

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ X, № 4, 2020

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

Главный редактор **Б.С. КАРАМУРЗОВ**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **Х.Б. ХОКОНОВ**
Зам. главного редактора **А.А. ШЕБЗУХОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Зам. главного редактора **М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ**
Ответственный секретарь **И.В. ДОЛБИН**

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д.,
Махнев А.А., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортов В.Е., 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, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2020

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2020

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**
Executive sekretary **I.V. DOLBIN**

Editorial board

Berlin A.A., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D.,
Makhnev A.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., 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 , <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2020

© Kabardino-Balkarian State University, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Хоконов М.Х. Памяти академика В.Е. Фортова	5
---	---

ФИЗИКА

Бечелова А.Р., Тхабисимова М.М., Лафишева М.М., Абрегов М.Х. Разностная трактовка нелокальной задачи для уравнения теплопроводности	8
Абрегов М.Х., Бечелова А.Р., Кармоков М.М. Краевая задача для нагруженного уравнения теплопроводности	14

ХИМИЯ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Слонов А.Л., Шокумова М.У., Макоева М.В., Гринева Л.Г., Кодзокова М.Х. Микрокапсулированные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для 3D-печати	17
Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., Шокумова М.У., Тленкопачев М.Р., Мирзоева А.А. Полиэфирэфиркетонные композиты с аппретированными углеродными волокнами	25
Долбин И.В., Дубовицкая Л.Л., Крамаренко Г.В., Лапшин В.В., Магомедов Г.М. Зависимость степени усиления нанокompозитов от фазового состояния матричного полимера	33
Лесняк Л.И., Чепурненко А.С., Литвинов С.В., Языев Б.М. Изменение напряженно-деформированного состояния полимерного цилиндра при переменных физических и температурных нагрузках	37
Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б. Бромированные и хлорированные в ядро ароматические сополисульфоны	43
Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б. Гибкоцепные сополисульфоны	47
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	51

CONTENTS

Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Khokonov M.Kh. In memory of academician V.E. Fortov ..	5
--	---

PHYSICS

Bechelova A.R., Tkhabisimova M.M., Lafisheva M.M., Abregov M.Kh. Difference interpretation of the nonlocal problem for the heat equation	8
Abregov M.Kh., Bechelova A.R., Karmokov M.M. Boundary value problem for the loaded heat equation	14

CHEMISTRY

Beev A.A., Khashirova S.U., Beeva D.A., Slonov A.L., Shokumova M.U., Makoeva M.V., Grineva L.G., Kodzokova M.Kh. Microencapsulated aromatic polyetheretherketones and copolyetheretherketones for 3D-printing	17
Beev A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Musov I.V., Beeva D.A., Shokumova M.U., Tlenkopachev M.R., Mirzoeva A.A. Polyetheretherketone composites with appreted carbon fibers	25
Dolbin I.V., Dubovitskaya L.L., Kramarenko G.V., Lapshin V.V., Magomedov G.M. dependence of the reinforcement degree of nanocomposites on the phase state of matrix polymer	33
Lesnyak L.I., Chepurnenko A.S., Litvinov S.V., Yazyev B.M. Changing of stress-deformed state of a polymer cylinder under variable physical and temperature loads	37
Temiraev K.B., Khudoyan M.V., Mishenina I.V., Shustov G.B. Brominated and chlorinated to the core aromatic copolysulfons	43
Temiraev K.B., Khudoyan M.V., Mishenina I.V., Shustov G.B. Flexible-chain copolysulfones	47
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	51

ПАМЯТИ АКАДЕМИКА В.Е. ФОРТОВА

Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Хоконов М.Х.

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

IN MEMORY OF ACADEMICIAN V.E. FORTOV

Kunizhev B.I., Savintsev A.P., Khokonov M.Kh.

Kabardino-Balkarian State University



ФОРТОВ ВЛАДИМИР ЕВГЕНЬЕВИЧ
23.01.1946–29.11.2020

Академик-секретарь ОЭММПУ
Научный руководитель ОИВТ РАН
Заслуженный деятель науки Кабардино-Балкарской Республики
Член попечительского совета КБГУ
Научный руководитель совместной с ОИВТ РАН лаборатории КБГУ
«Физика экстремальных состояний»
Член редакционной коллегии научного журнала
«Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Соболезнование Института физики и математики КБГУ

Директору Объединенного института
высоких температур РАН,
академику РАН О.Ф. Петрову

Уважаемый Олег Федорович!

От имени коллектива Института физики и математики Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова (КБГУ) примите наши соболезнования по поводу безвременной и неожиданной кончины Владимира Евгеньевича Фортова. Это большая потеря для нас – физиков КБГУ. Мы тесно сотрудничали более 45 лет, с момента первой конференции по физике высоких плотностей энергии, проходившей в Приэльбрусье, у истоков которой стоял также близкий друг и коллега Владимира Евгеньевича, профессор КБГУ, ныне покойный А.И. Темроков. Во многом благодаря ему нам посчастливилось развить сотрудничество с Владимиром Евгеньевичем и Институтом высоких температур РАН.

Трудно себе представить, что мы не услышим больше блестящих комментариев и выступлений Владимира Евгеньевича на предстоящей юбилейной 35-й конференции в марте 2021 года. В начале 1990-х годов Владимир Евгеньевич два года подряд был председателем Государственной экзаменационной комиссии на специальности «Физика» в нашем университете. Мы никогда не забудем, как он внимательно слушал выступления наших студентов, на пропуская ни одного доклада! Нам будет очень не хватать его как учителя, друга и коллеги.

Передайте, пожалуйста, наши соболезнования семье Владимира Евгеньевича, его друзьям и коллегам.

Кунижев Б.И., д.ф.-м.н., профессор, директор Института физики и математики КБГУ

Савинцев А.П., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой физики наносистем КБГУ

Хоконов М.Х., д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой теоретической и экспериментальной физики КБГУ

Нальчик, КБГУ
30 ноября 2020 г.

Некролог Объединенного института высоких температур РАН

**На 75-м году ушел из жизни выдающийся ученый,
видный организатор науки, научный руководитель ОИВТРАН,
заведующий кафедрой МФТИ, академик Российской академии наук,
доктор физико-математических наук, профессор Фортов Владимир Евгеньевич**

Фортов Владимир Евгеньевич родился 23 января 1946 года в г. Ногинске. В 1968 году окончил Московский физико-технический институт. В 1971 году в МФТИ защитил диссертацию кандидата физико-математических наук. В 1977 году им защищена докторская диссертация, в 1982 году ему присвоено звание профессора. В 1987 году Фортов В.Е. избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1991 году – академиком АН СССР. С 1986 года Фортов В.Е. работает в Объединенном институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН). В 1993–1997 годах он возглавил Российский фонд фундаментальных исследований. В 1996–1997 годах Фортов В.Е. – заместитель Председателя Правительства РФ, председатель Государственного комитета РФ по науке, в 1997–1998 годах – Министр науки и технологий. В 2013–2017 годах Фортов В.Е. является президентом РАН, с 2007 по 2017 год был директором ОИВТ РАН. В 2002–2013 годах и с 2017 года Фортов В.Е. – академик-секретарь Отделения энергетики, машиностроения, механики и процессов управления РАН. В 1990–1996 годы заведовал кафедрой физики высоких плотностей энергии МФТИ, а с 1996 года Фортов В.Е. – заведующий кафедрой физики высокотемпературных процессов МФТИ.

В.Е. Фортов – ученый мирового уровня. Им разработаны динамические методы генерации состояний вещества с экстремально высокими параметрами. Он создал широкий спектр генераторов ударных волн: пневматические и электродинамические ускорители, мощные лазер, электронные и ионные пучки, с помощью которых проведены пионерские исследования в области динамической физики экстремальных давлений и температур, неидеальной плазмы. Им развита общая теория построения широкодиапазонных уравнений состояния вещества; разработаны новые методы преобразования химической энергии в энергию электромагнитного излучения и электрическую энергию; исследованы процессы, происходящие при импульсном воздействии на материалы мощных потоков направленной энергии. В последние годы В.Е. Фортов уделял большое внимание проблемным вопросам развития энергетики, воздействия сверхкоротких мощных лазерных импульсов на вещество. Под его руководством на Международной космической станции вот уже 20 лет проводится ценнейший для фундаментальной науки эксперимент «Плазменный кристалл».

Научные труды В.Е. Фортова известны у нас в стране и за рубежом. Он автор более 30 монографий и более 900 оригинальных и обзорных научных статей. Деятельность научной школы В.Е. Фортова была многократно поддержана грантами президента Российской Федерации. Под его научным руководством защищено более 10 докторских и более 30 кандидатских диссертаций.

Его весомый вклад в науку отмечен высокими наградами СССР и Российской Федерации. В.Е. Фортов – лауреат Государственной премии СССР и Государственной премии РФ в области науки и техники, четырех премий Правительства РФ в области образования, Государственной премии РФ им. маршала Советского союза Г.К. Жукова. Он полный кавалер ордена «За заслуги перед Отечеством». Был награжден орденами Трудового Красного Знамени, Почета, Дружбы, Александра Невского. Он был отмечен государственными наградами иностранных государств.

В.Е. Фортов был награжден международными научными премиями им. А.П. Карпинского, П. Бриджмена, М. Планка, Х. Альфвена, Дж. Дюваля, Гласа. Он лауреат международной энергетической премии «Глобальная энергия» и общенациональной неправительственной Демидовской премии. Был отмечен премией РАН им. А.Г. Столетова. Фортов В.Е. был награжден золотыми медалями имени С.П. Королева, М.В. Келдыша, Г.Н. Бабакина, В.Г. Шухова, И.В. Курчатова, а также Международной золотой медалью им. А. Эйнштейна ЮНЕСКО и многими другими наградами.

Высочайший профессионализм, широта кругозора, полна самоотдача в работе, требовательность и доброжелательность, личное мужество – эти и другие профессиональные и человеческие качества привлекали к Владимиру Евгеньевичу учеников, соратников и друзей. Жизнь Владимира Евгеньевича является примером вдохновенного служения науке. Его столь неожиданный и ранний уход из жизни стал тяжелой утратой для российской и мировой науки, для всех исследователей страны, кому посчастливилось знать его лично. Память о Владимире Евгеньевиче Фортове навсегда сохранится в сердцах сотрудников Института.

ФИЗИКА

УДК 517.95

РАЗНОСТНАЯ ТРАКТОВКА НЕЛОКАЛЬНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

*Бечелова А.Р., Тхабисимова М.М., Лафишева М.М., Абрегов М.Х.

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

*bechelova1956@mail.ru

Работа посвящена разработке численного метода решения одной нелокальной краевой задачи для уравнения теплопроводности с дробной производной по времени в граничных условиях. Для исходной дифференциальной задачи построена конечная разностная схема, получена оценка ее решения в равномерной метрике и доказана ее сходимость.

Ключевые слова: уравнение теплопроводности, нелокальная задача, принцип максимума, дискретный аналог, однозначная разрешимость, единственность, сходимость.

DIFFERENCE INTERPRETATION OF THE NONLOCAL PROBLEM FOR THE HEAT EQUATION

Bechelova A.R., Tkhabisimova M.M., Lafisheva M.M., Abregov M.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The paper is devoted to the development of a numerical method for solving a non-local boundary value problem for the heat equation with a fractional time derivative under boundary conditions. For the initial differential problem, a finite difference scheme is constructed, an estimate of its solution in a uniform metric is obtained, and its convergence is proved.

Keywords: heat equation, non-local problem, maximum principle, discrete analog, unique solvability, uniqueness, convergence.

Одним из классов качественно новых задач математической физики являются задачи для уравнения теплопроводности с дробной по времени производной в граничных условиях, задачи для уравнения параболического типа с переменными коэффициентами, когда показатель α дробной производной в граничных условиях произволен, $0 < \alpha < 1$.

Задачи с нелокальными краевыми условиями возникают при изучении различных физических процессов. В теории теплопроводности хорошо известна нелокальная задача, описывающая процесс распространения тепла в тонком нагретом стержне при заданном общем изменении количества тепла. Изучены также задачи, когда на одном конце стержня поддерживается нулевая температура, и потоки тепла на концах стержня разные.

Нелокальная задача, которая описывает процесс распространения тепла на тонком нагретом стержне при заданном общем изменении количества тепла, хорошо известна в теории теплопроводности.

Интерес к нелокальным задачам для уравнений в частных производных вызван как потребностью обобщения классических задач, так и их прикладным значением. Устойчивость и сходимость разностных схем для уравнения теплопроводности с нелокальными граничными условиями были изучены в работах [1–3], где был предложен алгоритм нахождения численного решения, основанный на модификации метода прогонки.

При решении нелокальных задач получаются алгебраические системы, не являющиеся трехдиагональными [4], поэтому для решения нелинейной краевой задачи предлагается метод последовательных приближений, сводящий решение нелинейной задачи к решению последовательно линейных задач.

В области $Q_T \equiv \{(x, t): 0 < x < l, 0 < t < T\}$ рассмотрим задачу для уравнения параболического типа с переменными коэффициентами, когда показатель α дробной производной в граничных условиях произволен; $0 < \alpha < 1$:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x, t) \frac{\partial u}{\partial x} \right] + f(x, t) \quad (1)$$

$$\begin{cases} ku_x(0, t) = \beta_1(t)u - \mu_1(t), \\ -ku_x(l, t) = D_{0t}^\alpha u - \mu_2(t), \end{cases} \quad (2)$$

$$u(x, 0) = u_0(x), \quad (3)$$

где

$$k(x, t) \geq c_1 > 0, \quad \beta_1(t) \geq 0,$$

$$D_{0t}^\alpha u = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^t \frac{u(\tau) d\tau}{(t-\tau)^\alpha} - \text{оператор дробного дифференцирования порядка } \alpha, \quad 0 < \alpha < 1.$$

В предположении существования регулярного в области Q_T решения задачи (1)–(3) получена априорная оценка [5]:

$$\|u\|_0^2 + \nu_1 \|u_x\|_{2, Q_t}^2 \leq M(t) \left(\|f\|_{2, Q_t}^2 + \int_0^t (\mu_1^2(\tau) + \mu_2^2(\tau)) d\tau + \|u_0(x)\|_0^2 \right). \quad (4)$$

Из оценки (4) следует единственность решения задачи (1)–(3).

Для оценок в равномерной метрике воспользуемся принципом максимума. Приведем формулировки соответствующих теорем из [6].

Пусть ω – конечное множество узлов (сетка) в некоторой ограниченной области n -мерного евклидова пространства. Рассмотрим на сетке ω уравнение:

$$A(P)y(P) = \sum_{Q \in III'(P)} B(P, Q)y(Q) + F(P), \quad P \in \omega. \quad (5)$$

Пусть выполнены условия:

$$A(P) > 0, \quad P \in \omega, \quad B(P, Q) > 0, \quad P, Q \in \omega, \quad D(P) = A(P) - \sum_{Q \in III'(P)} B(P, Q) \geq 0, \quad P \in \omega. \quad (6)$$

Теорема 1 (принцип максимума). Пусть $y(P) \equiv \text{const}$ – сеточная функция, определенная на ω , и пусть выполнены условия

$$\begin{aligned} A(P) > 0, \quad P \in \omega, \quad B(P, Q) > 0, \quad P, Q \in \omega, \\ D(P) = A(P) - \sum_{Q \in III'(P)} B(P, Q) \geq 0, \quad P \in \omega. \end{aligned} \quad (7)$$

Тогда, если $L[y] \leq 0$ ($L[y] \geq 0$) для всех $P \in \omega$, то $y(P) \leq 0$, ($y(P) \geq 0$).

Теорема 2. Пусть коэффициенты уравнения:

$$A(P)y(P) = \sum_{Q \in III'(P)} B(P, Q)y(Q) + F(P), \quad P \in \omega, \quad (8)$$

где $A(P) > 0$, $B(P, Q)$, $F(P)$ – сеточные функции, определенные для всех $P, Q \in \omega$;

$\mathcal{I}'(P)$ – множество сетки, не содержащее сам узел P ; ω – конечное множество узлов (сетка) в некоторой ограниченной области n -мерного евклидова пространства, удовлетворяют условиям:

$$A(P) > 0, \quad B(P, Q) \geq 0, \quad D(P) > 0, \quad P \in \omega^*,$$

$$A(P) > 0, \quad B(P, Q) > 0, \quad D(P) = F(P) = 0, \quad P \in \bar{\omega}^0.$$

Тогда для решения задачи (5) справедлива оценка:

$$\|y\|_C \leq \left\| \frac{F(P)}{D(P)} \right\|_{C^*}.$$

Теорема 3. Если выполнены условия:

$$\begin{cases} D'(P_{n+1}) > 0, \quad P_{n+1} \in \omega, \\ A(P_{n+1}) > 0, \quad B(P_{n+1}, Q) \geq 0, \quad Q \in \mathcal{I}''_n, \quad Q \in \mathcal{I}'_{n+1}, \\ \sum_{Q \in \mathcal{I}''_n} B(P_{n+1}, Q) > 0, \\ \frac{1}{D'(P_{n+1})} \sum_{Q \in \mathcal{I}''_n} B(P_{n+1}, Q) \leq 1 + c_1 \tau, \quad c_1 = const > 0, \end{cases} \quad (9)$$

где c_1 не зависит от τ и h :

$$\left\| \frac{F(P_{n+1})}{\tau D'(P_{n+1})} \right\|_{C_h} \leq \left\| \tilde{F}(P_{n+1}) \right\|_{C_h}, \quad (10)$$

$$\|f(P_{n+1})\|_{C_h} = \max_{x \in \omega_h} |f(x, t_{n+1})| = \max_{x \in \omega_h} |f_{n+1}|, \quad f_k = f(x, t_k),$$

то для решения задачи, записав уравнение $L[y] = F$ в виде:

$$A(P_{n+1})y(P_{n+1}) = \sum_{Q \in \mathcal{I}'(P)} B(P_{n+1}, Q)y(Q) + \Phi(P_{n+1}), \quad (11)$$

где $P_{n+1} = P(x, t_{n+1})$, $P_{n+1} = P(x, t_{n+1})$, $\Phi(P_{n+1}) = \sum_{Q \in \mathcal{I}'(P)} B(P_{n+1}, Q)y(Q) + F(P_{n+1})$,

справедлива оценка:

$$\|y_{n+1}\|_{C_h} \leq e^{c_1 t_n} \left(\|y_0\|_{C_h} + \sum_{k=1}^{n+1} \tau \left\| \tilde{F}_k \right\|_{C_h} \right). \quad (12)$$

В [7] получен дискретный аналог нелокальной задачи для уравнения теплопроводности с дробной производной в граничных условиях для чисто явной схемы ($\sigma=1$).

$$y_t = \hat{\lambda} y + \varphi,$$

$$\begin{cases} a_1 y_{\bar{x},1} = \beta_1 y_0 - \mu_1(t), \quad x = 0, \\ -a_N y_{\bar{x},N} = \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \sum_{s=1}^{j+1} (t_{j-s+2}^{1-\alpha} - t_{j-s+1}^{1-\alpha}) y_{i,s} - \mu_2(t), \quad x = l. \end{cases} \quad (13)$$

$$y(x, 0) = 0.$$

Схему (13) приведем к каноническому виду:

$$\left(\frac{1}{\tau} + \frac{a_{i+1}}{h^2} + \frac{a_i}{h^2} \right) \hat{y}_i = \frac{a_{i+1}}{h^2} \hat{y}_{i+1} + \frac{a_i}{h^2} \hat{y}_{i-1} + \frac{1}{\tau} y_i + \varphi_i, \quad i=1,2,\dots,N-1;$$

$$\left(\frac{a_1}{h} + \beta_1 \right) \hat{y}_0 = \frac{a_1}{h} \hat{y}_i + \mu_1, \quad i = 0; \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{a_N}{h} + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{1}{\tau^\alpha} \right) \hat{y}_N = \frac{a_N}{h} \hat{y}_{N-1} + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{2-2^{1-\alpha}}{\tau^\alpha} y_N + \\ & + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{t_2^{1-\alpha} - t_1^{1-\alpha}}{\tau} y_N - \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \sum_{s=1}^{j-1} (t_{j-s+2}^{1-\alpha} - t_{j-s+1}^{1-\alpha}) y_{i,s} + \mu_2, \quad i = N, \quad \overset{\vee}{y} = y^{j-1}. \end{aligned}$$

Наряду с задачей (14) рассмотрим вспомогательную задачу, которая отличается от (14) только правой частью при $i = N$:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\tau} + \frac{a_{i+1}}{h^2} + \frac{a_i}{h^2} \right) \hat{y}_i &= \frac{a_{i+1}}{h^2} \hat{y}_{i+1} + \frac{a_i}{h^2} \hat{y}_{i-1} + \frac{1}{\tau} y_i + \varphi_i, \quad i=1,2,\dots,N-1; \\ \left(\frac{a_1}{h} + \beta_1 \right) \hat{y}_0 &= \frac{a_1}{h} \hat{y}_1 + \mu_1, \quad i=0; \end{aligned} \quad (15)$$

$$\left(\frac{a_N}{h} + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{1}{\tau^\alpha} \right) \hat{y}_N = \frac{a_N}{h} \hat{y}_{N-1} + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{2-2^{1-\alpha}}{\tau^\alpha} y_N + \tilde{\mu}_2, \quad i = N.$$

Так как $D(P(x_i, t_{j+1})) = 0$ [8], то для получения оценок решения задачи (9) воспользуемся теоремой 3:

$$\begin{aligned} D'(P(x_i, t_{j+1})) &= A(P_{(j+1)}) - \sum_{Q \in \mathcal{M}'_{j+1}} B(P_{(j+1)}, Q) = \frac{1}{\tau} > 0; \\ D(P(x_0, t_{j+1})) &= \beta_1 \geq \beta_* > 0, \quad \frac{1}{D'} \sum_{Q \in \mathcal{M}'_j} B(P, Q) = 1; \\ D(P(x_N, t_{j+1})) &= \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{2^{1-\alpha} - 1}{\tau^\alpha} > 0; \\ \left\| \frac{F}{\tau D'} \right\|_C &= \|\varphi\|_C, \end{aligned} \quad (16)$$

т.е. выполнены все условия теоремы 3.

Представим теперь решение задачи (14) в виде суммы $y = \overset{\circ}{y} + y^*$,

где $\overset{\circ}{y}$ – решение задачи при $\mu_1 = \tilde{\mu}_2 = 0$; y^* – решение задачи при $\varphi = 0$.

На основании теоремы 2 получим:

$$\max_{0 < k \leq j+1} \|y^*(t_k)\|_{C_h} \leq \max_{0 < k \leq j+1} \left(\frac{1}{\beta_*} |\mu_1(t_k)| + \frac{\Gamma(2-\alpha)\tau^\alpha}{2^{1-\alpha} - 1} |\tilde{\mu}_2(t_k)| \right). \quad (17)$$

Воспользуемся для оценки $\overset{\circ}{y}$ теоремой 3, и с учётом (14) получим:

$$\left\| \overset{\circ}{y}^{j+1} \right\|_{C_h} \leq \sum_{k=0}^j \tau \|\varphi^k\|_{C_h}; \quad (18)$$

$$\|y^{j+1}\|_{C_h} \leq \max_{0 < k \leq j+1} \left(\frac{1}{\beta_*} |\mu_1(t_k)| + \frac{\Gamma(2-\alpha)\tau^\alpha}{2^{1-\alpha} - 1} |\tilde{\mu}_2(t_k)| \right) + \sum_{k=0}^j \tau \|\varphi^k\|_{C_h}. \quad (19)$$

Теперь оценим выражение, стоящее в правой части граничного условия при $i = N$ задачи (14).

$$\begin{aligned} & \left| \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \left[\frac{t_2^{1-\alpha} - t_1^{1-\alpha}}{\tau} y_N - \sum_{s=1}^{j-1} (t_{j-s+2}^{1-\alpha} - t_{j-s+1}^{1-\alpha}) y_{i,s} \right] \right| \leq \\ & \leq \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{(j^{1-\alpha} - (j+1)^{1-\alpha} + 2^{1-\alpha} - 1)}{\tau^\alpha} \max_{0 < k \leq j} \|y^k\|_{C_h}. \end{aligned} \quad (20)$$

С учётом (20) из оценки (19) получим:

$$\begin{aligned} \|y^{j+1}\|_{C_h} &\leq \frac{2^{1-\alpha} - 1}{(j+1)^{1-\alpha} - j^{1-\alpha}} \max_{0 < k \leq j+1} \left(\frac{1}{\beta_*} |\mu_1(t_k)| + \right. \\ &\left. \frac{\Gamma(2-\alpha)\tau^\alpha}{2^{1-\alpha} - 1} |\mu_2(t_k)| \right) + \frac{2^{1-\alpha} - 1}{(j+1)^{1-\alpha} - j^{1-\alpha}} \sum_{k=0}^j \tau \|\varphi^k\|_{C_h}. \end{aligned} \quad (21)$$

Для доказательства сходимости схемы обозначим погрешность через $z = y - u$.

Тогда задача для погрешности в канонической форме примет вид:

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{\tau} + \frac{a_{i+1}}{h^2} + \frac{a_i}{h^2} \right) \hat{z}_i &= \frac{a_{i+1}}{h^2} \hat{z}_{i+1} + \frac{a_i}{h^2} \hat{z}_{i-1} + \frac{1}{\tau} z_i + \psi_i, \quad i=1,2,\dots,N-1; \\ \left(\frac{a_1}{h} + \beta_1 \right) \hat{z}_0 &= \frac{a_1}{h} \hat{z}_1 + \nu_1, \quad i=0; \\ \left(\frac{a_N}{h} + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{1}{\tau^\alpha} \right) \hat{z}_N &= \frac{a_N}{h} \hat{z}_{N-1} + \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{2-2^{1-\alpha}}{\tau^\alpha} z_N + \\ &+ \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \frac{t_2^{1-\alpha} - t_1^{1-\alpha}}{\tau} z_N - \frac{1}{\Gamma(2-\alpha)} \sum_{s=1}^{j-1} (t_{j-s+2}^{1-\alpha} - t_{j-s+1}^{1-\alpha}) z_{i,s} + \nu_2, \end{aligned} \quad (22)$$

где погрешность аппроксимации $\psi_1 = \nu_1 = \nu_2 = O(\tau + h)$.

Применим теперь оценку (22) к задаче для погрешности z (22):

$$\|z^{j+1}\|_{C_h} \leq \frac{2^{1-\alpha} - 1}{(j+1)^{1-\alpha} - j^{1-\alpha}} \left[\max_{0 < k \leq j+1} \left(\frac{1}{\beta_*} |\nu_1(t_k)| + \frac{\Gamma(2-\alpha)\tau^\alpha}{2^{1-\alpha} - 1} |\nu_2(t_k)| \right) + \sum_{k=0}^j \tau \|\psi^k\|_{C_h} \right]. \quad (23)$$

Так как

$$\begin{aligned} \frac{2^{1-\alpha} - 1}{(j+1)^{1-\alpha} - j^{1-\alpha}} &= \frac{(2^{1-\alpha} - 1)\tau^\alpha \cdot \tau^{1-\alpha}}{t_{j+1}^{1-\alpha} - t_j^{1-\alpha}} = \frac{(2^{1-\alpha} - 1) \cdot \tau}{(1-\alpha)\theta^{-\alpha} \cdot \tau} = \frac{(2^{1-\alpha} - 1) \cdot \theta^\alpha}{1-\alpha} \leq \frac{2^{1-\alpha} - 1}{1-\alpha} T^\alpha, \\ &t_j < \theta < t_{j+1}, \end{aligned}$$

то из оценки (23) следует, что

$$\|z^{j+1}\|_{C_h} = O(\tau^{1-\alpha} + h),$$

$$\|z\|_{C_h} = \max_{0 \leq h \leq N} |z_i|.$$

Заключение

Таким образом, для уравнения теплопроводности изучен класс нелокальных задач с дробной производной по времени в граничных условиях; построен дискретный аналог нелокальной задачи; получена оценка в равномерной метрике, откуда следует сходимость решения разностной задачи к решению дифференциальной задачи в равномерной метрике со скоростью $O(\tau^{1-\alpha} + h)$.

Библиография

1. Ионкин Н.И., Морозова В.А. Об устойчивости разностных схем для уравнения теплопроводности с нелокальными граничными условиями: препринт. М.: Диалог-МГУ, 2000. 18 с.
2. Ионкин Н.И., Морозова В.А. Двумерное уравнение теплопроводности с нелокальными краевыми условиями // Дифференциальные уравнения. 2000. Т. 36, № 7. С. 894–898.

3. Ионкин Н.И., Морозова В.А. Устойчивость разностных схем с нелокальными граничными условиями // Вестник МГУ. 2000. Сер. 15: Вычислительная математика и кибернетика. № 3. С. 19–23.
4. Чудновский А.Ф. Теплофизика почв. М.: Наука, 1976. 353 с.
5. Бечелова А.Р. Нелокальная задача для уравнения теплопроводности с дробной производной в граничных условиях // Нелокальные краевые задачи и родственные проблемы математической биологии, информатики и физики: тез. II Межд. конф. Нальчик: КБГУ, 2001. С. 55–56.
6. Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 415 с.
7. Bechelova A.R. On the convergence of difference schemes for the diffusion equation of fractional order // Ukrainian mathematical journal. 1998. V. 50, N 7. P. 1131–1134.
8. Бечелова А.Р. Линейные краевые задачи для нелокальных обыкновенных дифференциальных уравнений второго порядка и уравнений параболического типа с дробными производными в младших членах: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик, 1998. 88 с.

КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ НАГРУЖЕННОГО УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

*Абрегов М.Х., Бечелова А.Р., Кармоков М.М.

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

*abregov1956@mail.ru

В работе рассматривается начально-краевая задача для нагруженного уравнения теплопроводности; доказана однозначная разрешимость задачи; получено представление ее решения через решения двух классических начально-краевых задач для уравнения теплопроводности.

Ключевые слова: уравнение теплопроводности, квазилинейная нагрузка, боковой теплообмен, однозначная разрешимость.

BOUNDARY VALUE PROBLEM FOR THE LOADED HEAT EQUATION

Abregov M.Kh., Bechelova A.R., Karmokov M.M.

Kabardino-Balkarian State University

In this paper we consider the initial-boundary value problem for the loaded heat equation. The unique solvability of the problem is proved, and the representation of its solution is obtained through the solutions of two classical initial-boundary value problems for the heat equation.

Keywords: heat equation, quasi-linear load, lateral heat transfer, unique solvability.

Как известно, процесс распределения температуры в однородном стержне с боковым теплообменом в отсутствие других внешних источников тепла описывается уравнением:

$$u_t = a^2 u_{xx} - \alpha u,$$

где $u(x, t)$ – температура стержня в точке x в момент времени t ; a^2 – коэффициент температуропроводности; α – коэффициент теплообмена с окружающей средой. В случае, когда функция α зависит от температуры u , уравнение называется квазилинейным. В данной работе будет изучаться случай линейной зависимости α от хода температуры в фиксированной точке стержня, а именно в виде $\alpha(t) = g(t)u(\xi, t)$, где $g(t)$ – известная функция. При этом слагаемое $\alpha u = g(t)u(\xi, t)u(x, t)$ будем называть квазилинейной нагрузкой, а само уравнение – нагруженным уравнением теплопроводности.

В области $D = \{(x, t) : 0 < x < l, 0 < t \leq T\}$ рассмотрим задачу:

$$u_t = a^2 u_{xx} - g(t)u(\xi, t)u, \quad 0 < x < l, \quad 0 < t \leq T; \quad (1)$$

$$u(0, t) = 0, \quad 0 \leq t \leq T; \quad (2)$$

$$u(l, t) = 0, \quad 0 \leq t \leq T; \quad (3)$$

$$u(x, 0) = \varphi(x), \quad 0 \leq x \leq l, \quad (4)$$

где ξ – фиксированная точка интервала $(0, l)$.

Его можно рассматривать как уравнение переноса тепла в однородном стержне с коэффициентом теплопроводности a^2 при наличии теплообмена с внешней средой [1], когда коэффициент теплообмена $h(t)$ пропорционален температуре стержня в фиксированной точке ξ из интервала $(0, l)$ и имеет вид:

$$h(t) = g(t) u(\xi, t). \quad (5)$$

Относительно коэффициента пропорциональности $g(t)$ в (5) предполагаем, что $g(t) \neq 0$ для всех $t \in [0, T]$ и $g(t) \in C^1[0, T]$.

Будем исследовать задачу (1)–(4) на однозначную разрешимость в классе функций $V = \{v: v \in C(\bar{D}) \cap C^{2,1}(D)\}$ при условии $\varphi(x) \in C[0, l]$, $\varphi(0) = \varphi(l) = 0$.

Пусть решение задачи (1)–(4) существует. Введем обозначение $\mu(t) = u(\xi, t)$ и сведем решение задачи (1)–(4) к решению системы:

$$u_t = a^2 u_{xx} - g(t) \mu(t) u, \quad 0 < x < l, \quad 0 < t \leq T; \quad (6)$$

$$u(0, t) = 0, \quad 0 \leq t \leq T; \quad (7)$$

$$u(l, t) = 0, \quad 0 \leq t \leq T; \quad (8)$$

$$u(x, 0) = \varphi(x), \quad 0 \leq x \leq l; \quad (9)$$

$$u(\xi, t) = \mu(t), \quad 0 \leq t \leq T \quad (10)$$

относительно неизвестных $u(x, t)$ и $\mu(t)$.

Известно, что задача (6)–(7) при заданных условиях однозначно разрешима. Непосредственной подстановкой устанавливаем, что её решение представимо в виде:

$$u(x, t) = e^{-\int_0^t g(s) \mu(s) ds} v(x, t), \quad (11)$$

где $v(x, t)$ – единственное решение задачи

$$v_t = a^2 v_{xx}, \quad v(0, t) = 0, \quad v(l, t) = 0, \quad v(x, 0) = \varphi(x)$$

в классе функций V .

Используя (11), систему (6)–(10) редуцируем к эквивалентной системе:

$$\begin{cases} u(x, t) = e^{-\int_0^t g(s) \mu(s) ds} v(x, t), \\ u(\xi, t) = \mu(t). \end{cases} \quad (12)$$

Подставив в первое уравнение системы (12) $x = \xi$ и воспользовавшись вторым уравнением, получаем уравнение относительно $\mu(t)$:

$$\mu(t) = e^{-\int_0^t g(s) \mu(s) ds} v(\xi, t).$$

Умножив обе части этого уравнения на $g(t)$, перепишем его в виде:

$$g(t) \mu(t) e^{\int_0^t g(s) \mu(s) ds} = g(t) v(\xi, t). \quad (13)$$

Введем функцию $z(t)$ по формуле:

$$z(t) = e^{\int_0^t g(s) \mu(s) ds} \quad (14)$$

и заметим, что $z(t)$ – решение задачи Коши:

$$z'(t) = v(\xi, t), \quad z(0) = 1,$$

которое имеет единственное решение:

$$z(t) = 1 + \int_0^t g(s)v(\xi, s) ds. \quad (15)$$

Из (14) и (15) получаем:

$$e^{\int_0^t g(s)\mu(s) ds} = 1 + \int_0^t g(s)v(\xi, s) ds.$$

Логарифмируя последнее равенство, приходим к интегральному уравнению Вольтерра первого рода [2] относительно функции $\mu(t)$:

$$\int_0^t g(s)\mu(s) ds = \ln \left(1 + \int_0^t g(s)v(\xi, s) ds \right) \quad (16)$$

с ядром $K(t, s) = g(s)$ и правой частью $f(t) = \ln \left(1 + \int_0^t g(s)v(\xi, s) ds \right)$.

Поскольку $f(0) = 0$, и существуют непрерывные производные $K_t(t, s) = 0$, $f'(t) = \frac{g(t)v(\xi, t)}{1 + \int_0^t v(\xi, s) ds}$, и кроме того, $K(t, t) = g(t) \neq 0$ всюду на $[0, T]$, то уравнение (16) эквива-

лентно интегральному уравнению Вольтерра второго рода [2] и, следовательно, имеет единственное непрерывное решение.

Дифференцируя обе части (16), находим функцию $\mu(t)$:

$$\mu(t) = \frac{v(\xi, t)}{1 + \int_0^t g(s)v(\xi, s) ds}. \quad (17)$$

Из свойств функции $v(x, t)$ и представления (17) следует, что $\mu(t)$ дифференцируема на $[0, T]$.

Таким образом, задача (1)–(4) эквивалентно свелась к решению задачи (6)–(9), где функция $\mu(t)$ имеет вид (17). Из однозначной разрешимости задачи (6)–(9) следует однозначная разрешимость задачи (1)–(4) в классе функций V , и её решение представляется через функцию $v(x, t)$ в виде:

$$u(x, t) = \frac{v(x, t)}{1 + \int_0^t g(s)v(\xi, s) ds}.$$

Библиография

1. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 2004. 800 с.
2. Краснов М.Л., Киселев А.Н., Макаренко Г.И. Интегральные уравнения. М.: Наука, 2016. 162 с.

ХИМИЯ

УДК 533.1:536.75

МИКРОКАПСУЛИРОВАННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНЫ И СОПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНЫ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., *Беева Д.А., Слонов А.Л.,
Шокумова М.У., Макоева М.В., Гринева Л.Г., Кодзокова М.Х.

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

*d.beeva@mail.ru

В работе приведены результаты проведенных исследований по выяснению возможности получения методом микрокапсулирования порошкообразных полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов сферической формы, рекомендуемых для применения в 3D-печати; определено влияние температурно-временных и концентрационных параметров реакционной среды на размеры микрокапсулированных частиц полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов.

Ключевые слова: желатин, пектин, хлороформ, полиэфирэфиркетон, сополиэфирэфиркетон, насыпная плотность, микрокапсулирование.

MICROENCAPSULATED AROMATIC POLYETHERETHERKETONES AND COPOLYETHERETHERKETONES FOR 3D PRINTING

Beev A. A., Khashirova S.Yu., Beeva D.A., Slonov A.L., Shokumova M.U.
Makoeva M.V., Grineva L.G., Kodzokova M.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The presented work presents the results of the studies carried out to elucidate the possibility of obtaining by the microencapsulation method of powdered polyetheretherketones and spherical copolyetheretherketones recommended for use in 3D-printing. The influence of temperature-time and concentration parameters, the reaction medium on the size of microencapsulated particles of polyetheretherketones and copolyetheretherketones was determined.

Keywords: gelatin, pectin, chloroform, polyetheretherketone, copolyetheretherketone, bulk density, microencapsulation.

Введение

В настоящий момент разработано большое разнообразие материалов для 3D-технологий [1], среди которых достойное место занимают полимерные соединения. Специфические особенности аддитивного производства требуют, чтобы полимеры находились в порошкообразном состоянии со строго определенными формами и размерами частиц. Кроме этого, к изделиям специального назначения из таких материалов предъявляются повышенные требования по уровню важных эксплуатационных характеристик.

Поэтому создание новых полимерных субстратов и композиционных материалов на их основе, пригодных для использования в экстремальных условиях эксплуатации для аддитивных технологий, остается актуальной проблемой. Кроме повышенных физико-механических и теплофизических показателей, способности к переработке как можно более экономичными и простыми методами, такие материалы должны обладать определенным диапазоном молекулярно-массовых характеристик, формами и размерами частиц.

В представленной работе приведены результаты проведенных работ по выяснению возможности синтеза способом микрокапсулирования порошкообразных полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов круглой формы, рекомендуемых для использования в 3D-печати.

Микрокапсулирование – процесс заключения в какую-нибудь оболочку микроскопических частиц жидких, газообразных или твердых субстанций. Самое широкое применение микрокапсулирование имеет в медицине при создании медикаментов пролонгированного действия, а также в пищевой промышленности при производстве разнообразных драже, покрытых глазурью. Процессы микрокапсулирования высокомолекулярных соединений в литературе освещены очень слабо, причем известные скудные сведения имеют общий, описательный характер без конкретной привязки к конкретным соединениям и методам их получения [2].

Размеры капсулированных частиц могут варьироваться в широких пределах – от 1 мкм до 6500 мкм (6,5 мм). Микрокапсулы, успешно применяемые в медицине, как правило, имеют размеры частиц 100–500 мкм. Разработанные к настоящему времени технологии позволяют получать частицы, покрытые другими веществами с размерами менее 1 микрона. Такие маленькие частицы с оболочками чаще всего носят название нанокапсул, а технология их производства называется нанокапсулированием.

Известные способы проведения микрокапсулирования подразделяются на три группы: химические, физические и физико-химические [3–13].

Общим для физико-химических методов осуществления микрокапсулирования является использование метода коацервации.

В основе процесса коацервации полимерных соединений лежит образование двухфазного состояния системы, сопровождающееся их расслоением. В этом случае одна фаза представляет собой раствор полимерных молекул в растворителе, другая фаза является раствором растворителя в высокомолекулярном соединении. При проведении процесса раствор, содержащий большее количество полимера, выделяется в виде маленьких капсул коацервата. Дальнейшее удаление растворителя приводит к выпадению в осадок капсул коацерватов. Затем оболочки капсул каким-то способом (испарением растворителя, охлаждением, образованием трехмерных структур и т.д.) переводят в более твердое состояние, что увеличивает механическую прочность формируемых микрокапсул.

По патентам [14–17] получают ароматические полиэфиркетоны на основе дифенилолпропана, фенолфталеина и ряда других дифенолов. Синтезированные полиэфирэфиркетоны имеют форму хлопьев, волокон или частиц неопределенной формы с большими размерами (от 200 мкм до 1–2 мм). Это делает их непригодными к использованию в 3D-печати.

В патенте [18] описывается способ получения мелкозернистого порошка полиариленэфиркетона. Частицы полиариленэфиркетона с удельной поверхностью $50 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним диаметром зерен 500 мкм размалывают с применением криогенной штифтовой мельницы. Предлагаемый способ получения мелкозернистого порошка полиэфира имеет низкую воспроизводимость результатов, широкий разброс размеров частиц.

В патенте [19] описывается получение частиц полиэфиркетонов размерами от 18 до 50 мкм и способ их получения, но не приводятся данные об их формах.

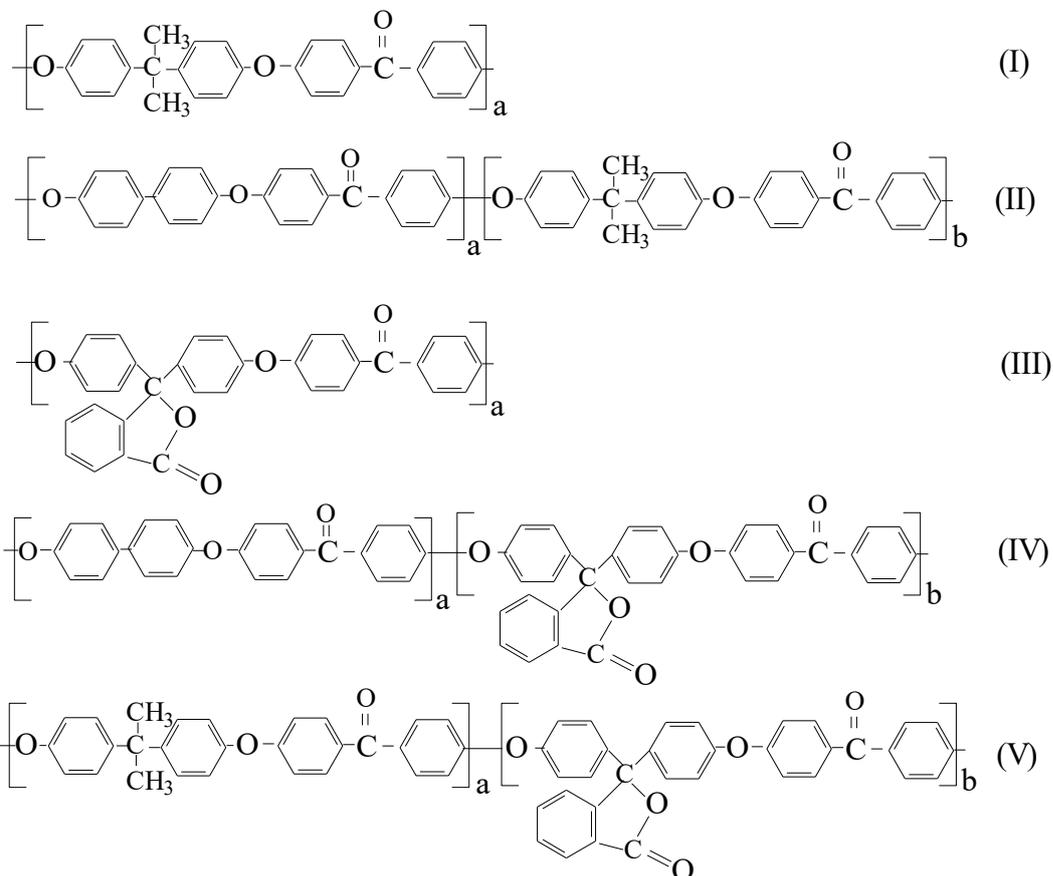
Анализ контента приведенных литературных источников дает основание полагать, что данных по микрокапсулированию полимерных соединений в литературе фактически не имеется. Есть малочисленные сообщения по получению мелких частиц полимеров неопределенной формы. Доступные источники информации являются в основном патентами.

Исходя из этого, проведение исследований по выяснению возможности создания упрощенного и экономически выгодного за счет меньшего числа используемых компонентов способа получения капсулированных ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов сферической формы является актуальной проблемой.

В представленной работе приведены результаты проведенных исследований по получению новых капсулированных ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов сферической формы из ранее синтезированных полимеров [20, 21]. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) и сополиэфирэфиркетоны (СПЭЭК) синтезированы на основе дифенолов (дифенилолпропана, 4,4'-диоксидифенила, фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофена).

Экспериментальная часть

Проведены процессы микрокапсулирования ароматических полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов строений:



I – полиэфирэфиркетон на основе дифенилолпропана и 4,4'-дифторбензофена; II – сополиэфирэфиркетон на основе дифенилолпропана, 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дифторбензофена; III – полиэфирэфиркетон на основе фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофена; IV – сополиэфирэфиркетон на основе фенолфталеина, 4,4'-диоксидифенила и 4,4'-дифторбензофена; V – сополиэфирэфиркетон на основе дифенилолпропана, фенолфталеина и 4,4'-дифторбензофена.

Капсулирование ароматического полиэфирэфиркетона I на основе дифенилолпропана и 4,4'-дифторбензофена в среде желатина

В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, прямым холодильником для отгонки летучих веществ загружают 50 мл 0,5 %-го раствора желатина, приливают раствор 0,5 г полиэфирэфиркетона I в форме белых хлопьев в 10 мл хлороформа. Включают мешалку и выдерживают при 20 °С в течение 0,5 часа. Поднимают температуру до 33 °С и выдерживают 0,5 часа. Далее повышают температуру до 52 °С и выдерживают 0,5 часа. Затем нагревают до 65 °С и выдерживают при этой температуре в течение 1,5 часов.

Добавленный хлороформ отгоняется, и его можно использовать неоднократно для последующих процессов микрокапсулирования. Затем содержимое колбы охлаждают до 55 ± 5 °С и разбавляют 25 мл дистиллированной воды. Осадок с колбы отфильтровывают на воронке Бюхнера с колбой Бунзена, промывают на фильтре 100 мл воды и сушат. Получают 0,47 г (94 %) порошкообразного капсулированного полиэфирэфиркетона I. По данным оптической микроскопии и ситового анализа, получаются частицы порошка сферической формы со средним диаметром 50–85 мкм.

Приведенные вязкости определены для 0,5 %-ных растворов ароматических полиэфирэфиркетон- и сополиэфирэфиркетонов в хлороформе или N,N-диметилацетамиде. Температура стеклования ($T_{\text{стекл.}}$) определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии («Perkin-Elmer»). Удельная ударная вязкость с надрезом \bar{A} определена на образцах с размерами $4 \times 6 \times 10$ мм на приборе «Динстат» по ГОСТ 4647-2015 Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. Термогравиметрический анализ (ТГА) проведен на воздухе на дериватографе «Perkin-Elmer» при скорости подъема температуры 5°C в минуту. Размеры частиц определялись на оптическом микроскопе Motic SMZ-138 с увеличением в 130 раз. Насыпная плотность капсулированного полимерного материала определялась в соответствии с ГОСТ Р 50485-93.

Обсуждение результатов

Исследованы температурно-временные и концентрационные зависимости размеров частиц микрокапсулированных образцов полиэфирэфиркетонов и сополиэфирэфиркетонов в трех средах: в желатине, смеси желатина с яблочным пектином и яблочном пектине.

Измельченный на лабораторной мельнице порошок полиэфирэфиркетона I имеет средний размер частиц 30–40 мкм, несферической формы (рис. 1а). При микрокапсулировании в среде яблочного пектина, наблюдается существенное повышение размеров частиц, однако форма и поверхность непригодны для печати (рис. 1б).

Дальнейшие исследования позволили подобрать концентрацию полиэфирэфиркетона, обработка раствора которого позволила получить порошок достаточно хорошего качества: размеры частиц в среднем 50–60 мкм, имеют сферическую форму и гладкую поверхность. Крупные частицы в порошке (рис. 1в) представляют собой агломераты частиц тех же размеров и форм, для разрушения которых нужно лишь более тщательное измельчение или интенсификация процесса перемешивания во время микрокапсулирования.

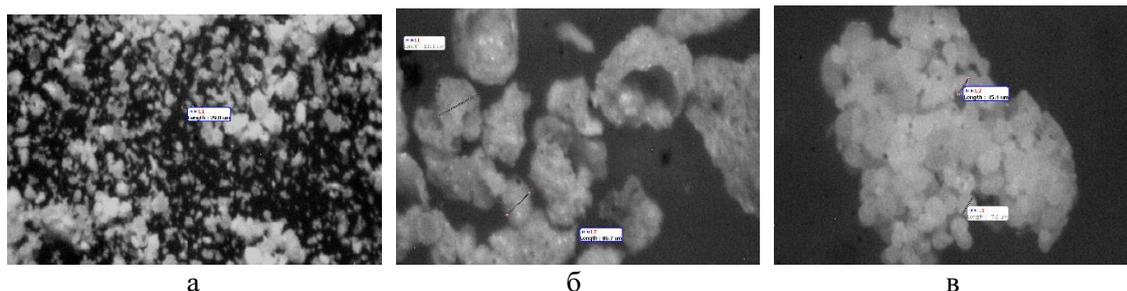


Рис. 1. Оптические микрофотографии ПЭЭК-I: а – исходный; б – обработанный в яблочном пектине при 30°C ; в – в смеси яблочного пектина и желатина при 45°C

На рис. 2 демонстрируются некоторые зависимости среднего диаметра частиц капсулированного полиэфирэфиркетона (I) от его массовой доли в хлороформе в разных средах.

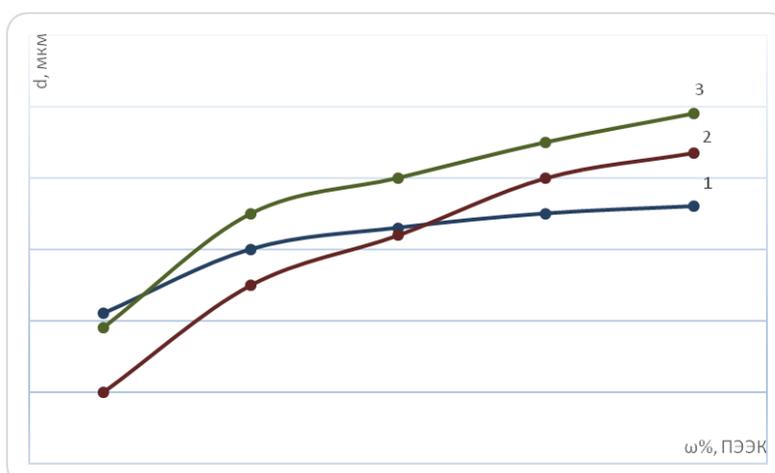


Рис. 2. Зависимость диаметра частиц капсулированного полиэфирэфиркетона от его массовой доли. 1 – в яблочном пектине; 2 – в смеси желатина и яблочного пектина; 3 – в желатине

Из хода кривых можно сделать заключение о предпочтительном проведении процесса микрокапсулирования в среде желатина.

На *рис. 3* показаны зависимости выхода микрокапсул от интенсивности перемешивания реакционной системы. Можно заметить, что выход продукта увеличивается в единицу времени с повышением интенсивности перемешивания реакционной среды. При этом важное значение имеет также тип применяемой мешалки – турбинная мешалка эффективнее, чем винтовая. При перемешивании реакционной смеси турбинной мешалкой с одновременным увеличением частоты вращения увеличивается площадь поверхности соприкосновения двух фаз – хлороформной и желатиновой. Это приводит к увеличению скорости образования микрокапсул и повышению их выхода.

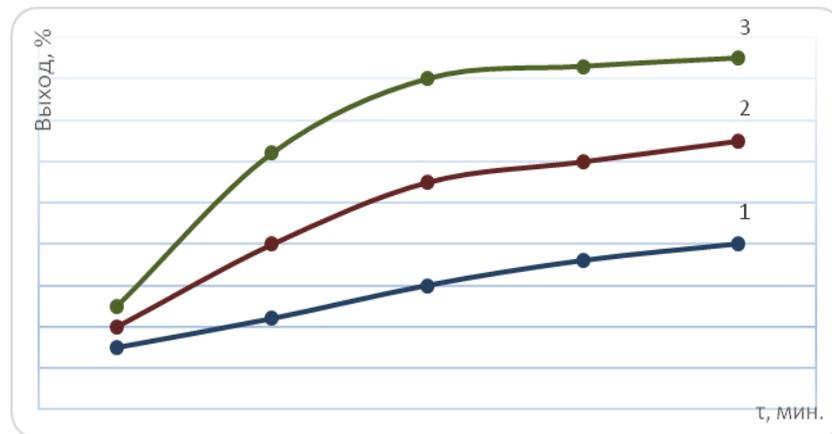


Рис. 3. Зависимость выхода частиц капсулированного полиэфирэфиркетона (I) в желатине от времени и интенсивности перемешивания: 1 – 450 об/мин; 2 – 600 об/мин; 3 – 750 об/мин.

Повышение интенсивности перемешивания реакционной системы приводит к уменьшению среднего размера частиц микрокапсул при одновременном повышении их однородности.

Рис. 4 демонстрирует изменения форм продукта реакции процесса микрокапсулирования СПЭЭК (5) в зависимости от времени в среде желатина.

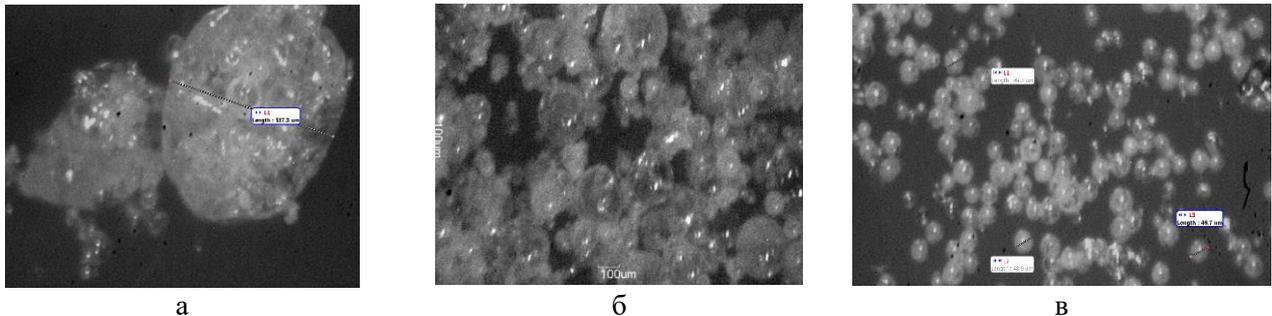


Рис. 4. Микроснимки продуктов капсулирования сополиэфирэфиркетона (V): а – 30 мин, б – 60 мин; в – 90 мин

На этих рисунках видно, что в начале процесса микрокапсулирования, микрокапли агрегируются в крупные ассоциаты (а) в которых, концентрация полиэфира высока. С течением времени, при интенсивном перемешивании крупные ассоциаты сначала превращаются в более мелкие ассоциаты (б), которые далее трансформируются в микрокапсулы (в).

На следующих *рис. 5* приведены микроснимки некоторых полученных образцов сополиэфирэфиркетона (II), в яблочном пектине и желатине.

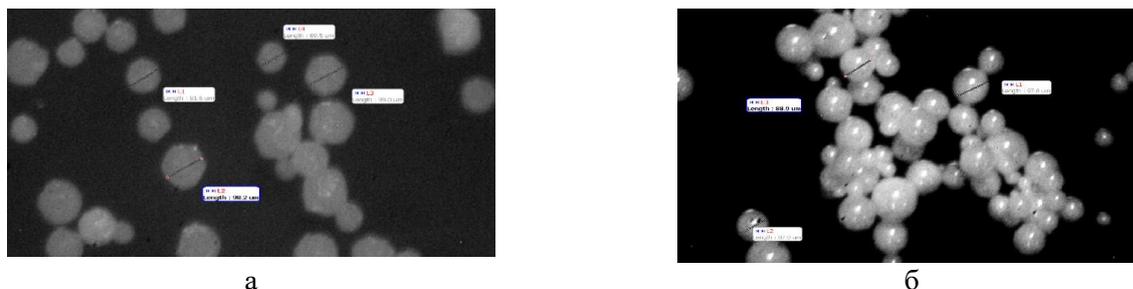


Рис. 5. Микроснимки капсулированного сополиэфирэфиркетона (П):
а – в яблочном пектине; б – в желатине

Микрокапсулирование проходит по классической схеме простой коацервации (рис. 6):

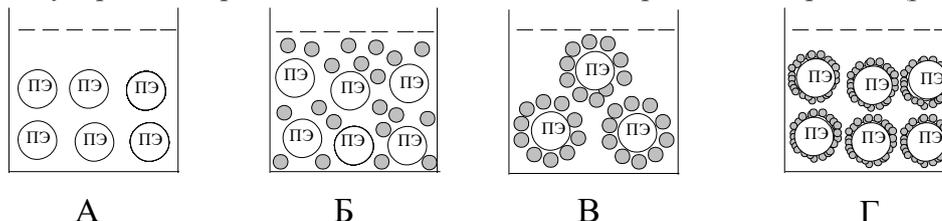


Рис. 6. Схема формирования микрокапсул ПЭЭК и СПЭЭК:

⊙ – микрокапли ПЭЭК или СПЭЭК; ● – молекулы желатина

Сначала формируется дисперсия микрокапель полиэфирэфиркетона или сополиэфирэфиркетона в растворе желатина (А); далее происходит собственно коацервация, т.е. формирование фаз в растворе с высоким и низким содержанием желатина (Б); оседание молекул коацервата на поверхности частиц ПЭЭК и СПЭЭК (В) с образованием «пленки»; уплотнение пленки желатина на поверхности частиц ПЭЭК и СПЭЭК; образование микрокапсул.

С постепенным повышением температуры, концентрация хлороформа понижается. При этом микрокапли сливаются, молекулы желатина прочнее обволакивают частицы ПЭЭК и СПЭЭК, пленка становится прочнее и устойчивее. Таким образом образуются сферические микрокапсулы.

Исходя из химических строений желатина, полиэфирэфиркетона и сополиэфирэфиркетона, локализацию молекул желатина на поверхности частиц полиэфира можно объяснить образованием межмолекулярных водородных связей (рис. 7) вида:

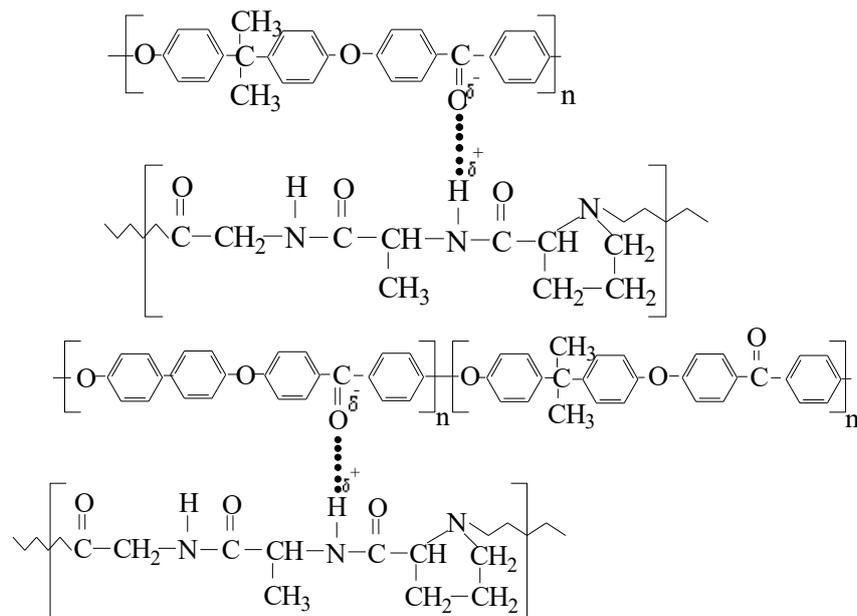


Рис. 7. Возможные межмолекулярные взаимодействия в системе желатин–полиэфир

Насыпная плотность капсулированных образцов полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов превышает этот показатель для некапсулированных в 7–8 раз. Соответственно, объемы капсулированных полимеров меньше объемов некапсулированных (рис. 8).



Рис. 8. Снимки некапсулированного (а) и капсулированного (б) образцов ПЭЭК (I) массой по 5 г

Капсулирование не понижает высокие теплофизические и механические характеристики полиэфиров. Преимуществом перед некапсулированными является также и то, что полученные продукты не слипаются, не электризуются, удобны для переработки традиционными методами. В табл. 1 приводятся некоторые свойства микрокапсулированного в разных реакционных средах полиэфирэфиркетона (I)

Таблица 1

Некоторые свойства микрокапсулированного в разных реакционных средах полиэфирэфиркетона (I)

Реакционная среда	ТГА, температуры потерь массы на воздухе, °С			Т _{стекл.} , °С	П _{прив.} , дл/г	А с надрезом, кДж/м ²	Насыпная плотность, кг/м ³
	2 %	5 %	10 %				
Желатин	470	482	501	155	1,86	30,0	624, 92
Пектин	462	471	490	153	1,80	28	622,45
Желатин + пектин	466	475	494	150	1,82	25	624,33
Некапсулированный образец	465	478	493	188	1,25	28	78,73

Капсулированные порошки при сохранении высоких физико-механических и теплофизических характеристик ПЭЭК и СПЭЭК выгодно отличаются от некапсулированных:

- 1 – узким распределением сферических частиц по размерам;
- 2 – низкой слеживаемостью;
- 3 – низким пылеобразованием при переработке;
- 4 – низкой электризуемостью.

Таким образом, из полученных в работе результатов можно сделать вывод о возможности проведения процесса микрокапсулирования ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов методом коацервации. Микрокапсулирование ПЭЭК и СПЭЭК является простым в методическом плане, экономически оправданным; используемые реагенты легко регенерируются и способны к многократному использованию.

Сами капсулированные образцы ароматических полиэфирэфир- и сополиэфирэфиркетонов являются неслипавшимися, неэлектризующимися, легко перерабатываемыми методами литья под давлением и экструзии материалами с более высокой (минимум в 7–8 раз) насыпной плотностью, чем у исходных полимеров. Материалы можно рекомендовать для использования в 3D-печати в качестве основы композиционных материалов специального назначения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Полимеры и композиты» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Библиография

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://3dubl.ru/stati/poroshkovaya-3d-pechat-osobennosti-tehnologii>.
2. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия, 1980. С. 165–191.
3. Способ получения капсулированного ароматического огнестойкого полиэфирэфиркетона / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Жанситов А.А. Пат. РФ № 3700808.
4. Способ получения формованной керамической мембраны / Шапкин Н.П., Папынов Е.К., Хальченко И.Г., Шкуратов А.Л., Шичалин О.О. Пат. РФ № 3314803.
5. Устройство для определения статического и динамического трений сыпучих материалов / Бойков А.В., Пайор В.А., Савельев Р.В. Пат. РФ № 4707367.
6. Способ металлизации диэлектрических частиц / Мушенко В.Д., Васильев А., Кудрявцева О.В., Соколов В.В. Пат. РФ № 4689235.
7. Способ промышленного производства модифицированных полимеров и устройство для его осуществления / Болдуев В.С. Пат. РФ № 2857821.
8. Способ металлирования ненасыщенных углеводородных полимеров / Шмагин В.П., Васильева И.Н., Корнилова Т.А., Рязанова А.И. Пат. РФ № 3704137.
9. Эмульгирующий состав / А.В. Аппель, О.И. Карпова, С.А. Егоров, А.Ф. Радченко, Е.Г. Сироткин, В.С. Илюхин. Пат. РФ № 2856291.
10. Способ получения ароматических полиамидов / Д.М. Могнонов, В.Ф. Бурдуковский, С.О. Ботоева, Ж.П. Мазуревская, Д.Ф. Кушнарев, А.В. Рохин. Пат. РФ № 3041018.
11. Способ приготовления кристаллических элементоалюмофосфатов / Ечевский Г.В., Кихтянин О.В., Токтарев А.В. Пат. РФ № 2809895.
12. Zuidam N.J., Nedovic V.A. Encapsulation Technologies for Active Food Ingredients and Food Processing. Springer Science, 2010.
13. Jackson L.S. and K. Lee. Microencapsulation and the food industry. Lebensmittel-Wissenschaft Technologie. 1991-01-01.
14. Ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны и способ их капсулирования / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Гучинов В.А., Слонов А.Л. Пат. РФ № 61-176627.
15. Способ получения ароматического полиэфиркетона / Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Пат. РФ № 2427591.
16. Способ получения капсулированного ароматического огнестойкого полиэфирэфиркетона / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, Д.А. Беева, А.А. Жанситов. Пат. РФ № 3901072.
17. Способ получения порошка капсулированного полимерного материала (варианты) и устройство для его реализации / Данилаев М.П., Ефимов М.В., Михайлов С.А., Польский Ю.Е. Пат. РФ № 2470956.
18. Мелкозернистый порошок полиариленэфиркетона / Бирхаус Кристиан, Крайдлер Патрик, Кристоф Вольфганг, Реннерс Хольгер, Рихтер Александер, Темме Хайнрих. Пат. РФ № 2414483
19. Полиэфиркетон и способ его получения // Масахиро Торида, Такаши Куроки, Такахару Абэ, Акира Хасэгава, Куниюки Такамацу, Еситэру Танигути, Исао Хара, Сэцуко Фудзиеси, Тадахито Нобори, Седзи Тамай. Пат. США № 7217780
20. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А. Ароматические полиэфиркетоны как полупродукты для микрокапсулирования в 3D-печати // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: сб. статей XIV Междунар. науч.-практич. конф. Нальчик, 2018. С. 25–30.
21. Ароматические полиэфирэфиркетоны, сополиэфирэфиркетоны и способ их капсулирования / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Гучинов В.А., Слонов А.Л. Пат. РФ № 2684329.

**ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОННЫЕ КОМПОЗИТЫ
С АППРЕТИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ**

**Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., *Беева Д.А.,
Шокумова М.У., Тленкопачев М.Р., Мирзоева А.А.**

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

*d.beeva@mail.ru

В работе исследованы процессы обработки поверхности углеродного волокна и их влияние на свойства полиэфирэфиркетонных композитов; показано, что предварительная термическая активация углеродного волокна с последующей обработкой аппретом (полигидроксиэфиром) позволяет создавать полиэфирэфиркетонные композиционные угленаполненные материалы с повышенным уровнем физико-механических показателей.

Ключевые слова: углеродное волокно, активация поверхности, 4,4'-диоксидифенилпропан, хлороформ, полигидроксиэфир, полиэфирэфиркетон, аппретирование, физико-механические свойства.

POLYETHERETHERKETONE COMPOSITES WITH APPRETTED CARBON FIBERS

**Beev A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Musov I.V., Beeva D.A.,
Shokumova M.U., Tlenkopachev M.R., Mirzoeva A.A.**

Kabardino-Balkarian State University

The paper investigates the processes of carbon fiber surface treatment and their influence on the properties of polyetheretherketone composites. It has been shown that preliminary thermal activation of carbon fiber followed by treatment with a dressing agent (polyhydroxyether) makes it possible to create polyetheretherketone composite carbon-filled materials with an increased level of physical and mechanical properties.

Keywords: carbon fiber, surface activation, 4,4'-dioxydiphenylpropane, chloroform, polyhydroxyether, polyetheretherketone, appretition, physical and mechanical properties.

Введение

Из-за обширного комплекса высоких эксплуатационных показателей, придаваемых полимерным композиционным материалам (ПКМ), углеродные волокна (УВ) находят широкое применение [1, 2] во многих отраслях современной техники. Авиационная, космическая, атомная, автомобильная, аддитивная и многие другие отрасли с успехом применяют суперконструкционные инженерные композиты, в качестве наполнителя которых выступают УВ. Такие ПКМ обладают обширным спектром полезных характеристик, таких например, как термическая стойкость, тепло- и электропроводность, механическая прочность, химическая и радиационная стойкость, устойчивость к кислым и щелочным средам и многие другие.

Как правило, невысокие эксплуатационные характеристики в ПКМ, в частности прочностные, обуславливаются низкими межслоевыми взаимодействиями на границах волокно–полимер. Это вкуче с тем фактом, что нашедшие наибольшее применение в 3D-печати материалы (PLA, ABS, и др.) сами имеют невысокие прочностные свойства, и поэтому не способствуют развитию аддитивных технологий [3].

Все изложенное говорит о том, что для получения композитов с оптимальными характеристиками следует повысить адгезионные взаимодействия на границах субстрат–связующее [4, 5].

С целью получения ПКМ с высокими эксплуатационными свойствами, как правило, углеродные пластики подвергают различным видам обработки [6, 7].

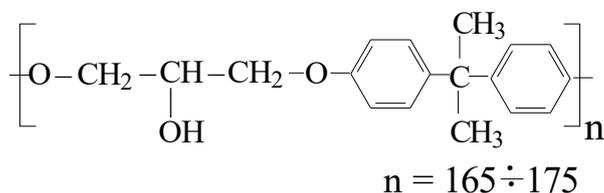
В ранее проведенных работах [8–10] поверхность УВ подвергали различным видам обработки с целью повышения его «сродства» к полимерной матрице.

На практике чаще всего проводят комплексную обработку поверхности волокон, включающую активирование поверхности наполнителя активаторами, и последующее нанесение различных аппретирующих соединений, в роли которых выступают органические мономеры, олигомеры и полимеры. В получаемых таким образом композиционных материалах аппрет выполняет две функции: защищает волокно от нежелательных воздействий при последующей переработке и играет роль адгезивного вещества, повышающего силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела органический субстрат–углеродное волокно в процессе формирования композитных углеволоконистых материалов.

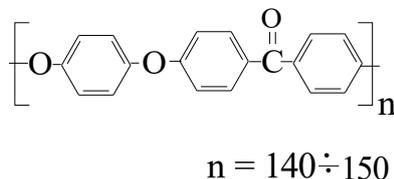
В настоящей работе исследованы процессы аппретирования дискретных углеволокон органическим полимером (полигидроксиэфиром на основе дифенилолпропана) и получения полиэфирэфиркетонных композиционных материалов с аппретированными углеродными волокнами.

Экспериментальная часть

Использовано углеродное волокно марки RK-306 (IFI Technical Production). Композиционные материалы, армированные углеродными наполнителями, получают предварительной обработкой углеродного волокна аппретирующим компонентом, представляющим собой полигидроксиэфир (ПГЭ) с формулой:



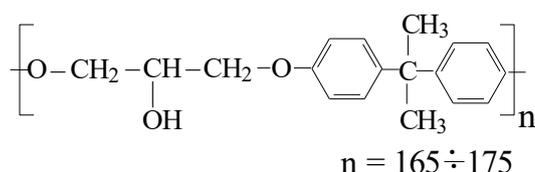
Матричный полиэфирэфиркетон представляет собой промышленный полимер РЕЕК 450, являющийся продуктом поликонденсации 1,4-диоксибензола и 4,4'-дифторбензофенона с формулой:



с приведенной вязкостью 0,32 дл/г, измеренной для 1 %-го раствора в концентрированной серной кислоте.

Ниже представлен пример, иллюстрирующий способ получения аппретированных углеродных волокон.

В трёхголовую круглодонную колбу, снабженную прямым холодильником, устройством для подачи газообразного азота, нагревателем и механической мешалкой, помещают 24,5 г (98 масс. %) дискретного УВ с длиной волокон 0,2 мм, и в 120 мл хлороформа (0,28 %-ный раствор) приливают раствор, полученный растворением 0,5 г (2 масс. %) полигидроксиэфира (ПГЭ) с формулой:



Включают мешалку, добавляют азот и перемешивают в течение 30 мин при комнатной температуре. Далее проводят нагревание содержимого колбы и отгонку хлороформа по режиму: при 40 °С 30 мин; при 50 °С 30 мин; при 65 °С 30 мин; при 75 °С 30 мин; при 85 °С 30 мин.

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 90–95 °С 2 часа.

Поверхности волокон исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Композиционные материалы получают путем предварительного смешения полимерной матрицы и аппретированного углеродного волокна с использованием высокоскоростного гомогенизатора Multi function disintegrator VLM-40B. Затем полимерная смесь подвергается экструзии с использованием лабораторного двухшнекового экструдера с тремя зонами нагрева при температурных режимах переработки 200, 315, 355 °С. Механические испытания композитов на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (Тайвань). Определение предела прочности при изгибе проведено на образцах с размерами 80×10×4 мм по ГОСТ 4648-2014.

Обсуждение результатов

В данной работе активация поверхности углеродных волокон проведена термической обработкой. Активацией (термическим отжигом) углеродных волокон в работе [11] получены высокопрочные композиты. Перед активацией поверхность УВ освобождали от слоя замасливателя. Результаты термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии (рис. 1, 2) [9] показали, что замасливатель является неотвержденной эпоксидной смолой, температура начала деструкции которой составляет 175–225 °С.

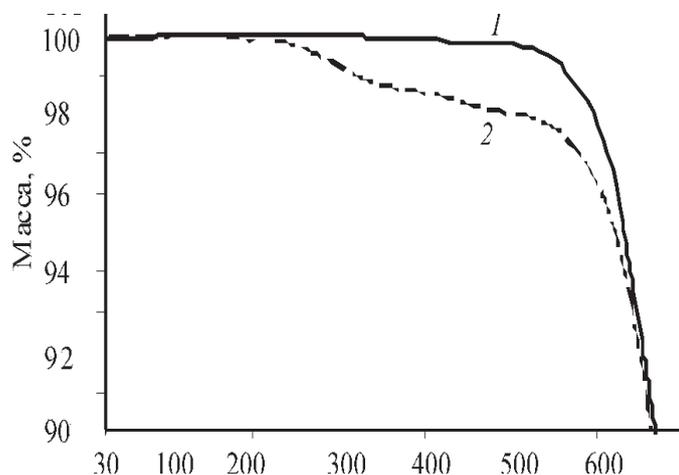


Рис. 1. Кривые потери массы: 1 – УВ без замасливателя; 2 – УВ с замасливателем

На ИК-спектре имеется полоса поглощения при 916–920 см⁻¹, характеризующая деформационные колебания оксиранового кольца.

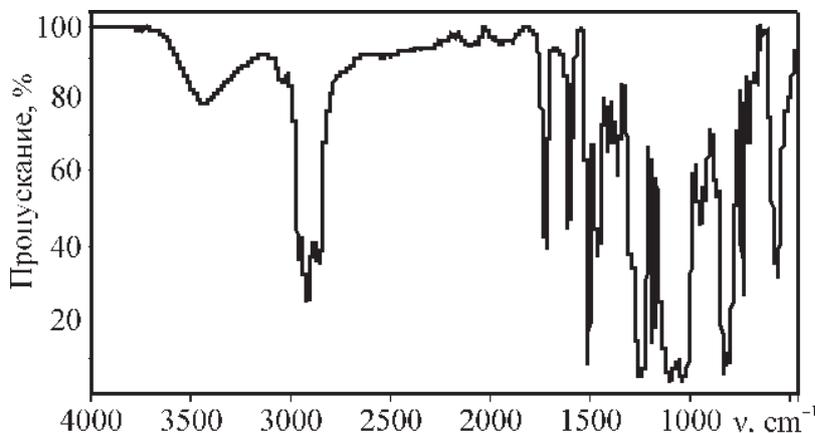


Рис. 2. ИК-спектр хлороформной вытяжки, снятой с поверхности УВ

Рис. 3 и 4 демонстрируют снимки сканирующей электронной микроскопии и элементные составы поверхности исходного, термически не обработанного и подвергнутого отжигу дискретных углеродных волокон.

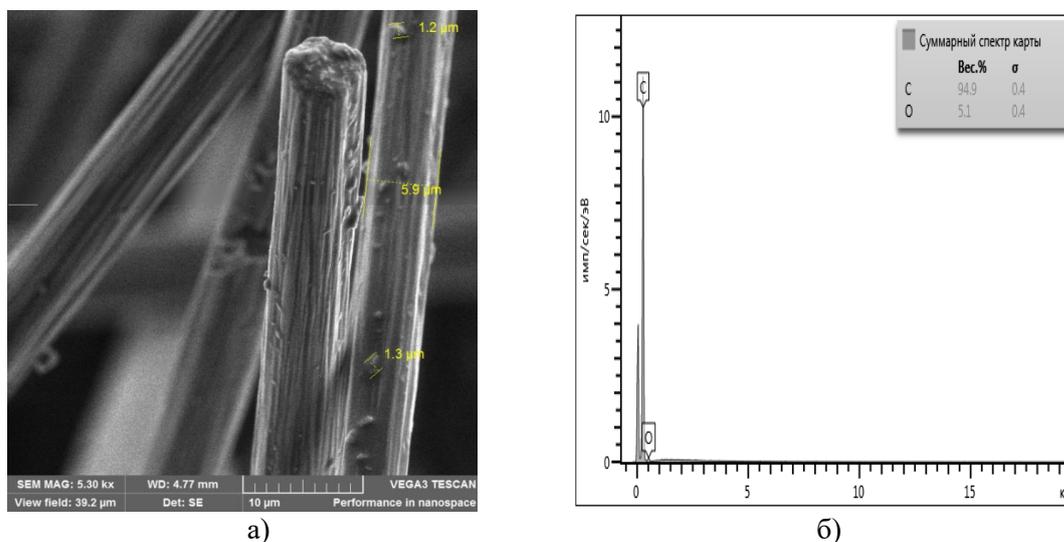


Рис. 3. Снимок СЭМ (а) и элементный состав (б) термически не обработанного УВ-5300×

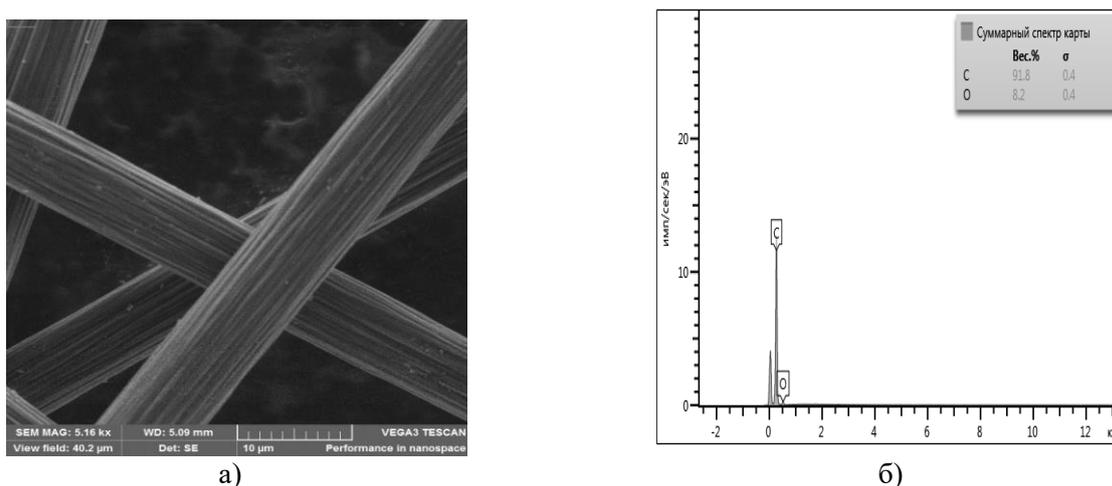


Рис. 4. Снимок СЭМ (а) и элементный состав (б) термообработанного 1 час при 450 °С, УВ-5160×

Как можно заметить из рис. 3, исходное, термически не обработанное УВ на поверхности имеет неравномерный слой смазки с натеками. Его низкая термостойкость (≈ 200 °С) не позволяет получать из УВ композиционные материалы, пригодные к применению при воздействии высоких температур. Поэтому удаление слоя смазки является необходимым условием для получения угленаполненных композитов, в которых компоненты должны быть связаны прочными межмолекулярными адгезионными связями.

Сравнение рис. 3 и 4 показывает, что удаление смазки термическим отжигом сопровождается формированием канавок травления. Это является следствием удаления из УВ как смазки, так и слабосвязанного, аморфного углерода, расположенных на границах фибриллярных лент.

Практический интерес представляет характер изменения количества кислорода на поверхности углеволокна. Исходное волокно содержит 94,9 вес. % углерода и 5,1 вес. % кислорода (рис. 3). При термической обработке при 450 °С в течение 1 часа (рис. 4) массовая доля углерода понижается до 91,8 вес. % с одновременным повышением массовой доли кислорода до 8,2 вес. %. Дальнейшая тер-

мообработка при 450 °С в течение 4 часов существенно не изменяет эти значения (90,9 вес. % углерода и 9 вес. % кислорода). Термическая обработка УВ при 750 °С в течение 2 часов и выше, (рис. 5) сопровождается понижением содержания кислорода и ростом содержания углерода.

Согласно полученным результатам, можно сделать вывод о том, что целесообразно проводить термическую активацию поверхности углеродного волокна при 450 °С в течение 1–2 часов.

Основными результатами поверхностной активации углеродных волокон можно считать:

- увеличение числа функциональных полярных групп, обеспечивающих полярное строение поверхности наполнителей и ее способность к межграничным взаимодействиям с разноименно заряженными группами молекул полимерной матрицы или аппрета;
- повышение удельной поверхности углеродных волокон;
- рост активности наполнителей в результате увеличения количества так называемых углеродных «торцевых» атомов.

Рис. 5 демонстрирует изменение содержания кислорода на поверхности УВ при разных температурно-временных режимах термической обработки.

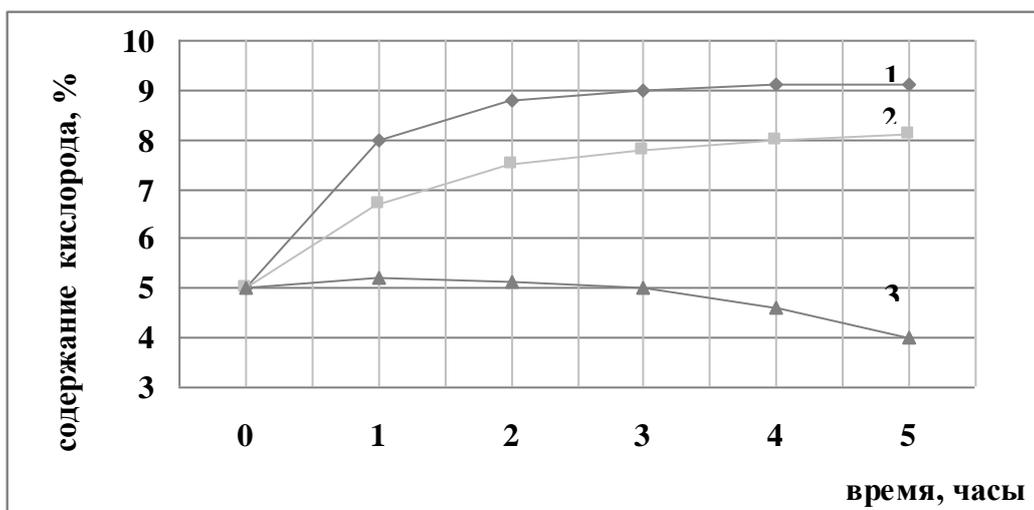


Рис. 5. Зависимость массовой доли кислорода на поверхности УВ от температуры и времени отжига: 1 – 450; 2 – 650; 3 – 750 °С

В результате термической активации на поверхности углеродных волокон могут образоваться полярные активные функциональные группы (рис. 6), которые должны способствовать повышению уровня межмолекулярных взаимодействий между полимерной матрицей – в данном случае между полиэфирэфиркетонном и наполнителем.

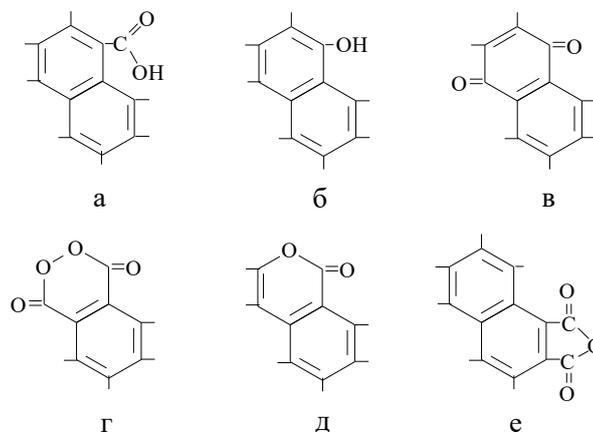


Рис. 6. Кислородосодержащие полярные группы на поверхности углеродного волокна: а) карбоксильная; б) гидроксильная (фенольная); в) хиноидная; г) циклическая пероксидная; д) лактонная; е) ангидридная

Формирование на поверхности углеволокон полярных функциональных групп, связанных прочными ковалентными связями, является необходимым, но недостаточным условием в проблеме создания композиционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Из активированных УВ и РЕЕК 450 получены углеволоконистые композиты, содержащие 20 масс. % УВ (табл. 1).

Таблица 1

Физико-механические свойства полиэфирэфиркетонных композитов с активированным УВ

Состав	$E_{изг}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, ГПа	$\sigma_{раст}$, МПа	ϵ , %
РЕЕК 450 + 20 % УВ 0,2 мм	13,6	240,6	8,75	132,2	3,7

где, $\sigma_{изг}$ и $E_{изг}$ – разрушающее напряжение и модуль упругости при изгибе; $\sigma_{раст}$ и $E_{раст}$ – разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении; ϵ – относительное удлинение.

С целью получения ПКМ с более высокими значениями приведенных механических свойств были проведены исследования по процессам аппретирования активированных термической обработкой УВ и созданию полиэфирэфиркетонных углеволоконистых композитов. В качестве аппрета в данной работе использован приведенный выше полигидроксиэфир.

Проведенной серией экспериментов выяснено влияние природы растворителя, концентрации аппретирующего вещества, температурно-временных режимов проведения процесса аппретирования на механические показатели композитов. Оптимальным растворителем для осуществления аппретирования признан хлороформ. На рис. 7 приведен снимок СЭМ активированного, аппретированного, углеродного волокна.

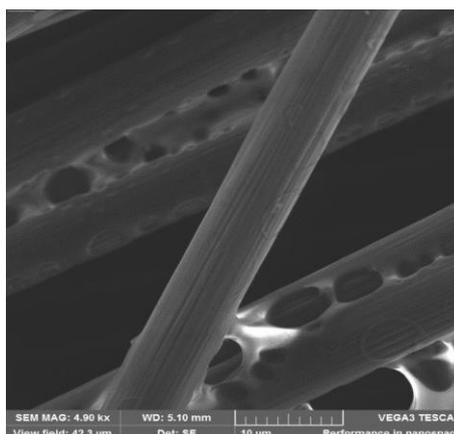


Рис. 7. Снимок СЭМ термически активированного и аппретированного полигидроксиэфирам УВ (4950×)

На рис. 7 можно увидеть, что рельеф канавок травления по сравнению с рис. 4, стал более гладким, и филаменты углеволокон покрыты пленкой полигидроксиэфира. В табл. 2 приведены некоторые физико-механические свойства ПКМ, содержащие 20 % активированного и аппретированного углеродного волокна в различных концентрациях.

Таблица 2

Физико-механические свойства полиэфирэфиркетонных композитов с активированным и аппретированным УВ

ПГЭ в УВ, масс. %	$E_{изг}$, МПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, Па	$\sigma_{раст}$, МПа	ϵ , %
2,0	14,22	245,5	8,82	139,6	3,67
2,5	14,65	247,9	9,16	145,8	3,7
3,0	14,95	250,7	9,34	154,2	3,7
3,5	14,95	250,9	9,34	154,2	3,6
4,0	14,90	250,4	9,30	154,1	3,6

Из сведений, приведенных в табл. 2, видно, что при сравнимости относительного удлинения при растяжении по другим характеристикам аппретированные образцы имеют более высокие физико-механические показатели. Особенно преимущество аппретирования проявляется на прочности при растяжении. Приращение прочности при растяжении образцов композитов, содержащих 3 % ПГЭ, составляет 16,6 % по сравнению с образцами, содержащими неаппретированные углеродные волокна (табл. 1).

Полученные результаты по процессам аппретирования, исследованию физико-механических свойств угленаполненных композитов с учетом химических строений активированных поверхностей УВ и аппретов говорят о том, что наиболее вероятными механизмами граничных взаимодействий являются следующие (рис. 8):

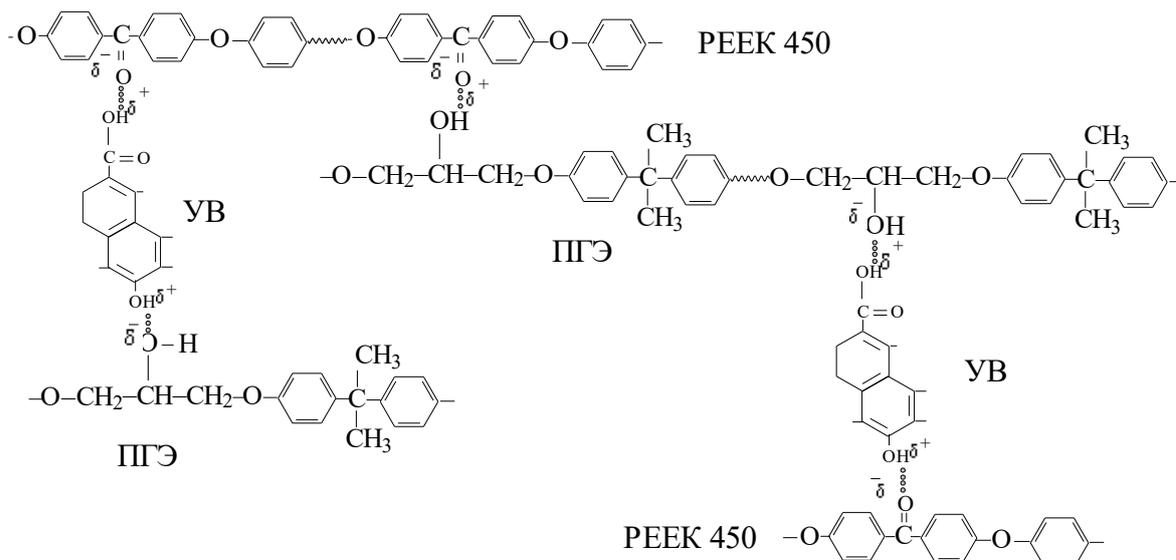


Рис. 8. Возможные межмолекулярные взаимодействия в угленаполненных ПКМ

Образование приведенных межмолекулярных водородных связей между полярными функциональными группами полиэфирэфиркетона, молекулами аппрета (ПГЭ) и активированными углеродными волокнами должно способствовать формированию композита с высокими физико-механическими характеристиками.

По результатам приведенных в работе данных можно сделать вывод о том, что при комплексной обработке углеродного волокна (химической или другой активации и аппретирования), грамотном подборе химической природы аппрета можно получить полимерные композиционные материалы с заданным комплексом полезных эксплуатационных характеристик.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Полимеры и композиты» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Библиография

1. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: ФГУП ПИК ВИНТИ, 2005. 500 с.
2. Симамура С. Углеродные волокна. М.: Мир, 1987. 278 с.
3. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rec3d.ru/products/filament/>.
4. Chua C.K., Leong K.F., Lim C.S. In Rapid Prototyping: Principles and Applications 3-rd Edition // World Scientific. 2010. P. 20.

5. Постников П.С., Петунин П.В., Гусельникова О.А., Прохоренко Б.М. Синтез структурированных композитов для аддитивных технологий // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. г. Томск, 21–24 апреля 2015 г. Томск: ТПУ, 2015. С. 262–266.

6. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Дыкун М.И. Аппретирование углеродных волокон-наполнителей термопластичных карбопластиков // Труды ВИАМ. 2014. № 10. С. 3–12.

7. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Разработка и исследование аппретирующих составов для термопластичных углепластиков // Труды ВИАМ. 2016. № 12. С. 65–73.

8. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Гучинов В.А., Беева Д.А., Макоева М.В., Шокумова М.У. Исследование процессов аппретирования углеродных волокон различных марок олигомерами и полимерами различного химического строения // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIV Междунар. науч.-практич. конф. Нальчик. 2019. С. 76–81.

9. Беев А.А., Беева Д.А., Мусов И.В., Ржевская Е.В., Хаширова С.Ю. Угленаполненные полимерные композиты на основе высокотемпературного термопластичного связующего // Химические волокна. 2018. № 6. С. 66–68.

10. Полиэфирэфиркетонный углеволоконистый композит и способ его получения / А.А. Беев, С.Ю. Хаширова, А.Л. Слонов, И.В. Мусов, Д.А. Беева, М.У. Шокумова. Опубл. 26.01.2021 г. Бюл. № 13. Патент РФ № 2741505.

11. Чуков Д.И. Формирование структуры и свойств композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, армированных углеродными волокнами: дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИСИС, 2014.

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ОТ ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МАТРИЧНОГО ПОЛИМЕРА

*Долбин И.В.¹, Дубовицкая Л.Л.², Крамаренко Г.В.², Лапшин В.В.², Магомедов Г.М.³

¹*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

²*Российский государственный университет туризма и сервиса*

³*Дагестанский государственный педагогический университет*

*i_dolbin@mail.ru

В работе предложена модель описания степени усиления нанокomпозитов полимер/2D-нанонаполнитель, учитывающая фазовое состояние полимерной матрицы. Показана зависимость степени усиления указанных нанокomпозитов от температуры стеклования матричного полимера; дано объяснение более высокой эффективности 2D-нанонаполнителя для эластомерных матриц по сравнению со стеклообразными.

Ключевые слова: нанокomпозит, степень усиления, фазовое состояние, 2D-нанонаполнитель, температура стеклования.

DEPENDENCE OF THE REINFORCEMENT DEGREE OF NANOCOMPOSITES ON THE PHASE STATE OF MATRIX POLYMER

Dolbin I.V.¹, Dubovitskaya L.L.², Kramarenko G.V.², Lapshin V.V.², Magomedov G.M.³

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Russian State University of Tourism and Service*

³*Dagestan State Pedagogical University*

The paper proposes a model for describing the degree of reinforcement of polymer/2D-nanofiller nanocomposites, which takes into account the phase state of the polymer matrix. The dependence of the degree of enhancement of the indicated nanocomposites on the glass transition temperature of the matrix polymer is shown, and an explanation is given for the higher efficiency of the 2D-nanofiller for elastomeric matrices as compared to glassy ones.

Keywords: nanocomposite, reinforcement degree, phase state, 2D-nanofiller, glass transition temperature.

Введение

В последние годы появился большой интерес к планарным 2D-нанонаполнителям, таким как графен, оксид графена, термически и химически восстановленный оксид графена и другие [1–8]. При исследовании нанокomпозитов полимер/2D-нанонаполнитель большое внимание уделяется структуре и свойствам нанонаполнителя и гораздо меньше – влиянию структурного состояния полимерной матрицы на свойства конечного нанокomпозита. Однако полимерный нанокomпозит представляет собой структурно сложную систему, на конечные свойства которой влияют три группы факторов: структура и свойства полимерной матрицы и наполнителя, а также уровень взаимодействия между ними [9]. Поэтому целью настоящей статьи является исследование влияния фазового состояния матричного полимера на степень усиления нанокomпозитов полимер/2D-нанонаполнитель.

Эксперимент

Использованы данные работы [1] по степени усиления E_n/E_m (где E_n и E_m – модули упругости нанокomпозита и матричного полимера соответственно) и объемному содержанию нанонаполнителя φ_n

для 18 нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель. Нанокомпозиты получены на основе 12 полимеров – полидиметилсилоксана, полиуретана, натурального каучука, стирол-бутадиенового каучука, поливинилового спирта, полиметилметакрилата, поликарбоната, полистирола, стирол-акрилонитрила, полипропилена, полиамида-6 и полилактонной кислоты.

Первые четыре из указанных полимеров представляют собой каучуки, а остальные являются стеклообразными полимерами. В качестве нанонаполнителя использован оксид графена и термически восстановленный графен, причем их объемное содержание варьировалось в пределах 0,0005–0,025 [1]. Образцы для испытаний получены из раствора, расплава и полимеризацией *in situ*.

Результаты и обсуждение

На *рис. 1* показана зависимость степени усиления E_n/E_m рассматриваемых нанокомпозитов от температуры стеклования матричного полимера T_c . Отметим, что введение указанных количеств 2D-нанонаполнителя практически не изменяет температуру стеклования нанокомпозита относительно T_c матричного полимера [10]. Можно видеть, что наблюдается линейный спад E_n/E_m по мере повышения T_c .

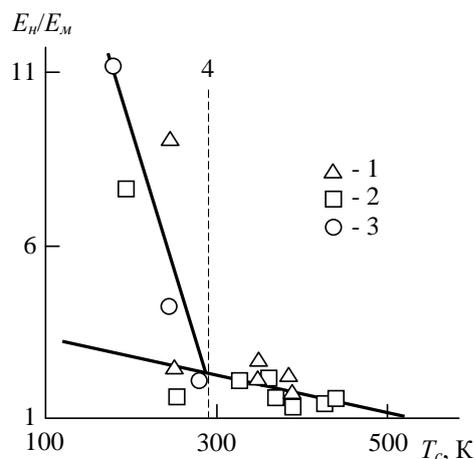


Рис. 1. Зависимость степени усиления E_n/E_m от температуры стеклования T_c матричного полимера для нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель, полученных из раствора (1), расплава (2) и полимеризацией *in situ* (3); 4 – температура перехода эластомер–стеклообразный полимер

При температуре испытаний T , равной T_c , что соответствует переходу «стеклообразное состояние–эластомерное состояние» (стекло-каучук), наблюдается резкое дискретное изменение наклона прямых, характеризующее скорость роста степени усиления нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель от $0,0044 \text{ K}^{-1}$ для стеклообразных матриц до $0,08 \text{ K}^{-1}$ для эластомерных. Другими словами, 2D-нанонаполнители по сравнению со стеклообразными полимерами гораздо эффективнее в случае усиления эластомеров.

Данные *рис. 1* показали большой разброс, хотя и демонстрируют четко определенную тенденцию роста E_n/E_m по мере снижения T_c . Этот разброс обусловлен игнорированием вариации содержания нанонаполнителя ϕ_n , хотя величина ϕ_n варьируется в достаточно узком интервале 0,005–0,025 [1]. Поэтому на *рис. 2* приведены зависимости E_n/E_m от комплексного параметра ($10^5 \phi_n / T_c$) для рассматриваемых нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель.

Как следует из данных этого рисунка, указанная зависимость делится на две линейные корреляции для эластомерных и стеклообразных матриц, которые имеют существенно различающийся наклон (примерно в 5 раз). Это означает, что при сравнимых значениях ϕ_n степень усиления эластомеров 2D-нанонаполнителями примерно в 5 раз выше, чем стеклообразных полимеров. Если учесть, что величина T_c для эластомеров всегда ниже, чем для стеклообразных полимеров, то это различие возрастает еще больше. Аналитически приведенные на *рис. 2* корреляции можно выразить следующим образом:

$$\frac{E_n}{E_m} = 0,18 \left(\frac{10^5 \phi_n}{T_c} \right) \quad (1)$$

для стеклообразных матриц и

$$\frac{E_n}{E_m} = 0,84 \left(\frac{10^5 \varphi_n}{T_c} \right) \quad (2)$$

для эластомерных, где T_c дается в К.

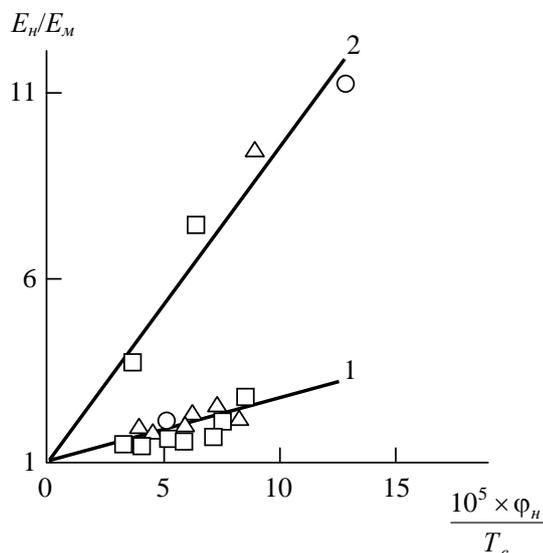


Рис. 2. Зависимости степени усиления E_n/E_m от комплексного параметра $(10^5\varphi_n/T_c)$ для нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель, полученных на основе стеклообразных полимеров (1) и эластомеров (2). Обозначения те же, что и на *рис. 1*

Отметим, что способ получения нанокompозитов оказывает на величину E_n/E_m гораздо меньшее влияние, чем фазовое состояние матричного полимера (*рис. 1* и *2*).

Выводы

Результаты настоящей работы продемонстрировали определяющую роль фазового состояния матричного полимера в усилении нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель. В этом смысле эластомеры гораздо эффективнее стеклообразных полимеров. Получены простые уравнения, позволяющие прогнозировать степень усиления с достаточной точностью для обоих классов матричных полимеров.

Библиография

1. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/Polymer Nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43, № 16. P. 6515–6530.
2. Козлов Г.В., Долбин И.В. Перколяционные модели для описания степени усиления модуля упругости высоконаполненных нанокompозитов полиуретан/графен // *Прикладная физика*. 2017. № 3. С. 96–100.
3. Козлов Г.В., Долбин И.В., Никитин Л.Н. Структура оксида графена в полимерной матрице и ее влияние на степень усиления нанокompозита // *Доклады академии наук*. 2019. Т. 486, № 4. С. 426–429.
4. Козлов Г.В., Долбин И.В. Сравнение эффективности углеродных нанотрубок и графена как армирующей компоненты нанокompозитов // *Вестник машиностроения*. 2020. № 1. С. 73–75.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В., Давыдова В.В. Зависимость триботехнических характеристик нанокompозитов полиэфиркетон/графен от фрактальной размерности наполнителя // *Трение и износ*. 2020. Т. 41, № 2. С. 235–240.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Взаимосвязь удельной поверхности нанонаполнителя и модуля упругости для нанокompозитов полимер/графен // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. Т. 56, № 3. С. 274–277.
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. Сравнительный анализ эффективности углеродных нанотрубок и

графена в армировании полимерных нанокомпозитов. // Физика твердого тела. 2020. Т. 62, № 8. С. 1240–1243.

8. Магомедов Гас.М., Магомедов Гус.М., Долбин И.В. Влияние фазового состояния матричного полимера на степень усиления нанокомпозитов полимер/2D-нанонаполнитель // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XVI Международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт Центр, 2020. С. 260–262.

9. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

10. Al-Jabareen A., Al-Bustami H., Harel H., Maron G. Improving the oxygen barrier properties of polyethylene terephthalate by graphite nanoplatelets // J. Appl. Polymer Sci. 2013. V. 128, № 3. P. 1534–1539.

**ИЗМЕНЕНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ
ПОЛИМЕРНОГО ЦИЛИНДРА ПРИ ПЕРЕМЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ
И ТЕМПЕРАТУРНЫХ НАГРУЗКАХ**

***Лесняк Л.И., Чепурненко А.С., Литвинов С.В., Языев Б.М.**

Донской государственный технический университет

***trush-l@mail.ru**

В статье приводится определение напряжённо-деформированного состояния вращающихся цилиндров под действием переменного поля и инерционных сил.

Ключевые слова: полимерный цилиндр, релаксационная вязкость, метод конечных элементов, метод конечных разностей, температурное нагружения, инерционные силы.

**CHANGING OF STRESS-DEFORMED STATE OF A POLYMER CYLINDER
UNDER VARIABLE PHYSICAL AND TEMPERATURE LOADS**

Lesnyak L.I., Chepurnenko A.S., Litvinov S.V., Yazyev B.M.

Don State Technical University

The article provides a definition of the stress-strain state of rotating cylinders under the influence of an alternating field and inertial forces.

Keywords: polymer cylinder, relaxation viscosity, finite element method, finite difference method, thermal loading, inertial forces.

Явным отличием полимерных материалов от остальных конструкционных материалов является выраженная зависимость его физико-механических параметров от множества факторов, например, от температуры. Наличие температурного градиента в теле приводит к возникновению косвенной неоднородности. Соответственно, данное обстоятельство напрямую сказывается и на скорости развития высокоэластических деформаций. Рассмотрение перечисленных факторов рассматривается в упругой постановке, к примеру, в работах [1–2].

Для описания связи деформаций и напряжений используется нелинейное обобщённое уравнение Максвелла – Гуревича, позволяющее определить обратимые во времени высокоэластические деформации. Данное уравнение отсутствует во многих распространённых МКЭ-комплексах, в том числе ANSYS, Abaqus, SolidWorks и др., в связи с чем все программные модули для определения напряжённо-деформированного состояния были написаны собственноручно.

Необходимо отметить, что нелинейная постановка задачи была рассмотрена ранее в трудах [3–4].

В основе определения деформаций лежит следующее уравнение:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \varepsilon^* + \alpha\Delta T, \quad (1)$$

где ε – полная деформация; $\frac{\sigma}{E}$ – упругая деформация; ε^* – деформация ползучести (высокоэластическая деформация); $\alpha\Delta T$ – температурная деформация; α – коэффициент линейного температурного расширения материала.

Деформация ползучести, называемая по-другому высокоэластической деформацией, определяется при помощи уравнение Максвелла – Гуревича:

$$\frac{\partial \varepsilon_{ij}^*}{\partial t} = \frac{f_{ij}^*}{\eta^*}, \quad (2)$$

где f_{ij}^* – функция напряжений; η^* – коэффициент релаксационной вязкости.

В свою очередь:

$$f_{ij}^* = \frac{3}{2}(\sigma_{ij} - p\delta_{ij}) - E_\infty \varepsilon_{ij}^*, \quad (3)$$

$$\frac{1}{\eta^*} = \frac{1}{\eta_0^*} \exp \left\{ -\frac{|f_{max}^*|}{m^*} \right\}. \quad (4)$$

Из выражения (4) четко видна физическая нелинейность уравнения Максвелла – Гуревича.

В практических расчётах использование нелинейных уравнений не всегда оправдано, так как требует дополнительных мощностей и машинного времени. Для решения данной проблемы в практических расчётах прибегают к рассмотрению линеаризованной задачи, получаемой из исходной путём представления выражения (4) в следующем виде:

$$\frac{1}{\eta^*} = \frac{1}{\eta_0^*}. \quad (5)$$

Авторами данной статьи ранее была рассмотрена технологическая задача, в которой ставился вопрос изготовления вращающегося тела из эпоксидиановой смолы термического тверждения ЭДТ-10 [4]. В данной задаче рассматривался полый цилиндр: $R_a = 8$ мм, $R_b = 28$ мм – внутренние и внешние радиусы цилиндра соответственно; $P_a = 0$ МПа, $P_b = 0$ МПа – давление на внутренней и внешней гранях соответственно. Расчетная схема данной задачи представлена на рис. 1.

Был рассмотрен случай: в период времени от 0 до 10 часов цилиндр вращался с постоянной частотой 1000 с^{-1} , и температура увеличивалась по всей толще цилиндра от $T_a = 20$ °С до $T_b = 60$ °С; в период времени от 10 до 12 часов цилиндр останавливался, а температура снижалась по всей толще цилиндра до 20 °С; и в период времени от 12 до 50 часов цилиндр находился в состоянии покоя. Решение было получено при помощи независимых друг от друга численных методов: метода конечных разностей и метода конечных элементов.

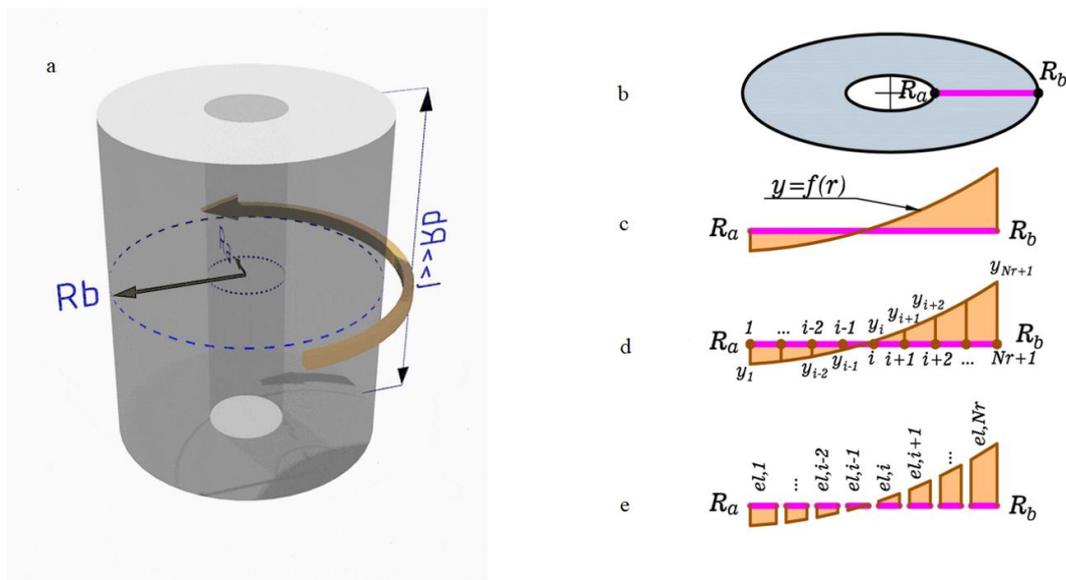


Рис. 1. Исходная схема осесимметричной задачи: а – исходный цилиндр; б – рассматриваемый участок цилиндра; в – непрерывная функция $y = f(x)$; г – аппроксимация функции конечными разностями; д – аппроксимация функции конечными элементами

Рассмотренная в задаче смола ЭДТ-10 имела следующие теплофизические и физико-механические параметры:

$$\lambda = 0,17 \frac{\text{Вт}}{\text{м}\cdot\text{град}}; \quad \rho = 1250 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}; \quad c = 0,35 \frac{\text{кДж}}{\text{кг}\cdot\text{град}}; \quad \vartheta = 0,3;$$

$$E = -17,5T + 3525 \text{ МПа}; \quad E_\infty = -30T + 3150 \text{ МПа};$$

$$m^* = -0,011T + 4,75 \text{ МПа}; \quad \eta_0^* = 104430 \exp(-0,0275T) \text{ МПа}\cdot\text{ч},$$

где λ – коэффициент теплопроводности, ρ – плотность материала, c – удельная теплоемкость материала, ϑ – коэффициент Пуассона, E – модуль упругости, E_∞ – модуль высокоэластичности, m^* – модуль скорости, η_0^* – начальная релаксационная вязкость.

Полученные результаты

На рис. 2–4 представлены напряжения σ , перемещения u , упругие ε_{el} и высокоэластические ε_{cr} деформации, которые получаются в ходе решения данной задачи. Графики а, в, д, ж – нелинейное решение задачи; графики б, г, е, з – линейризованное решение задачи.

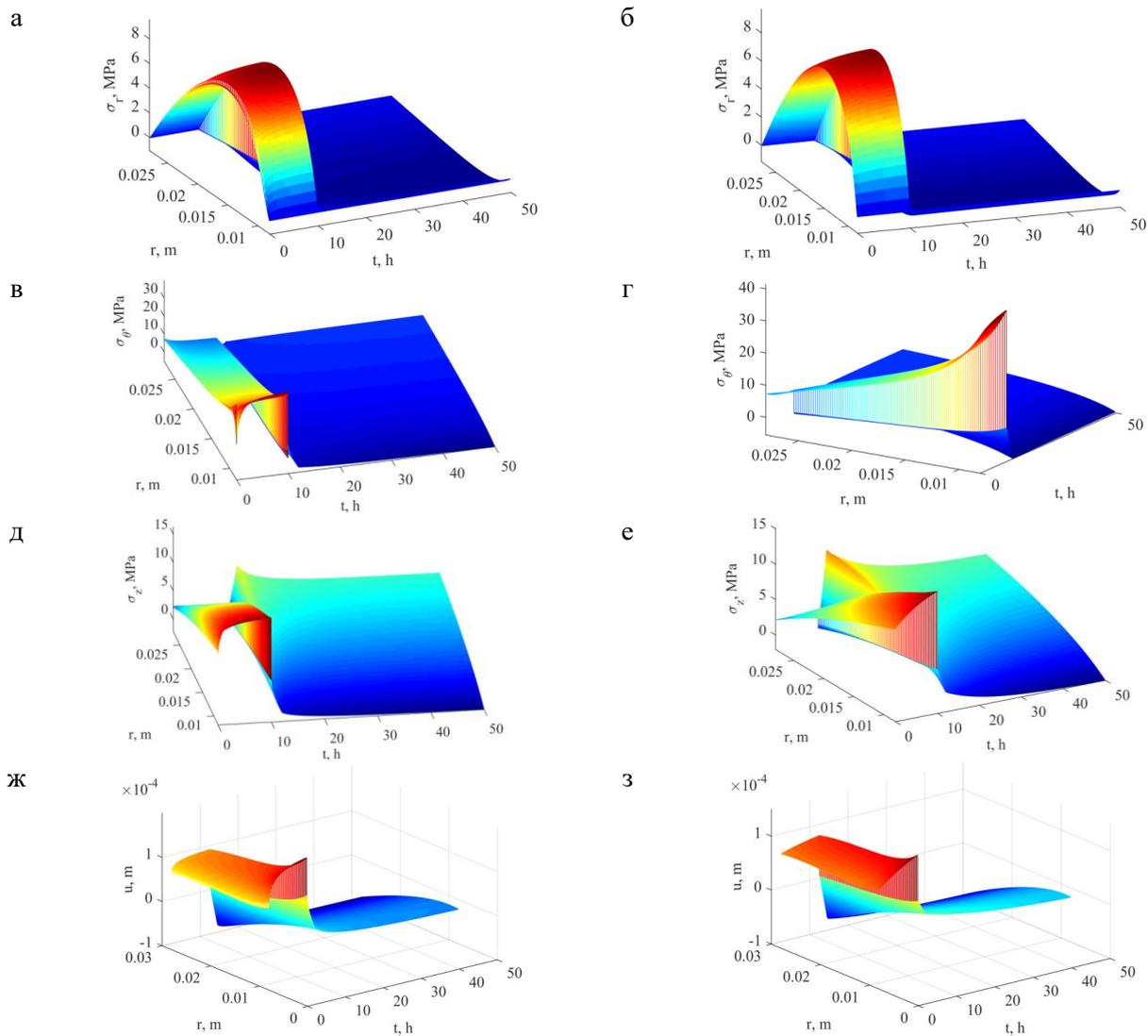


Рис. 2: а, б – радиальные напряжения σ_r ; в, г – окружные напряжения σ_θ ; д, е – осевые напряжения σ_z ; ж, з – перемещения u

Анализируя графики на *рис. 2*, получаем, что значения напряжений и перемещений, полученных при рассмотрении нелинейного и линейризованного решений, мало отличаются друг от друга, за исключением результатов, полученных на начальном этапе времени. В нелинейной постановке в момент времени $t = 0$ ч возникает скачок – неустановившаяся ползучесть, которая является отличительной чертой полимерных материалов, учитываемая при помощи уравнения Максвелла – Гуревича.

На *рис. 3* представлены упругие деформации: а, б – радиальные $\epsilon_{el,r}$; в, г – окружные $\epsilon_{el,\theta}$; д, е – осевые $\epsilon_{el,z}$. На *рис. 4* представлены высокоэластические деформации: а, б – радиальные $\epsilon_{cr,r}$; в, г – окружные $\epsilon_{cr,\theta}$; д, е – осевые $\epsilon_{cr,z}$.

Анализируя *рис. 3, 4* получаем, что, как и с напряжениями, в линейризованном решении нет скачка – неустановившейся ползучести. Помимо этого, упругие радиальные деформации $\epsilon_{el,r}$ на внутренней грани цилиндра, полученные при линейризованном решении, в 1,5 раза больше, чем при нелинейной постановке. Упругие осевые деформации $\epsilon_{el,z}$ на внешней грани цилиндра, полученные при линейризованном решении, в 1,3 раза больше, чем при нелинейном.

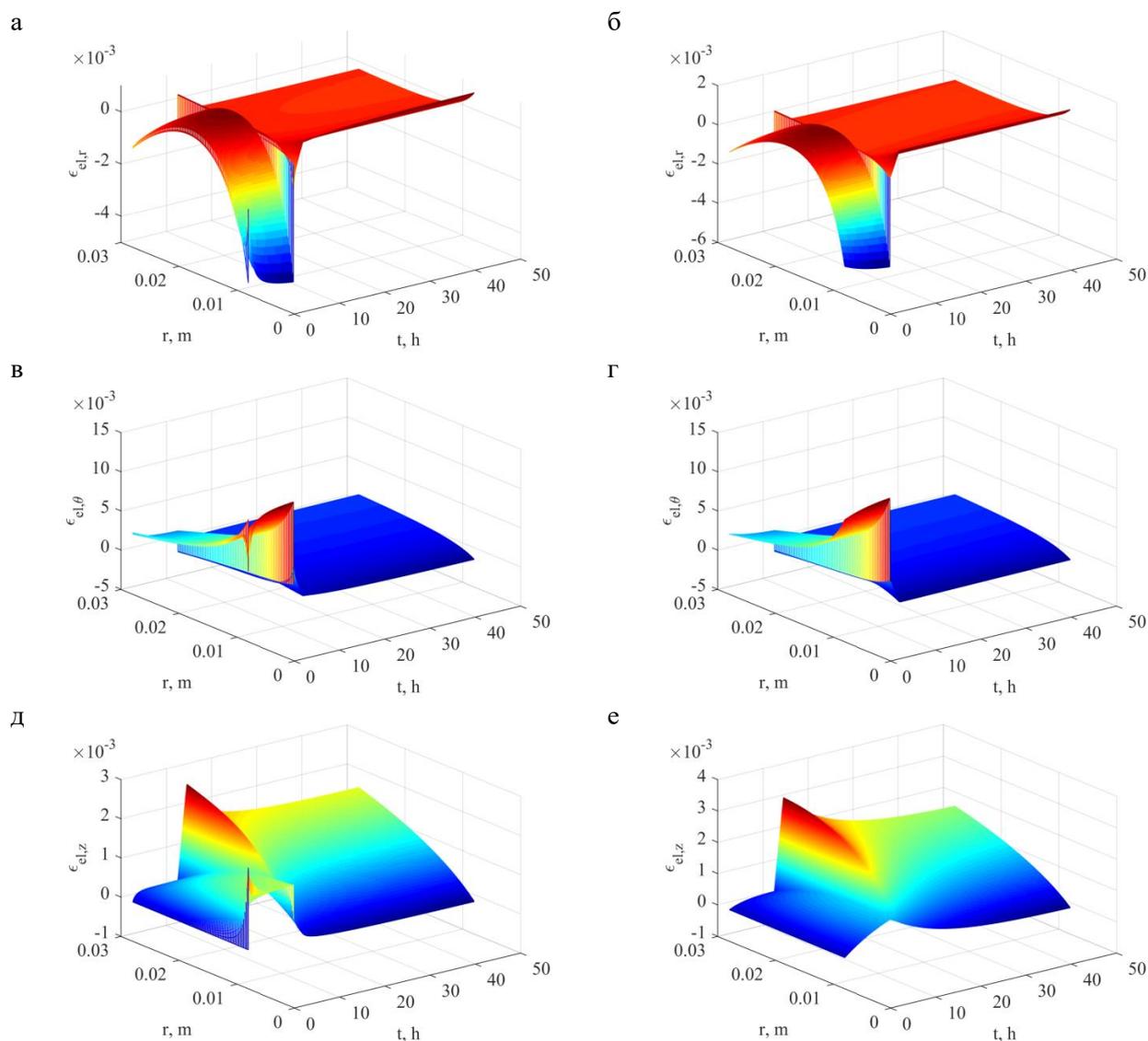


Рис. 3. Упругие деформации $\epsilon_{el,r}$, $\epsilon_{el,\theta}$, $\epsilon_{el,z}$;

а, в, д – нелинейризованное решение; б, г, е – линейризованное решение

Высокоэластические радиальные $\epsilon_{cr,r}$, окружные $\epsilon_{cr,\theta}$ и осевые $\epsilon_{cr,z}$ деформации на внутренней поверхности цилиндра, полученные при нелинейной постановке решения, в 2,5 раза больше, чем при линеаризованном. На наружной поверхности цилиндра деформации практически совпадают.

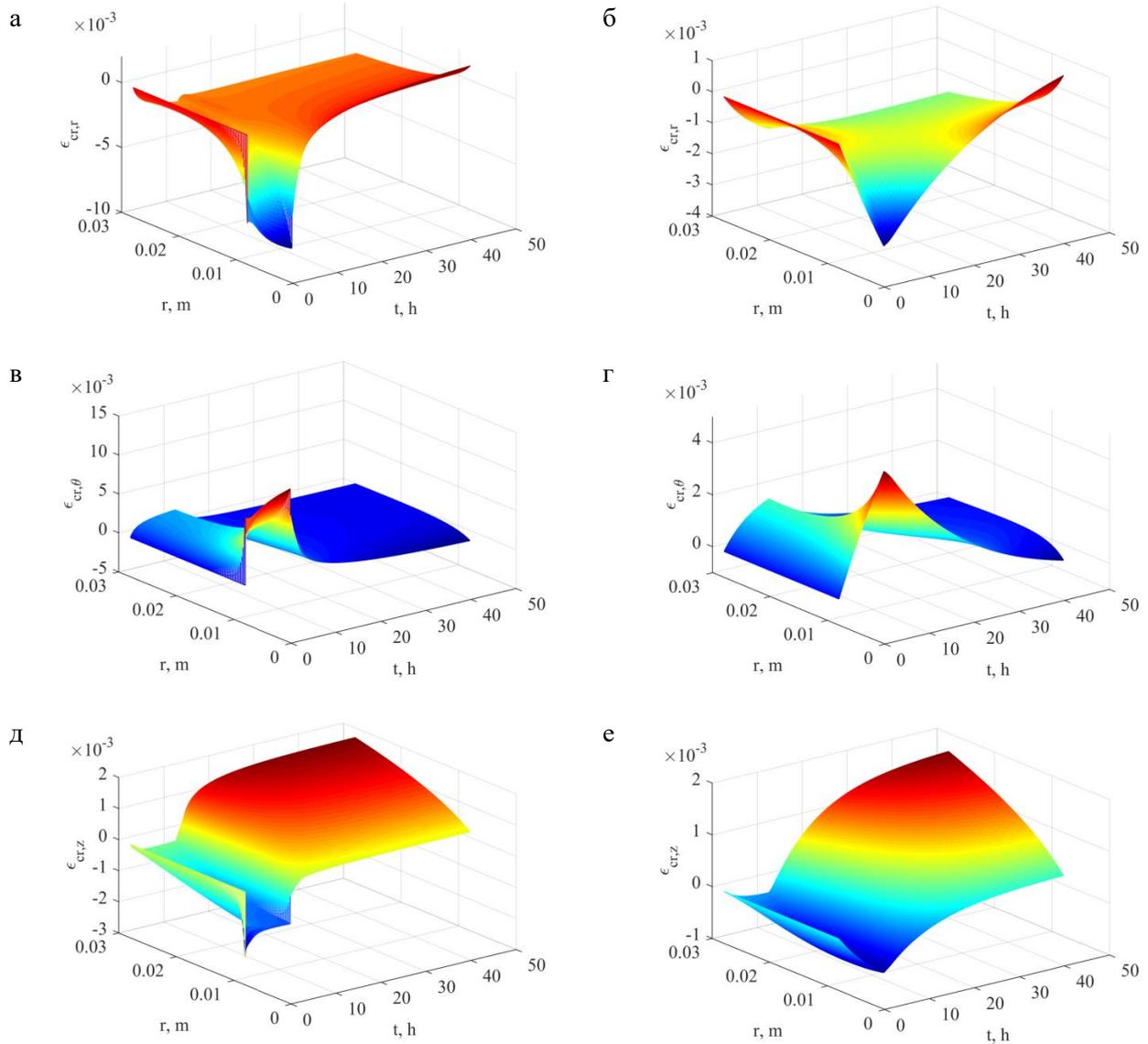


Рис. 4. Высокоэластические деформации $\epsilon_{cr,r}$, $\epsilon_{cr,\theta}$, $\epsilon_{cr,z}$; а, в, д – нелинейная постановка задачи; а, в, д – линеаризованное решение

Заключение

Таким образом, для определения приблизительного напряжённого состояния в теле вполне достаточно рассмотрения задачи в линеаризованном виде. При определении деформированного состояния необходимо рассматривать задачу исключительно в нелинейной постановке.

Библиография

1. Beskopylny A.N., Fominov E.V., Shuchev C.G., Egorov M.S. The influence of thermodynamical characteristics of high speed steels on temperature and forces values when turning construction steel // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2020. V. 996, N 1. P. 012003.

2. Beskopylny A., Meskhi B., Onishkov N., Korotkin V. Strength Characteristics Analysis of Structurally Inhomogeneous Steel Gears // International Scientific Siberian Transport Forum. Springer. Cham. 2019. P. 894–903.

3. Лесняк Л.И., Языев Б.М., Литвинов С.В. Моделирование остаточных напряжений в полимерном цилиндре, возникающих от вращения и остывания исходного материала // Новые полимерные композиционные материалы: материалы XVI Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2020. С. 245–250.

4. Lesnyak L.I., Yazyev B.M., Avakov A.A., Dubovitskaya L.L. Modeling of residual stresses in a polymer cylinder arising from rotation and cooling of the starting material // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. P. 202–208.

БРОМИРОВАННЫЕ И ХЛОРИРОВАННЫЕ В ЯДРО АРОМАТИЧЕСКИЕ СОПОЛИСУЛЬФОНЫ

*Темираев К.Б.¹, Худоян М.В.¹, Мишенина И.В.¹, Шустов Г.Б.²

¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(Государственный технологический университет)

²Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

*temiraevkonstantin@yandex.ru

Синтезированы и исследованы свойства ароматических сополисульфонов, содержащих атомы хлора или брома в ароматических ядрах; установлено, что сополисульфоны обладают высоким кислородным индексом и способны к термическому структурированию.

Ключевые слова: 2,2-ди-(4-гидроксифенил)-пропан, фенолфталеин, 4,4'-дихлордифенилсульфон, гексахлорбензол, декабромдифенилоксид.

BROMINATED AND CHLORINATED TO THE CORE AROMATIC COPOLYSULFONS

Temiraev K.B.¹, Khudoyan M.V.¹, Mishenina I.V.¹, Shustov G.B.²

¹North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University)

²Kabardino-Balkarian State University

The properties of aromatic copolysulfones containing chlorine or bromine atoms in aromatic nuclei have been synthesized and investigated; it was found that copolysulfones have a high oxygen index and are capable of thermal structuring.

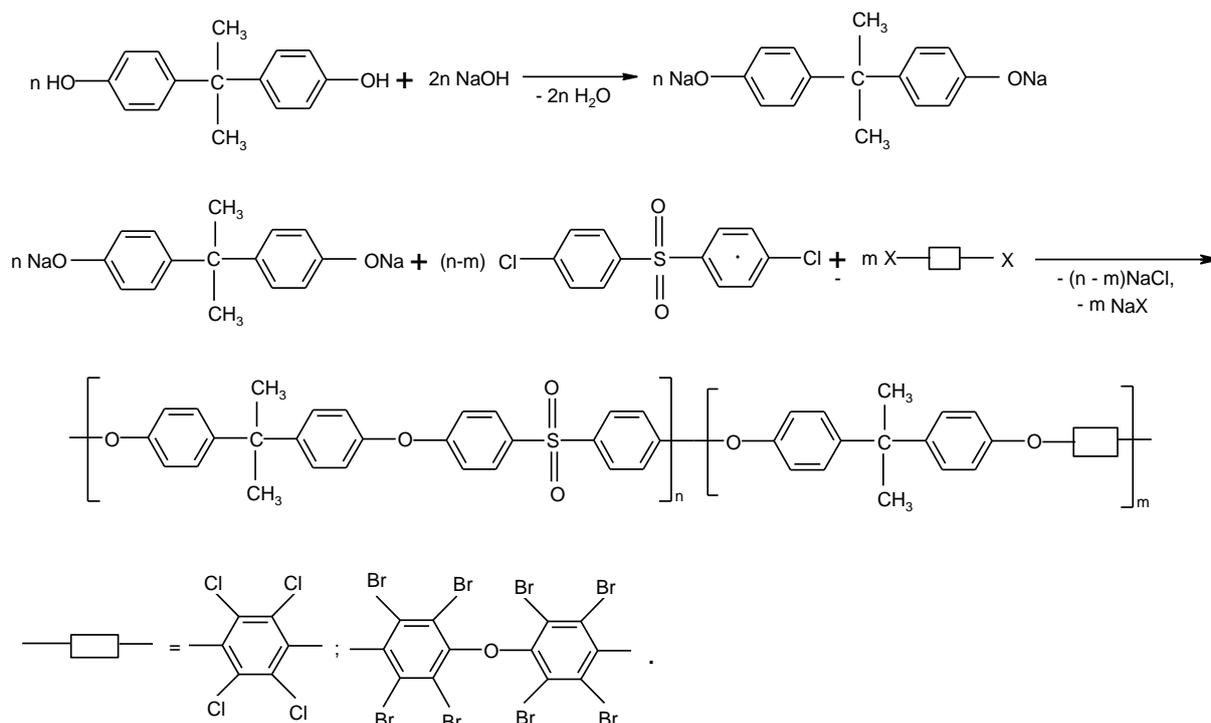
Keywords: 2,2-di-(4-hydroxyphenyl)-propan, phenolphthalein, 4,4'-dichlorodi-phenyl-sulfone, hexachlorobenzene, decabromodiphenyloxide.

Промышленный полисульфон (ПСФ) получают взаимодействием безводной динатриевой соли 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана (бисфенола А) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) в среде апротонного диполярного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО) [1–3]. Атомы хлора в ДХДФС активированы сульфоновой группой SO₂ [3]. Более высокой температурой стеклования и улучшенной растворимостью в органических растворителях характеризуется ПСФ фенолфталеина (ФФТ) [4].

В настоящее время ПСФ широко применяется в различных изделиях современной техники благодаря наличию у него комплекса ценных с практической точки зрения свойств ПСФ [5–8]. Это обстоятельство вызывает рост требований к свойствам ПСФ, который по ряду характеристик уже не вполне удовлетворяет предъявляемым требованиям.

Полисульфоны относятся к самозатухающим полимерам, кислородный индекс которых равен 30 [9]. Но во многих случаях на практике от ПСФ требуется более высокая огнестойкость, и это остается актуальной проблемой. Немаловажным является также расширение ассортимента материалов на основе ПСФ.

Исходя из этого нами осуществлен синтез галогенсодержащих сополисульфонов различного строения и составов и исследованы их свойства. Синтез сополисульфонов осуществляли в соответствии со схемой:



Сополисульфоны получены с гексахлорбензолом (ГХБ), декабромдифенилоксидом (ДБДФО). Выбор данных соединений обусловлен прежде всего их доступностью, так как они являются промышленными продуктами. Так, например, ДБДФО широко применяется как химически не связанный антипирен (в качестве добавки для различных полимеров).

Синтез полимеров осуществляли в среде ДМСО в инертной атмосфере (N₂). Подробности синтеза сополисульфонов изложены нами ранее [10]. Следует отметить, что условия синтеза сополисульфонов сознательно выбраны идентичными условиям синтеза самого ПСФ в промышленности, учитывая существующие технологии его получения. Все сополисульфоны получены с выходом, близким к количественному, и высокой приведенной вязкостью, что свидетельствует о полноте протекания реакции поликонденсации в выбранных условиях. Кроме того, из этого следует, что состав сополимеров соответствует составу исходной смеси мономеров. Состав и свойства сополимеров приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

Состав и свойства галогенсодержащих сополисульфонов

Состав сополисульфонов, мол. %			Выход, %	η _{прив.} , дЛ/г	T _{ст.} , °C	T _{10%} , °C	КИ, %
Бисфенол	ДХДФС	Полигалогенид					
Бисфенол А		ГХБ					
	95	5	95	0,56	190	460	26
	90	10	95	0,57	190	450	26
	80	20	95	0,65	—	450	28
	70	30	90	0,92	190	430	32
	60	40	90	0,43	—	455	36
	50	50	90	0,43	—	—	—
	40	60	90	0,36	195	435	—
	0	100	95	НР	190	435	—
ФФТ	80	20	97	0,27	262	470	34
	60	40	95	0,43	265	455	—
	40	60	95	0,53	265	465	—
	20	80	90	0,30	262	460	—
	0	100	90	0,35	265	430	—
Бисфенол А		ДБДФО					
	99	1	97	0,47	200	460	25
	97	3	95	1,05	170	418	27
	95	5	95	0,50	200	420	28
	90	10	95	0,68	190	425	36
	0	100	95	0,04	230	341	—

Строение сополисульфонов подтверждено элементным анализом, ИК-спектроскопией. Турбидиметрическим титрованием подтверждено образование сополимеров, а не смеси гомополимеров.

В соответствии с правилами замещения в бензольном ядре атомы галогенов и простая эфирная связь являются ориентантами первого рода. В соответствии с этим в гексахлорбензоле замещение будет идти преимущественно в положениях 1 и 4, а в декабромдифенилоксиде в положениях 1 и 6. Для подтверждения этого были сняты ЯМР ^{13}C -спектры низкомолекулярных продуктов взаимодействия гексахлорбензола с бисфенолятом в ДМСО. В них содержатся сигналы при 124,04; 127,01; 128,66 и 132,24 м.д., свидетельствующие о преимущественном протекании замещения в гексахлорбензоле по положениям 1 и 4.

По данным рентгеноструктурного анализа синтезированные полимеры являются аморфными материалами. Исключение составляет сополисульфон на основе бисфенола А и 40 мол. % ГХБ, содержащий кристаллическую фазу.

Полиэфир бисфенола А и гексахлорбензола не растворим в органических растворителях. Сополисульфоны бисфенола А и ГХБ растворимы в частично хлорированных углеводородах, ДМСО, ДМФА, ДМАА, НМП. По мере увеличения содержания в сополисульфонах остатков ГХБ растворимость полимеров понижается, о чем можно судить по смещению максимумов кривых турбидиметрического титрования сополисульфонов в сторону меньших количеств осадителя. Напротив, увеличение содержания в сополисульфонах остатков ДБДФО способствует улучшению растворимости сополисульфонов.

ДБДФО – один из наиболее известных бромсодержащих антипиренов с широким диапазоном применения [11]. Сополисульфоны на основе ФФТ хорошо растворимы в перечисленных выше растворителях и характеризуются улучшенной растворимостью по сравнению с аналогичными сополисульфонами бисфенола А. Из большинства синтезированных полимеров поливом из раствора образуют гибкие прочные пленки.

Динамическим термогравиметрическим анализом (ДТГА) оценена термостойкость синтезированных сополисульфонов на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. Установлено, что введение элементов ГХБ понижает температуру потери 10 % массы сополисульфонов на 30 °С вне зависимости от строения бисфенола. Аналогичное влияние на термостойкость сополисульфонов оказывают остатки ДБДФО. При этом температура потери 10% массы для сополисульфона с элементами ДБДФО на 30 °С ниже, чем у аналогичного сополисульфона с остатками ГХБ. Возможно, это связано с меньшей прочностью связи атома брома с ароматическим ядром по сравнению с прочностью связи с ароматическим ядром атома хлора (энергия связи $C_{ар.-Cl}$ равна 100 ккал/моль, а связи $C_{ар.-Br}$ 80 ккал/моль [12]).

Термомеханическим анализом определена температура стеклования ($T_{ст.}$) полимеров (табл. 1). Установлено, что $T_{ст.}$ гомополимеров ГХБ с бисфенолом А и ФФТ практически совпадает с $T_{ст.}$ их сополисульфонов. При этом $T_{ст.}$ галогенсодержащих сополисульфонов на основе ФФТ на 70 °С выше, чем у аналогичных сополисульфонов бисфенола А, что наблюдается и у соответствующих ПСФ этих бисфенолов.

Методом кислородного индекса (КИ) охарактеризована устойчивость пленочных образцов синтезированных полимеров к воздействию пламени (табл. 1). При этом следует учитывать, что у пленочных образцов обычно КИ ниже, чем у толстостенных (блочных) образцов этого же полимера. Элементы ГХБ оказывают влияние на КИ сополисульфонов при содержании 20 мол. %. Сополисульфоны на основе ФФТ имеют более высокие значения КИ по сравнению с аналогичными сополисульфонами бисфенола А. ДБДФО оказывает более эффективное влияние на КИ сополисульфонов по сравнению с ГХБ. Увеличение КИ сополисульфонов начинается при содержании ДБДФО 10 мол. % и выше.

Установлено, что сополисульфоны, содержащие элементы ДБДФО, претерпевают термическое структурирование, образуя трехмерные «сшитые» структуры в области температур 225–240 °С в зависимости от состава. Найдено, что с увеличением содержания элементов ДБДФО температура начала термического структурирования сополисульфонов снижается. Способность сополисульфонов, содержащих элементы ДБДФО, образовывать «сшитые» структуры под воздействием температуры, представляется весьма важным свойством, так как в этом случае при воздействии пламени не будут образовываться капли расплава, обычно являющиеся вторичными источниками распространения возгорания.

Пленочные образцы синтезированных сополисульфонов испытаны на устойчивость к воздействию водных растворов 3 %-ной серной кислоты, 10 %-ной соляной кислоты, концентрированной соляной кислоты, 10 %-ного и 40 %-ного гидроксида натрия. Установлено, что наибольшая убыль массы (0,55 %) за 2600 часов экспозиции отмечена для образца, содержащего 10 моль. % ДБДФО в 40 %-ном растворе NaOH. Полученные результаты испытания образцов в водных растворах кислот и щелочей различной концентрации позволяют заключить, что синтезированные сополисульфоны являются полимерами с высокой химической устойчивостью.

В результате проведенных исследований получены новые полимеры на основе промышленного ароматического ПСФ, обладающие повышенной устойчивостью к воздействию пламени, высокой химической стойкостью при длительном контакте с водными растворами минеральных кислот и щелочей различной концентрации, способные к термическому структурированию. Синтезированные в данной работе галогенированные сополисульфоны могут быть использованы как самостоятельные материалы с высокой огнестойкостью, а также в качестве добавок и покрытий для других полимеров с целью повышения их огнестойкости.

Библиография

1. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties // J. Polym. Sci. A. 1967. № 5. P. 2375–2378.
2. Темираев К.Б., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Закономерности образования простых ароматических полиэфиров // 1985. 49 с. Деп. в ВНИТИ. № 333хп-85 Деп.
3. Беев А.А., Микитаев А.К., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Черкесова Р.А., Цурова А.Т., Кушхов Х.Б. Синтез полисульфонов в условиях гомогенной поликонденсации // Известия КБГУ. 2015. Т. V, № 6. С. 72–78.
4. Виноградова С.В., Коршак В.В., Салазкин С.Н., Кульков А.А. Ароматические простые полиэфиры кардового типа // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14, № 12. С. 2545.
5. Зенитова Л.А., Штейнберг Е.М. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // Международный научно-исследовательский журнал. 2012. № 6(6). С. 23–28.
6. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.М. Применение и производство полисульфона. Обзор // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 20. С. 168–171.
7. Баранов А.Б., Пексимов О.Е., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н. Л. Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфурна // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11, № 5. С. 87–90.
8. Милицкова Е.А., Андрианова Н.В. Ароматические полисульфоны. М.: НИИТЭХИМ. 1977. Вып. 3 (42). 79 с.
9. Шустов Г.Б. Ароматические полиэфиры с повышенной огнестойкостью // Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик: КБГУ, 1981. С. 49–77.
10. Темираев К.Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блок сополимеров на их основе: дисс. ... д-ра хим. наук. Нальчик: КБГУ, 2000. 324 с.
11. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980. 274 с.
12. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 390 с.

ГИБКОЦЕПНЫЕ СОПОЛИСУЛЬФОНЫ

*Темираев К.Б.¹, Худоян М.В.¹, Мишенина И.В.¹, Шустов Г.Б.²

¹*Северо-Кавказский горнометаллургический институт
(Государственный технологический университет)*

²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова*

*temiraevkonstantin@yandex.ru

Синтезированы ароматические сополисульфоны с метиленовыми и пара-ксилиленовыми группами в основной цепи. Установлено, что при содержании до 30 мол. % метиленовых и пара-ксилиленовых групп не ухудшает свойства сополимеров по сравнению с полисульфоном.

Ключевые слова: бисфенол А, 4,4'-дихлордифенилсульфон, хлористый метилен, пара-ксилилендихлорид, полисульфон, сополисульфоны, приведенная вязкость, температура стеклования, температура потери 10 % массы, кислородный индекс, показатель текучести расплава.

FLEXIBLE-CHAIN COPOLYSULFONES

Temiraev K.B.¹, Khudoyan M.V.¹, Mishenina I.V.¹, Shustov G.B.²

¹*North Caucasian Mining and Metallurgical Institute (State Technological University)*

²*Kabardino-Balkarian State University*

Aromatic copolysulfones with methylene and para-xylylene groups in the main chain have been synthesized. It was found that when the content is up to 30 mol. % of methylene and para-xylylene groups does not impair the properties of copolymers in comparison with polysulfone.

Keywords: bisphenol A, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, methylene chloride, para-xylenedichloride, polysulfone, copolysulfones, reduced viscosity, glass transition temperature, 10 % mass loss temperature, oxygen index, melt flow index.

Полисульфон (ПСФ) 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана (бисфенола А) является представителем полиариленоксидов – ароматических простых полиэфиров – важного класса термостойких полимеров [1]. ПСФ был разработан фирмой Union Carbide и выпускается промышленностью с 1965 года [2]. В промышленности синтез ПСФ осуществляется взаимодействием безводной динатриевой соли бисфенола А с 4,4'-дихлордифенилсульфоном в диметилсульфоксиде в атмосфере азота [3]. Наиболее значимыми областями применения ароматических полисульфонов являются электроника, электротехника, авиакосмическая промышленность, транспортное машиностроение, медицинское оборудование, бытовая техника, строительство [4–7].

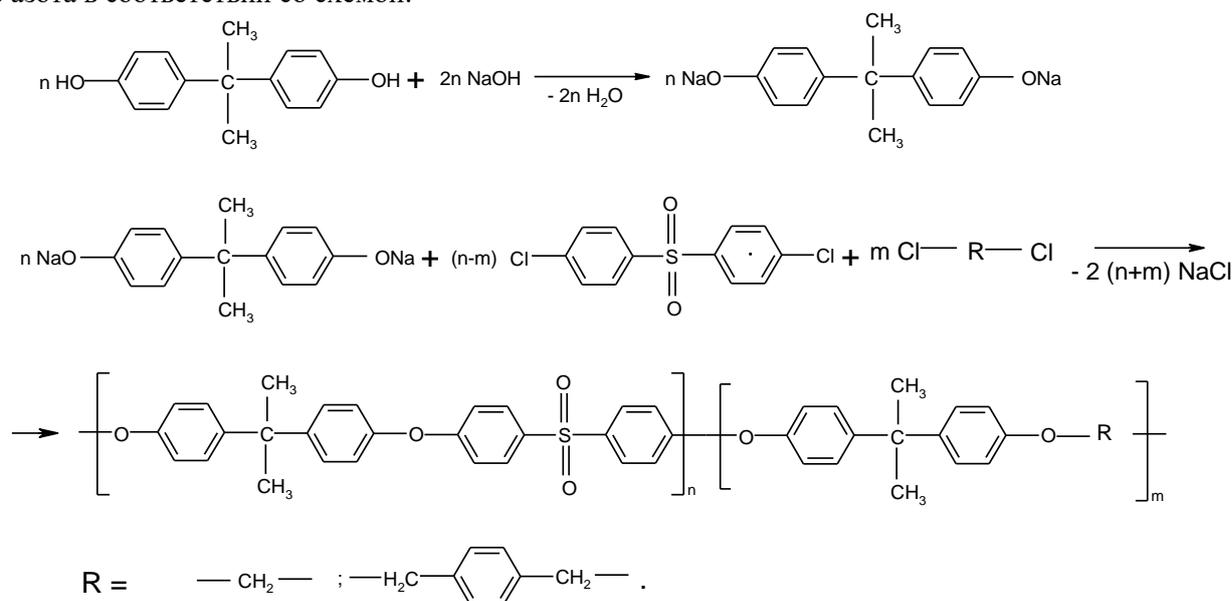
В промышленности переработка ПСФ в изделия производится формованием его расплава. Вследствие высокой вязкости расплава ПСФ для его переработки требуется высокая температура не ниже 380 °С [8], при которой начинается распад полимера и ухудшается качество изделий. Помимо этого, высокая температура требует большого расхода электроэнергии, ведущей к ухудшению экономических показателей производства. Высокая вязкость расплава обусловлена наличием в основной цепи макромолекулы ПСФ жестких и сильнополярных дифениленсульфоновых фрагментов, создающих сильное межцепное взаимодействие. Следует также отметить, что наиболее слабой в основной цепи полисульфона является связь С–S, с которой начинается его термодеструкция [9].

Исходя из изложенного, улучшению свойств полисульфона может способствовать снижение содержания в нем дифениленсульфоновых элементов за счет снижения жесткости основной цепи макромолекулы, ослабления межцепного взаимодействия, а также уменьшения содержания термически нестойких связей C–S.

Повышения термопластичности гетероцепных ароматических полимеров добиваются введением в основную цепь их макромолекул “шарнирных” групп, способствующих повышению ее гибкости, таких, например, как простая эфирная связь, метиленовая группа CH₂ и другие [10–12].

Учитывая актуальность данной проблемы, представлялись целесообразными синтез и исследование сополисульфонов, содержащих в основной цепи вместо части дифениленсульфоновых звеньев метиленовые или пара-ксилиленовые элементы.

Синтез сополисульфонов осуществляли взаимодействием предварительно полученной безводной динатриевой соли бисфенола А в среде диметилсульфоксида со смесью 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) и хлористого метилена (ХМ) или α,α'-пара-ксилилендихлорида (ПКДХ) в атмосфере азота в соответствии со схемой:



Состав и свойства сополисульфонов приведены в *табл. 1*.

Таблица 1

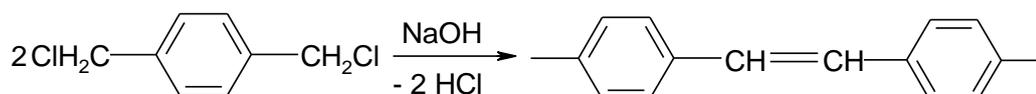
Состав и свойства сополисульфонов

Состав сополисульфонов, мол. %		Выход, %	η _{прив.} , дл/г	T _{ст.} , °C	T _{10%} , °C	КИ, %	σ _{p.} , МПа	ε _{p.} , %
ДХДФС	ХМ							
100	0	95	0,40	195	460	28	88	30
90	10	95	0,94	195	460	26	73	43
70	30	95	0,78	172	445	24	68	39
50	50	97	0,54	155	420	22	49	35
30	70	95	0,48	130	410	—	49	33
0	100	95	0,40	85	405	20	48	80
ДХДФС		ПКДХ						
90	10	95	0,42	180	455	26	39	20
70	30	97	0,39	165	435	25	—	—
50	50	95	0,37	150	410	24	—	—
30	70	95	0,36	125	380	23	—	—
10	90	95	0,36	105	385	21	—	—
0	100	95	0,40	100	385	20	—	—

Сополисульфоны получены с высокими значениями приведенной вязкости и выходом, близким к количественному. Данное обстоятельство позволяет заключить, что в выбранных условиях поликонденсация протекает полностью, и состав сополимеров соответствует составу исходной смеси. Подробности синтеза сополисульфонов изложены нами ранее [13].

Сополисульфоны со звеньями хлористого метилена растворимы в широком круге органических растворителей – хлористом метилена, хлороформе, дихлорэтане, симм-тетрахлорэтане, ДМФА, ДМАА, 1,4-диоксане, ТГФ. Сополисульфоны с α,α' -пара-ксилилендихлоридом окрашены в желтый цвет, интенсивность которого возрастает с увеличением содержания α,α' -пара-ксилилендихлорида. Наряду с этим растворимость сополисульфонов с увеличением содержания фрагментов пара-ксилилена снижается. При поликонденсации α,α' -пара-ксилилендихлорида с бисфенолами для синтеза полиэфиров Ямадзак и Имаи [14, 15] наблюдали образование нерастворимого желтого продукта. Впоследствии они исследовали условия реакции, необходимые для полимеризации α,α' -дигалогенксиолов в полипарафенилен.

Было показано, что вследствие применения в реакции сильного основания (щелочи) будет превалировать механизм, подобный методу дегидрохлорирования, посредством чего анион ксилидина реагирует с бензилхлоридом. В результате возможно образование стильбеновых фрагментов с системой сопряженных связей, включенных в основную цепь сополисульфонов, которые ответственны за появление окраски:



Для исключения или сведения к минимуму этого побочного процесса целесообразным представляется проведение синтеза с применением K_2CO_3 , что является предметом отдельного исследования.

Поливом из раствора сополисульфоны с остатками хлористого метилена образуют прочные бесцветные, прозрачные пленки, некоторые характеристики которых приведены в *табл. 1*.

Представляло интерес оценить влияние замены части дифенилсульфоновых звеньев на метиленовые или пара-ксилиленовые элементы в основной цепи сополисульфонов на реологические характеристики расплава синтезированных сополисульфонов. С этой целью определены показатели текучести расплава (ПТР) синтезированных сополисульфонов. Полученные результаты приведены в *табл. 2*.

Таблица 2

Условия определения и величина ПТР сополисульфонов

Состав сополисульфона		Температура, °С	Нагрузка, кг/см ²	ПТР, г/10 мин
ДХДФС	ХМ			
100	0	350	30	7,3
90	10	300	30	4,0
70	30	250	30	1,0
50	50	250	30	1,2
30	70	250	30	5,0
0	100	185	1,7	4,0
ДХДФС	ПКДХ			
95	5	350	30	9,9
90	10	350	0,45	1,35
30	70	190	1,7	1,92
10	90	190	4,2	2,50

Анализ результатов определения ПТР сополисульфонов показывает, что введение даже сравнительно небольшого количества (5–10 мол. %) фрагментов ХМ или ПКДХ в основную цепь ПСФ существенно улучшает реологические характеристики расплава образующихся сополисульфонов по сравнению с полисульфоном без существенного ухудшения иных характеристик полисульфона. При этом происходит либо снижение температуры, либо одновременно снижаются и температура, и нагрузка, необходимые для обеспечения течения расплава сополисульфонов.

Внутри рядов сополисульфонов с ростом содержания фрагментов ХМ или ПКДХ при прочих равных условиях увеличивается ПТР.

Библиография

1. Русанов А.Л., Беломоина Н.М. Термо- и терmostойкие ароматические простые полиэфиры на основе гетероциклических бисфенолов // Высокомолек. соед. 2009. Т. 51, № 7. С. 1346.

2. Ли Г., Стоффи Д., Невилл К. Новые линейные полимеры. М.: Химия, 1972. 280 с.
3. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. Poly(aryl ethers) by nucleophilic aromatic substitution. I. Synthesis and properties // *J. Polym. Sci. A*. 1967. № 5. P. 2375–2378.
4. Болотина Н.М., Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических сульфонов // *Пласт. массы*. 2003. № 11. С. 3–7.
5. Зенитова Л.А., Штейнберг Е.М. Полисульфон как функциональный полимерный материал и его производство // *Международный научно-исследовательский журнал*. 2012. № 6 (6). С. 23–28.
6. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.М. Применение и производство полисульфона. Обзор // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, № 20. С. 168–171.
7. Баранов А.Б., Пексимов О.Е., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Шембель Н.Л. Исследование технологических характеристик материалов на основе полисульфурна // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11, № 5. С. 87–90.
8. Милицкова Е.А., Андрианова Н.В. Ароматические полисульфоны. М.: НИИТЭХИМ, 1977. Вып. 3 (42). 79 с.
9. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
10. Акталиева А.Г., Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Саламов А.Х. Термические свойства блок-сополиэфирформалей // *Известия КБГУ*. 2017. Т. VII, № 1. С. 5–9.
11. Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Ароматические полиформали // *Пластические массы*. 2008. № 8. С. 31–34.
12. Шустов Г.Б., Акталиева А.Г., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Кузамышев В.М. Блок-сополиэфирформали // *Известия КБГУ*. 2015. Т. V, № 6. С. 66–67.
13. Темираев К.Б. Синтез и свойства полиэфиров, полиформалей и блок сополимеров на их основе: дис. ... д-ра хим. наук. Нальчик: КБГУ, 2000. 324 с.
14. Yamazaki N., Imai Y. Phase-transfer catalyzed polycondensation of α,α' -dichloro-p-xylene with 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane // *Polym. J*. 1983. V. 15, N 8. P. 603–608.
15. Yamazaki N., Imai Y. Phase-transfer catalyzed polycondensation of α,α'' -dichloro-p-xylene with 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)-propane. II. Some aspects of Phase-transfer catalyzed polycondensation reaction in the tetrahydrofuran – dimethyl sulphoxide/aqueous sodium hydroxide // *Polym. J*. 1985. V. 17, N 2. P. 377.

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 Суг 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 подрисуночных 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: дис... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дис... 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, 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 350 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 25 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

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 00000000000000000130

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.

Авторский указатель Т.Х, 2020

А

- Абрегов М.Х., Бечелова А.Р., Кармоков М.М.** № 4, с. 14–16
Краевая задача для нагруженного уравнения теплопроводности
- Абрегов М.Х.**, см. Бечелова А.Р.
- Азизов И.К.**, см. Карданова З.И.
- Алчагиров Б.Б., Дышексова Ф.Ф., Латипов А.Л., Хоконов Х.Б., Таова Т.М.** № 3, с. 35–37
Метод определения активности компонентов в сплавах металлов по величине работы выхода электронов
- Алчагиров Б.Б., Канаметова О.Х., Хибиев А.Х., Дышексова Ф.Ф.** № 1, с. 15–24
Поверхностное натяжение эвтектического расплава PbBi в вакууме и атмосфере воздуха
- Алчагиров Б.Б., Хибиев А.Х., Канаметова О.Х., Латипов А.Л., Дышексова Ф.Ф., Коков З.А.** № 2, с. 11–16
Определение поверхностного натяжения жидких металлов методом лежащей капли: влияние малых механических колебаний на результаты измерений
- Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Манукянц А.Р., Созаев В.А.** № 3, с. 5–8
К вопросу о скорости электропереноса при контактном плавлении металлов
- Ахкубекова С.Н.**, см. Ахкубеков А.А.
- Ахриев А.С.**, см. Торшхоева З.С.

Б

- Бажева Р.Ч.**, см. Конгапшев А.А.
- Бажева Р.Ч.**, см. Парчиева М.М.
- Бажева Р.Ч.**, см. Ялхороева М.А.
- Баласва С.М.**, см. Беев А.А.
- Баразбиева С.М.**, см. Ржевская Е.В.
- Барокова Е.Б.**, см. Парчиева М.М.
- Барокова Е.Б.**, см. Хаширова С.С.
- Башоров М.Т.**, см. Такова Д.Х.
- Башоров М.Т.**, см. Хакашева Э.В.
- Башоров М.Т.**, см. Чуков Н.А.
- Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Слонов А.Л., Шокумова М.У., Макоева М.В., Гринева Л.Г., Кодзокова М.Х.** № 4, с. 17–24
Микрокапсулированные ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны для 3D-печати
- Бегиева М.Б.**, см. Хасанов В.В.
- Беданокон А.Ю.**, см. Чуков Н.А.
- Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А., Баласва С.М., Мукожева Р.А., Кумышева Ю.А.** № 2, с. 17–24
Влияние условий сополиконденсации на синтез и свойства ароматических сополиэфирсульфонкетонов
- Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., Шокумова М.У., Тленкопачев М.Р., Мирзоева А.А.** № 4, с. 25–32
Полиэфирэфиркетонные композиты с аппретированными углеродными волокнами
- Беева Д.А.**, см. Беев А.А.
- Беева Д.А.**, см. Беев А.А.
- Беева Д.А.**, см. Беев А.А.
- Бероева Л.М.**, см. Кушхов Х.Б., Мукожева Р.А., Хасанов В.В., Кяров А.А., Кишева Ф.А.
- Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Татрокова А.А.** № 2, с. 25–27
Исследование влияния магниевой соли циклогексилфосфоновой кислоты на термостабильность полиолефинов

**Бечелова А.Р., Тхабисимова М.М.,
Лафишева М.М., Абрегов М.Х.** № 4, с. 8–13
Разностная трактовка нелокальной задачи
для уравнения теплопроводности
Бечелова А.Р., см. Абрегов М.Х.
Блиева Л.З., см. Хаширова С.С.
Бородулин А.С., см. Чуков Н.А.
Бородулин А.С., см. Чуков Н.А.

В

Васильева С.В., см. Чуков Н.А.
Виндижева А.С., см. Хаширова С.С.
Виндижева М.К., см. Кушхов Х.Б.
Виндижева М.К., см. Хасанов В.В.

Г

Гошокова М.М., см. Хасанов В.В.
Гринева Л.Г., см. Беев А.А.
Гучинов В.А., см. Беев А.А.

Д

Дадашев Р.Х., Элимханов Д.З. № 1, с. 25–33
Концентрационная зависимость поверхностного натяжения
расплавов таллий–свинец–висмут
по лучевым сечениям (ТЛ:РВ=1:3, 3:1)
Данилова-Волковская Г.М., см. Медведев Р.П.
Долбин И.В., Дубовицкая И.А., Дубовицкая Л.Л., Козлов Г.В. № 1, с. 41–45
Зависимость модуля упругости нанокompозитов
эпоксиполимер/углеродные нанотрубки от температуры сшивания
Долбин И.В., Дубовицкая Л.Л., № 4, с. 33–35
Крамаренко Гас.В., Лапшин В.В., Магомедов Гус.М.
Зависимость степени усиления нанокompозитов
от фазового состояния матричного полимера
Долбин И.В., см. Чуков Н.А.
Дубовицкая И.А., см. Долбин И.В.
Дубовицкая Л.Л., см. Долбин И.В.
Дубовицкая Л.Л., см. Долбин И.В.
Дубовицкая Л.Л., см. Чуков Н.А.
Дышеков А.А., см. Савинцев А.П.
Дышеков А.А., см. Савинцев А.П.
Дышекова Ф.Ф., см. Алчагиров Б.Б.
Дышекова Ф.Ф., см. Алчагиров Б.Б.
Дышекова Ф.Ф., см. Алчагиров Б.Б.

И

Иванов К.Д., см. Осипов А.А.
Инаркиева З.И., см. Парчиева М.М.
Инаркиева З.И., см. Ялхороева М.А.

К

Камболов Д.А., Манукянц А.Р., Созаев В.А. № 3, с. 19–27
Поверхностные свойства металлических систем на основе
Sn, Pb, In и смачивание ими алюминия и меди
Канаметова О.Х., см. Алчагиров Б.Б.
Канаметова О.Х., см. Алчагиров Б.Б.

- Карданова З.И., Азизов И.К., Савинцев А.П.** № 2, с. 5–10
Влияние различных типов желатина на люминесценцию микрокристаллов галогенидов серебра
- Кармоков М.М.**, см. Абрегов М.Х.
- Керэфов Т.О.**, см. Чуков Н.А.
- Кишева Ф.А.**, см. Кушхов Х.Б.
- Клушин В.А.**, см. Медведев Р.П.
- Кодзокова М.Х.**, см. Беев А.А.
- Козлов Г.В.**, см. Долбин И.В.
- Козлов Г.В.**, см. Чуков Н.А.
- Козлова Е.Е.**, см. Чуков Н.А.
- Козлова Е.Е.**, см. Чуков Н.А.
- Коков З.А.**, см. Алчагиров Б.Б.
- Конгапшев А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.** № 1, с. 46–50
Структура, синтез, свойства, применение полиэфирсульфонов (обзор)
- Конгапшев А.А.**, см. Ялхороева М.А.
- Крамаренко Г.В.**, см. Долбин И.В.
- Куготова А.М.**, см. Торшхоева З.С.
- Кумышева Ю.А.**, см. Беев А.А.
- Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Хоконов М.Х.** № 4, с. 5–7
Памяти академика В.Е. Фортова
- Кунижев Б.И.**, см. Торшхоева З.С.
- Курданова Ж.И.**, см. Ржевская Е.В.
- Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Хасанов В.В., Кяров А.А., Кишева Ф.А., Бероева Л.М.** № 2, с. 28–34
Исследование электровосстановления ионов церия на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах при $T = 973$ К
- Кяров А.А.**, см. Кушхов Х.Б.
- Кяров А.Х.**, см. Савинцев А.П.
- Кяров А.Х.**, см. Савинцев А.П.

Л

- Ламашвили Л.С., Такова Д.Х., Хаширова С.Ю.** № 3, с. 38–41
Синтез полифениленсульфида на основе дихлор-, дибромбензола
- Ламашвили Л.С.**, см. Такова Д.Х.
- Лапшин В.В.**, см. Долбин И.В.
- Латипов А.Л.**, см. Алчагиров Б.Б.
- Латипов А.Л.**, см. Алчагиров Б.Б.
- Лафишева М.М.**, см. Бечелова А.Р.
- Лесняк Л.И., Чепурненко А.С., Литвинов С.В., Языев Б.М.** № 4, с. 37–42
Изменение напряженно-деформированного состояния полимерного цилиндра при переменных физических и температурных нагрузках
- Литвинов С.В.**, см. Лесняк Л.И.

М

- Магомедов Г.М.**, см. Долбин И.В.
- Макоева М.В.**, см. Беев А.А.
- Маламатов А.Х., см. Ржевская Е.В., Курданова Ж.И., Баразбиева С.М., Хаширов А.А., Малкандуев Ю.А.**, см. Такова Д.Х.
- Манукянц А.Р.**, см. Ахкубеков А.А.
- Манукянц А.Р.**, см. Камболов Д.А.

Медведев Р.П., Скрылёв А.В., Клушин В.А., Данилова-Волковская Г.М. Применение фосфогипса в качестве наполнителя для полимеров. Зависимость свойств композиции от размера частиц	№ 1,	с. 51–56
Микитаев М.А., см. Такова Д.Х. Микитаев М.А., см. Хакаяшева Э.В. Мирзоева А.А., см. Беев А.А. Мишенина И.В., см. Темираев К.Б. Мукожева Р.А., см. Беев А.А. Мукожева Р.А., см. Кушхов Х.Б. Мукожева Р.А., см. Хасанов В.В. Мусов И.В., см. Беев А.А.		
Н		
Новосадов В.С. Движущие силы растекания. Влияние инерционных сил, вязкости и вертикальных сил на кинетику процесса	№ 1,	с. 34–40
О		
Осипов А.А., Иванов К.Д. Применение нестехиометрической модели к оценке поверхностных эффектов в системах с химическим взаимодействием компонентов на примере системы оксидная фаза–жидкий металл	№ 1,	с. 10–14
П		
Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б., Хараев А.М. Синтез ароматических полиэфирсульфонов блочного строения Парчиева М.М., см. Ялхороева М.А.	№ 3,	с. 42–45
Р		
Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Курданова Ж.И., Баразбиева С.М., Хаширов А.А., Маламатов А.Х. Стеклонаполненные композитные материалы на основе полиариленэфирсульфонов	№ 2,	с. 35–42
С		
Савинцев А.П., Дышеков А.А., Кяров А.Х. Внутрирезонаторная обработка полиметилметакрилата излучением медного лазера	№ 3,	с. 9–18
Савинцев А.П., Дышеков А.А., Кяров А.Х. Тепловое разрушение полиметилметакрилата импульсно-периодическим лазерным излучением	№ 3,	с. 28–34
Савинцев А.П., см. Карданова З.И. Савинцев А.П., см. Кунижев Б.И. Скрылёв А.В., см. Медведев Р.П. Слонов А.Л., см. Беев А.А. Слонов А.Л., см. Беев А.А. Слонов А.Л., см. Ржевская Е.В. Созаев В.А., см. Ахкубеков А.А. Созаев В.А., см. Камболов Д.А.		
Т		
Такова Д.Х., Ламашвили Л.С., Микитаев М.А., Малкандуев Ю.А., Башоров М.Т. Способы получения полифениленсульфидов	№ 2,	с. 43–46

Ц

Щечоева А.Х., см. Торшхоева З.С.

Ч

Чуков Н.А., Бородулин А.С., Керефов Т.О., № 3, с. 51–55
Козлова Е.Е., Хашхожева Р.Р.

Конденсационные мономеры и полиэфиркетоны на их основе
Чуков Н.А., Бородулин А.С., Козлова Е.Е., № 1, с. 57–61
Васильева С.В., Беданокоев А.Ю.

ДДТ и его производные в качестве перспективных
мономеров для получения полиэфиркетонов
Чуков Н.А., Дубовицкая Л.Л., Долбин И.В., № 1, с. 62–67
Козлов Г.В., Башоров М.Т.

Кинетика формирования кольцеобразных структур углеродных
нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах
Чепурненко А.С., см. Лесняк Л.И.

Ш

Шаов А.Х., см. Бесланеева А.Н.

Шетов Р.А., см. Хакаяшева Э.В.

Шетов Р.А., см. Хасанов В.В.

Шокумова М.У., см. Беев А.А.

Шокумова М.У., см. Беев А.А.

Шокумова М.У., см. Беев А.А.

Шустов Г.Б., см. Темираев К.Б.

Шустов Г.Б., см. Темираев К.Б.

Э

Элимханов Д.З., см. Дадашев Р.Х.

Я

Языев Б.М., см. Лесняк Л.И.

Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Конгапшев А.А., № 3, с. 56–59
Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.

Ароматические полиэфирсульфоны
с улучшенными эксплуатационными характеристиками

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ X, № 4, 2020

Редактор *Т.П. Ханиева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Т.П. Ханиева*

В печать 13.12.2020. Формат 60x84 1/8.
Печать трафаретная. Бумага офсетная.
9,30 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 8843.
Дата выхода в свет 25.12.2020.

Адрес издателя: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Издательство КБГУ.