и нецитотоксический эффект.

## Выводы

Представленные данные дают возможность оценивать существующие комплексные подходы к коррекции врожденных аномалий. Они направлены не только на устранение косметических дефектов, но и реконструкцию функциональных нарушений. В результате проведенного анализа литературных источников было выявлено, что в настоящее время имеются разработки по созданию материалов для имплантатов, способствующих частичному или полному устранению различных дефектов. Представлены стратегии улучшения биоактивных и антибактериальных свойств.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод 0669-2020-0008.

## Библиография

1. Boozer D., Dalin S., Shenk R.K. Guided bone regeneration in implantology. Chicago, IL: Quintessence Publishing, 1994. 101 p.
2. Asikainen A.J., Pelto M., Noponen J., Kellomacki M. et al. In vivo degradation of poly(DTE carbonate) membrane. Analysis of tissue reactions and mechanical properties // J. Mather. Scientific Mater. Honey. 2008.

3. Fabbri G., Brennan M., Manfredi M., Ban G. Aesthetic Guided Bone Regeneration Technique: A New Approach Using PLLA-PGA Resorbable Plates and Screw Fixation. Case report // *International J. Periodontology. Restorative. Dent.* 2009. V. 2, N 5. P. 543.
4. Geurs N.C., Korostoff J.M., Vassilopoulos P.J., Kang T.H. Clinical and histological assessment of lateral ridge enlargement using a long-acting synthetic bioresorbable membrane and allograft // *J. Periodontol.* 2008. V. 79. P. 1133.
5. Kauvels R.G., Martens L.S. The use of osteoconductive materials in pediatric dentistry // *Reverend Belzh. Honey. Dent.* 2004. V. 59. P. 203.
6. Sharif F., Roman S., Asif A., Gigliobianco G., Ghafoor S., Tariq M., Siddiqui S.A., Mahmood F., Muhammad N., Ur Rehman I., Mac Neil Sh. Developing a synthetic composite membrane for cleft palate repair // *Journal of Tissue Engineering and Regenerative Medicine.* 2019. V. 13, N 7. P. 1178–1189.
7. Ahmed A., Gibson K., Ayliffe P. Technical note Use of polydioxanone sheet to repair palatine fistulas in patients with cleft palate // *Br. J. Oral Maxillofac. Surg.* 2013. V. 51. P. e197–e198.
8. Rodriguez I.A., McCool J.M., Yang H., Bowlin, G.L. Mineralization potential of electroformed scaffolds mixed with PDO-hydroxyapatite and fibrinogen // *International J. Biomater.* 2012. P. 159484.
9. Kurtz S.M., Divine J.N. PEEK biomaterials in trauma, orthopedic and spinal implants // *Biomaterials.* 2007. V. 28, N 32. P. 4845–4869.
10. Panayotov I.V., Orti V., Quisigne F., Yachou J. Polyetheretherketone (PEEK) for medical use // *J. Mather. Scientific Mater. S.* 2016. V. 27, N 7. P. 118.
11. Hanasono M.M., Goel N., DeMonte F. Reconstruction of the calvarium with polyetherketone implants // *Anna. Plast. Surg.* 2009. V. 62, N 6. P. 653–655.
12. Punchak M., Chang L.K., Lagman K., Bui T.T., Lazareff J., Rezzadeh C., Jarrahy R., Young I. Results of polyetherketone (PEEK) cranioplasty: a systematic review and meta-analysis // *J. Klin. Neurologists.* 2017. V. 41. P. 30–38.
13. Hanasono M.M., Goel N., DeMonte F. Reconstruction of the calvarium with polyetherketone implants // *Anna. Plast. Surg.* 2009. V. 62, N 6. P. 653–655.
14. Zhao Yu., Wong H.M., Lui C.K., Chong E.Yu., Wu G., Zhao S., Wang K., Pan H., Cheng K.M., Wu S., Chu P.K., Jung K.V. Plasma focal-functionalized polyetheretherketone to improve osseointegration at the bone-implant interface // *Application ACS Mater. Interfaces.* 2016. V. 8, N 6. P. 3901–3911.
15. Gultan T., Yurcever M.Ts., Gümusderelioglu M. NaOH/boron-etched nanohydroxyapatite-coated PEEK implants enhance osteogenic cell proliferation and differentiation // *Biomed. Mater.* 2020. V. 15, N 3. P. 19–35.
16. Liu H., Jiang N., Li Y., Zhang D. Improved CF/PEEK interfacial adhesion with modified PEEK grafted with carbon nanotubes // *Scientific compositions. Tekhnol.* 2021. P. 210.
17. Lu K., Qiu X., Lu S., Wang J., Xiao L., Zheng T., Wang S., Zhang D. Improving the interfacial strength of carbon fiber/polyetherketone hybrid composites using plasma treatment // *Polymers.* 2019. V. 11, N 5. P. 19.
18. Neither V.Z., Lee J. The use of plasma and nitric acid treatment of carbon materials on the mechanical properties of thermoplastic polymer composites fur // *Compositions Mater.* 2010. V. 46, N 3. P. 251–256.
19. Lee J. Interfacial studies of PEEK composites reinforced with ozone and air-oxidized carbon fiber // *Analytics.* 2009. V. 41, N 4. P. 310–315.
20. Buttner K.M., Valentine A.M. Bioinorganic chemistry of titanium // *Chem. J.* 2012. V. 112, N 3. P. 1863–1881.
21. Jacobs J.J., Hallab N.J., Skipor A.K., Urban R.M. Metal Degradation Products: A Concern in Metal-Metal-Clean Bearings // *Orthop. Relative Res.* 2003. V. 417. P. 139–147.
22. Olmedo D.G., Tasat D.R., Guglielmotti M.B., Cabrini R.L. Biodistribution of titanium dioxide from biological compartments // *J. Mather. scientific Mater. Med.* 2008. V. 19, N 9. P. 3049–3056.
23. Redline S., Barna B.P., Tomaszewski Jr. J.F., Abraham J.L. Granulomatous disease associated with the deposition of titanium in the lungs // *J. Ind. Med.* 1986. V. 43, N 10. P. 652–656.
24. Pedrosa C.R., Arl D., Grisan P., Khan I., Durie S., Krishnamurti S., Durie M.S. Controlled nanoscale topographies for osteogenic differentiation of mesenchymal stem cells // *Application ACS Mater. Interfaces.* 2019. V. 11, N 9. P. 8858–8866.
25. Galbraith K., Yamada K.M., Galbraith J.A. Polymerizing actin fibers position integrins prepared to search for adhesion sites. New York: Science, 2007. P. 992–995.
26. Dolby M.J., Gadegaard N., Oreffo R.O. Using nanotopography and integrin-matrix interactions to influence stem cell fate // *National Mater.* 2014. V. 13, N 6. P. 558–569.

27. Vidmer A.F. New developments in the diagnosis and treatment of infection of orthopedic implants, *Clinic of Infectious Diseases* // Official publication of the American Society of Infectious Diseases. 2001. V. 33, N 2. P. 94-106.
28. Liu S., Chen K., Zhang H., Tian A., Yu J., Wu L., Lei Z., Li S., Bai S., Chen S. Evaluation of biocompatibility of antibacterial Ti-Ag alloys with nanotubular coatings. *International // J. Nanomed.* 2019. V. 14. P. 457-468.
29. Daoust D., Devo J., Godard P. Mechanism and kinetics of polyetherketone (PEEK) sulfonation in concentrated sulfuric acid at room temperature. Part 1. Qualitative comparison of sulfonation of polymeric and monomeric model compounds // *Polym. International*. 2001. V. 50, N 8. P. 917-924.
30. Daoust D., Deveaux J., Godard P., Li P., Xu Z., Chong E.Y., Yan C.H., Yeung K.W., Chu P.K. Mechanism and kinetics of polyetherketone (PEEK) sulfonation in concentrated sulfuric acid at room temperature. Part 1. Qualitative comparison of sulfonation of polymeric and monomeric model compounds // *Polym. Intern.* 2001. V. 50, N 8. P. 917-924.
31. Zhang J., Li D., W. Xu, Fu Y. Impact of SO<sub>2</sub> controlled release packaging on cherry preservation // *Pack. English*. 2013. V. 34, N 15. P. 49.
32. Mukherjee N., Anderson M.A., Haagsman H.P., Davidson D.J. Host antimicrobial defense peptides: functions and clinical potential // *National Rev. Friend of Disc.* 2020. V. 19, N 5. P. 311-332.
33. Li Y., Xiang K., Zhang K., Huang Y., Su Z. Review of recent research into antimicrobial peptides: origin, function tions, relative mechanisms and applications // *Peptides*. 2012. V. 37, N 2. P. 207-215.
34. Yu B.C., Lee A.H., Hancock R. Mechanisms of anti-inflammatory activity of the innate defense regulator peptide-1002 in a model of sterile inflammation in mice // *J. Immunol.* 2017. V. 199, N 10. P. 3592-3603.
35. Mansor S.C., De la Fuente-Nunez C., Hancock R.E. Peptide IDR-1018: modulates the immune system and appears on bacterial biofilms to treat antibiotic resistant bacterial diseases // *J. Pept. scientific: official publication of the European Peptide Society*. 2015. V. 21, N 5. P. 323-329.
36. Yang K., Ouyang L., Wang W., Chen B., Liu W., Yuan S., Luo Y., Cheng T., Yung K.V.K., Liu S., Zhang S. Sodium butyrate-modified sulfonated polyetheretherketone modulates macrophage behavior and exhibits enhanced antibacterial and osteogenic functions in implant-associated infections // *J. Mather. Chem. B.* 2019. V. 7, N 36. P. 5541-5553.
37. He X., Deng Yu., Yu Y., Liu H., Liao L. Porous PEEK modified with a drug/grafted peptide promotes bone repair and elimination of bacteria // *Colloidal surf. B Biointerfaces*. 2019. V. 181. P. 767-777.
38. Khentser M., Givskov M. Pharmacological suppression of quorum sensing for the treatment of chronic bacterial infections // *J. Klin. Invest.* 2003. V. 112, N 9. P. 1300-1307.
39. Pereira U.A., Barbosa L.S., Malta C.R., Demuner A.J., Masud M.A., Pimenta A.L.  $\gamma$ -Alkylidene- $\gamma$ -lactones and isobutylpyrrol-2(5H)-ones analogues of rubrolides as inhibitors of biofilm formation by Gram-positive and Gram-negative bacteria. *Bioorg // Honey. Chem. Lett.* 2014. V. 24, N 4. P. 1052-1056.
40. Manefield M., Rasmussen T.B., Henzter M., Andersen J.B., Steinberg P., Kjelleberg S., Givskov M. Halogenated furanones suppress quorum sensing through accelerated LuxR turnover // *Microbiology*. 2002. V. 148, N 4. P. 1119-1127.



## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ САМАРИЯ С ПОЛИМЕТАКРИЛАТОМ ГУАНИДИНА

\*Эльчепарова С.А.<sup>1</sup>, Исупова З.Ю.<sup>1</sup>, \*Пшуков А.М.<sup>1,2</sup>, Хаширова С.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

<sup>2</sup>Баксанская нейтринная обсерватория ИЯИ РАН

\*pshukov1959@mail.ru

*Работа посвящена изучению комплексообразования ионов самария с полиметакрилатом гуанидина (ПМАГ). Подобраны оптимальные условия комплексообразования (зависимость оптической плотности от длины волны, рН среды, состав). Получены спектры поглощения и проведены ИК-спектральные исследования комплекса.*

**Ключевые слова:** самарий, полиметакрилат гуанидина, спектрофотометрия, ИК-спектры, комплексные соединения, органические реагенты.

## STUDY OF COMPLEX FORMATION OF SAMARIUM IONS WITH GUANIDINE POLYMETHACRYLATE

Elcheparova S.A.<sup>1</sup>, Isupova Z.Yu.<sup>1</sup>, Pshukov A.M.<sup>1,2</sup>, Khashirova S.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University named after I.I. HM. Berbekov

<sup>2</sup>Branch Baksan Neutrino Observatory of INR RAS

*The work is devoted to the study of the complex formation of samarium ions with guanidine polymethacrylate. Optimal conditions for complex formation (dependence of optical density on wavelength, medium pH, composition) are selected. Absorption spectra were obtained and IR- spectral studies of the complex were carried out.*

**Keywords:** samarium, guanidine polymethacrylate, spectrophotometry, IR-spectra, complex compounds, organic reagents.

В настоящее время физические методы исследования вещества получили широкое распространение. Особое место среди современных физических методов исследования занимает спектроскопия, которая основана на различных формах взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и служит для определения структуры соединений, свойств атомов и молекул, для качественного и количественного анализа веществ.

По характеру взаимодействия электромагнитного излучения с исследуемым веществом (по поглощению излучения) и способу его измерения различают: абсорбционную спектроскопию; нефелометрию; турбидиметрию и люминесцентный анализ.

1. Абсорбционная спектроскопия, т. е. анализ по поглощению излучения однородными нерассеивающими системами в ультрафиолетовой видимой, и ближней инфракрасной областях спектра: а) спектрофотометрический анализ – основан на определении спектра поглощения или измерении светопоглощения при строго определенной длине волны (монохроматическом излучении), которая соответствует максимуму кривой поглощения данного вещества; б) фотоколориметрический анализ – основан на измерении светопоглощения полихроматического (немонохроматического) излучения исследуемым окрашенным раствором.

2. Анализ, основанный на использовании рассеяния излучения взвешенными частицами (нефелометрия) и поглощении излучения взвешенными частицами (турбидиметрия).

3. Люминесцентный анализ, основанный на измерении вторичного излучения, возникающего после взаимодействия электромагнитного излучения с анализируемым веществом.

Наибольший практический интерес представляют методы первой группы – абсорбционные методы анализа.

Спектрофотометрия, также как фотоколориметрия используется для количественного определения концентраций веществ в растворах.

Преимущества спектрофотометрического метода по сравнению с фотоколориметрическим методом:

1. Использование монохроматического потока электромагнитного излучения позволяет подробно изучать узкополосные спектры поглощения, например, спектры поглощения аква-комплексов редкоземельных элементов, урана, плутония и др. редких металлов, а также изменения в этих комплексах под влиянием различных факторов (рН, концентрация и т. д.).



2. Определение концентрации соединений может быть выполнено с большей точностью и чувствительностью. Избирательность методов определения повышается.

3. В дифференциальном спектрофотометрическом методе использование монохроматического излучения обеспечивает соблюдение законов поглощения в более широком интервале концентраций, что имеет еще большее значение, чем в обычной спектрофотометрии.

4. Спектрофотометрический метод дает возможность исследовать процессы комплексообразования, изучать состояние веществ в растворе: определять константы диссоциации реагентов, состав комплексных соединений, константы устойчивости комплексных соединений.

В соответствии с природой поглощения излучения и возможностями оптических приборов спектры поглощения обычно снимают в ультрафиолетовой или видимой областях спектра. В неорганическом анализе обычный рабочий диапазон – УФ- и видимая области спектра, а в органическом – чаще всего УФ-область. У окрашенных веществ максимум поглощения в большинстве случаев находится в видимой области спектра, однако он может быть и в ультрафиолетовой части спектра, и в ближней инфракрасной. Кривые светопоглощения растворенных веществ обычно снимают при помощи спектрофотометров [1–5].

Комплексные соединения ионов самария и ПМАГ синтезировали в процессе смешивания растворов соли металла и полиэлектролита.

Полученные комплексы были исследованы методом УФ- и ИК-спектроскопии. УФ-спектрофотометрические исследования проводились на установке СФ ПЭ-3000УФ.

ИК-спектральное исследование синтезированных мономеров и полимеров осуществили на спектрофотометре «Perkin Elmer FT-IR» с использованием порошкообразных образцов при частоте от 4000 до 450  $\text{см}^{-1}$ .

Для контроля pH среды изучаемых растворов использовался иономер HANNA-HI 83141.

Растворы хлорида самария, использованные в настоящей работе, готовили из химически чистого оксида европия чистотой не ниже 99,5–99,9 %. Предварительно оксид прокачивали в течение одного часа в муфельной печи при температуре 650–700 °С и охлаждали в эксикаторе. Навеску оксидов обрабатывали соляной кислотой и раствор затем выпаривали. Сухой остаток растворяли в дистиллированной воде для получения концентрации  $\text{R}_2\text{O}_3$  1 мг/мл или 1,1 М. Растворы с меньшей концентрацией европия готовили их разбавлением. Концентрацию растворов хлорида европия контролировали трилонометрическим методом. Титрование проводили в присутствии уротропина (pH), в качестве индикатора применяли арсенazo 1 [6].

Синтез ПМАГ проводили с помощью радикальной полимеризации МАГ в присутствии инициатора персульфата аммония при  $t = 60$  °С.

Для создания различных значений pH использовали растворы аммиака, хлористоводородной кислоты, уротропина, гидроксида калия и натрия квалификации «хч» [7].

### Результаты и их обсуждение

В процессе поисковых работ было установлено, что самарий образует комплексное соединение с ПМАГ.

Появление пика при  $\lambda = 260$  нм на кривой 3 (рис. 1) говорит о координационном взаимодействии ионов самария с молекулой ПМАГ.

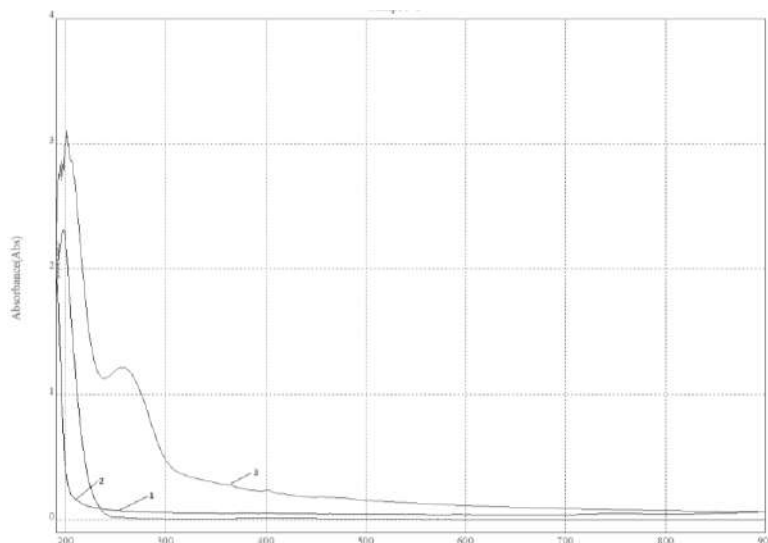


Рис. 1. Измерение оптической плотности растворов: хлорида самария (III) (1), ПМАГ (2), комплекса ПМАГ/ $\text{Sm}^{3+}$  (3)

Образование комплекса доказано методом ИК-спектроскопии (рис. 2).

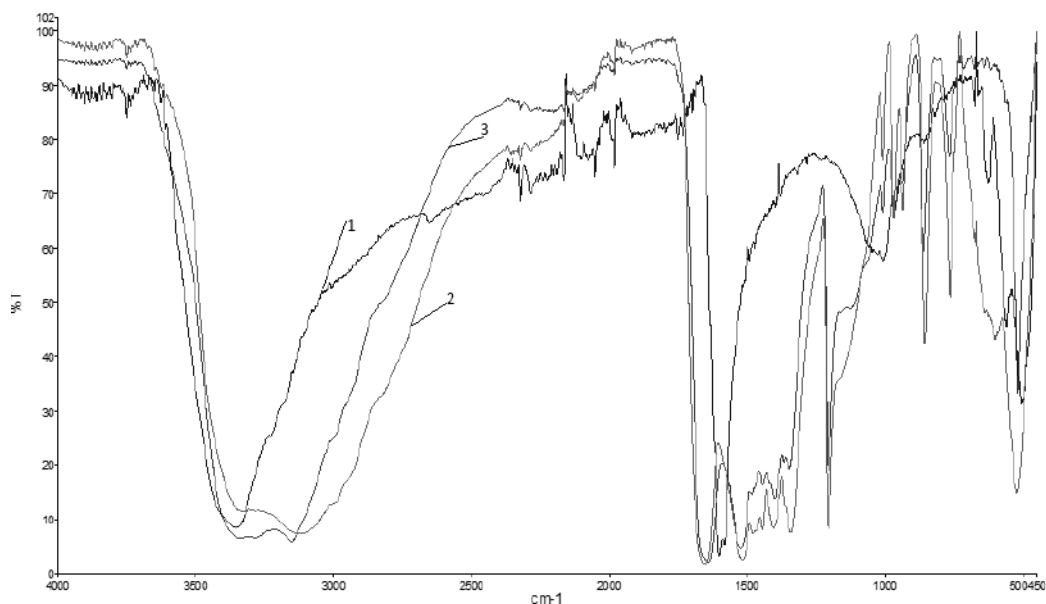


Рис. 2. ИК-спектры растворов: хлорида самария(III) (1), ПМАГ (2), комплекса ПМАГ/ $\text{Sm}^{3+}$  (3)

При сравнении ИК-спектров исходных реактивов и полученного нового соединения ПМАГ/ $\text{Sm}^{3+}$  наблюдается резкое отличие полос поглощений. Взаимодействие ионов самария (III) с гуанидиновым фрагментом подтверждается значительным расширением полос валентных колебаний NH-связей гуанидинового катиона в области  $3400$  и  $3100\text{ см}^{-1}$ . Как видно из рис. 2, на спектрах ПМАГ/ $\text{Sm}^{3+}$  по сравнению с ИК-спектром исходных растворов наблюдается усиление некоторых полос поглощения и образование новых пиков, что доказывает внедрение ионов самария ( $3+$ ) в структуру полимера происходит не механическим путем, а в результате координационного взаимодействия ионов в ходе полимеризации металлов с карбоксилат-ионом и атомом азота гуанидинового фрагмента ПМАГ.

Комплексы Sm с ПМАГ максимально образуются в интервале  $\text{pH} = 4,0\text{--}7,0$  с максимумом при  $\text{pH} = 5,8$ . Затем раствор комплекса устойчив в течение суток (рис. 3).

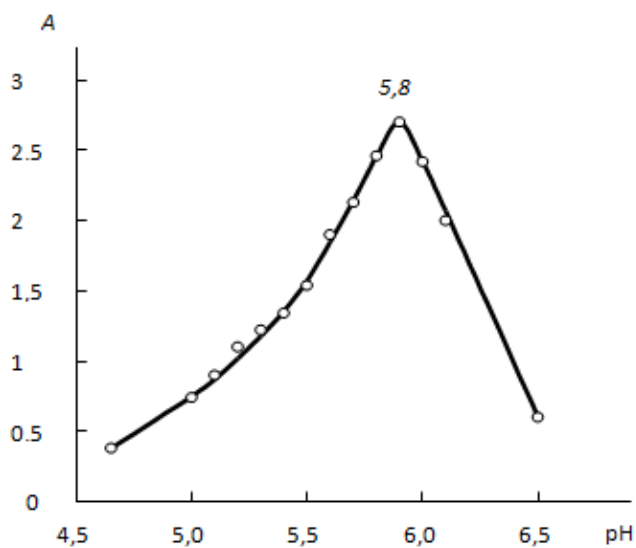


Рис. 3. Зависимость  $A$  раствора комплекса Sm с ПМАГ от  $\text{pH}$  среды

Состав комплекса ионов самария с ПМАГ установлен методом изомолярных серий и равен 1:1 (рис. 4).

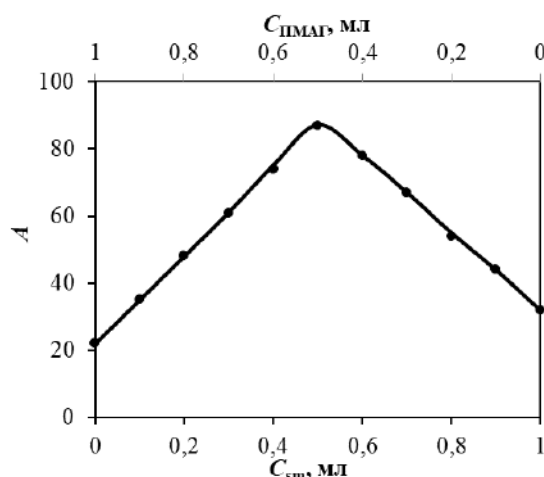


Рис. 4. Определение состава комплекса Sm с ПМАГ методом изомолярных серий

### Выводы

1. Синтезированы и изучены новые комплексные соединения ионов самария(III) с полиметакрилатом гуанидина.
2. ИК-спектроскопическим методом доказано наличие в полученных соединениях ионов самария.
3. Найдены оптимальные условия комплексообразования. Показано, что наиболее устойчивые соединения образуются при pH 5,8.
4. Методом изомолярных серий выявлен состав комплекса  $Sm:ПМАГ = 1:1$ .

Таким образом, комплексные соединения самария с различными лигандами, в частности с ПМАГ, могут быть использованы для получения лекарственных препаратов, люминофоров, мощных постоянных магнитов, в ядерной технике и т. д. Их дальнейшее изучение вызывает огромный интерес у ученых в области химии и физики.

### Библиография

1. Коренман Я.П., Суханов П.Т. Задачник по аналитической химии. Физико-химические методы анализа. Воронеж: ВГТА. 2004. 360 с.
2. Основы аналитической химии: в 2 кн. / под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 1999. 503 с.
3. Пентин Ю. А., Курамшина Г. М. Основы молекулярной спектроскопии. М.: Мир, 2008. 398 с.
4. Лебедева М.И. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Тамбов: Издательство ТГТУ. 2005. 160 с.
5. Иванова М.А., Белоглазкина М.В., Богомоллова И.В., Федоренко Е.В. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: учебное пособие. М.: РИОР, 2006. 291 с.
6. Лауэр Р.С., Полуэктов Н.С. Микрообъемный хроматографический метод определения индивидуальных РЗЭ в их смеси // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25, № 4. С. 391–396.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 2012. 448 с.

## **Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»**

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

### **1. Основные документы, необходимые для публикации**

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

### **2. Правила оформления статьи**

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

- подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение \*.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подписей подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

### **Образцы оформления литературы:**

*книга*

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

*статья из книги, сборника, журнала*

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

*диссертации и авторефераты диссертаций*

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

*При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.*

### **3. Порядок рецензирования**

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: [rio@kbsu.ru](mailto:rio@kbsu.ru), [izvestia\\_kbsu@mail.ru](mailto:izvestia_kbsu@mail.ru). E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Долбин Игорь Викторович**.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т. ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т. ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

### **Реквизиты КБГУ для платежей:**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: [bsk@kbsu.ru](mailto:bsk@kbsu.ru)

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)

Банк получателя:

ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 000000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т. ч. НДС).

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

**PROCEEDINGS OF THE  
KABARDINO-BALKARIAN  
STATE UNIVERSITY**

**ТОМ XII, № 3, 2022**

Редактор *Л.М. Хакулова*  
Компьютерная верстка *Н.И. Золотаревой*  
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 22.09.2022. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
13,95 усл.п.л. 10,0 уч.-изд.л.  
Дата выхода в свет 30.09.2022.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,  
Кабардино-Балкарский государственный университет.

Печать трафаретная. Бумага офсетная.  
Тираж 1000 экз. Заказ № 359

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,  
Кабардино-Балкарский государственный университет.  
Производственно-техническое управление. Полиграфический участок.