

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ XII, № 6, 2022

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

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

Редакционная коллегия

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

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

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2022

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

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

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

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2022

© Kabardino-Balkarian State University, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Гайтукиева З.Х., Кунижев Б.И., Кучменов М.А. Температурная зависимость функции Грюнайзена для полиэтилена и полиметилметакрилата	5
Магомедов Гас.М., Долбин И.В. Сравнительный скейлинговый анализ усиления полиуретана графеном и углеродными нанотрубками	10
Ошхунов М.М., Есанкулова М.Х. О моделировании температурных режимов в трубопроводах с использованием греющихся кабельных сетей	13

ХИМИЯ

Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. Биоразлагаемые композиции на основе полиолефинов и эластомеров	17
Игнатов А.В., Мозгин С.А. Направленное формирование комбинированного полимерного слоя при сборке вал-втулочных соединений деталей машин	23
Когут Д.М., Буланаева-Климова Н.Ю. Влияние технологического клея на тепловые свойства стеклопластиков	31
Кяров А.А., Мукожева Р.А., Хочуев И.Ю., Машуков Н.И., Борукаев Т.А. Использование проекции изобарно-политермической диаграммы растворимости $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Na_2MOO_4) – H_2O для разработки технологии регенерации соды из автоклавных растворов	33
Липин В.А., Пошвина Т.А., Федорова К.А., Фадин А.Ф. Физико-химические свойства полиамфолитов на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов и их комплексов Cu(II)	38
Матвеев Д.Н., Бахтин Д.С., Василевский В.П. Свойства плоских асимметричных мембран из полисульфона, полученных фазоинверсионным способом с использованием различных осадителей	44
Рожнова К.Р., Апрятина К.В., Смирнова Л.А. Синтез хитозан-стабилизированных наночастиц меди и свойства их композитов	50
Смирнова Д.А., Апрятина К.В., Гришин И.Д., Смирнова Л.А. Модификация хитозана привитой сополимеризацией с акрилонитрилом	57
Сокольников С.Р., Пузатова А.В. Разработка композита бетон-полимерные отходы- TiO_2	62
Цурова А.Т., Шокумова М.У., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Определение влияния молекулярной массы полимера на вязкость его раствора	69
Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. Галогенсодержащие сополиэфирсульфонсульфиды	72
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	77

CONTENTS

PHYSICS

Gaytukieva Z.X., Kunizhev B.I., Kuchmenov M.A. Temperature dependence of the gruneisen function for polyethylene and polymethylmethacrylate	5
Magomedov Gas.M., Dolbin I.V. The comparative scaling analusis of polyurethane reinforcement by graphene and carbon nanotubes	10
Oshkhunov M.M., Esankulova M.H. About modeling of temperature conditions in pipelines using heating cable networks	13

CHEMISTRY

Varyan I.A., Kolesnikova N.N., Popov A.A. Biodegradable compositions based on polyolefins and elastomers	17
Ignatov A.V., Mozgin S.A. Directional formation of combined polymer layer during assembly of machine parts shaft-bushing joints	23
Kogut D.M., Bulanaeva-Klimova N.Y. Influence of technological adhesives on the thermal properties of fiberglass	31
Kyarov A.A., Mukozheva R.A., Khochuev I.Y., Mashukov N.I., Borukaev T.A. The use of iso-baric-polythermal solubility diagram projection OF $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (Na_2MOO_4) – H_2O system for development of soda regeneration technology from autoclave solutions	33
Lipin V.A., Poshvina T.A., Fedorova K.A., Fadin A.F. Physico-chemical properties of polyampholytes based on polyacrylic acid and aliphatic diamines and their complexes with Cu(II).....	38
Matveev D.N., Bakhtin D.S., Vasilevsky V.P. Properties of flat-sheet asymmetric polysulfone membranes obtained by the phase inversion method using various coagulants.....	44
Rozhnova K.R., Apryatina K.V., Smirnova L.A. Synthesis of chitosan-stabilized copper nanoparticles and properties of their composites.....	50
Smirnova D.A., Apryatina K.V., Grishin I.D., Smirnova L.A. Modification of chitosan by graft copolymerization with acrylonitrile.....	57
Sokolnikova S.R., Puzatova A.V. Development of composite concrete-polymer waste- TiO_2	62
Tsurova. A.T., Shokumova M.U., Salamov A.H., Khashirova S.Yu. Determination of the influence of the molecular mass of a polymer on the viscosity of the solution thereof	69
Yalkhoroeva M.A., Parchieva M.M., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Inarkieva Z.I., Beslaneeva Z.L. Halogen-containing copolyether sulphone sulfides	72
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	77

ФИЗИКА

УДК 678.7 (074.8)

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФУНКЦИИ ГРЮНАЙЗЕНА ДЛЯ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

¹Гайтукиева З.Х.*, ²Кунижев Б.И., ²Кучменов М.А.

¹*Ингушский государственный университет*

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

*zareta.amatxanova@mail.ru

Исследование поведения функции Грюнайзена является важной характеристикой для комплексного исследования процесса кратерообразования и динамики разрушения модельных полимеров, широко используемых на практике и несущих в процессе эксплуатации экстремальные тепловые и силовые нагрузки.

В связи с этим, в качестве образцов для исследования выбраны полиэтилен и полиметилметакрилат, исследована температурная зависимость функции Грюнайзена и построены диаграммы состояния исследуемых полимеров.

Ключевые слова: функция Грюнайзена, полиэтилен и полиметилметакрилат.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE GRUNEISEN FUNCTION FOR POLYETHYLENE AND POLYMETHYLMETHACRYLATE

¹Gaytukieva Z.X.*, ²Kunizhev B.I., ²Kuchmenov M.A.

¹*Ingush State University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The study of the behavior of the Gruneisen function is an important characteristic for a comprehensive study of the crater formation process and the dynamics of destruction of model polymers widely used in practice and bearing extreme thermal and power loads during operation. In this regard, polyethylene and polymethylmethacrylate were selected as samples for the study, the temperature dependence of the Gruneisen function was investigated and diagrams of the state of the studied polymers were constructed.

Keywords: Gruneisen function, polyethylene and polymethylmethacrylate.

Введение

Интенсивные динамические нагрузки, связанные импульсными, лазерными и ударными воздействиями на образцы пористого полимерного материала имеют широкое распространение в технике. Результаты экспериментального исследования термодинамических свойств конденсированных сред при динамическом сжатии сплошных образцов позволяют определять уравнения состояния этих веществ вблизи ударной адиабаты [1, 2].

В настоящее время на основе данных по ударной сжимаемости сплошных и пористых образцов для широкой области фазовой диаграммы построены полуэмпирические уравнения состояния большого количества металлов и ионных кристаллов.

Другая ситуация наблюдается при исследовании уравнений состояний полимерных материалов (гомополимеров, полимерных композитов). Известно, что эти материалы обладают уникальными физическими свойствами, характеризуются низкой плотностью, малыми значениями электро- и теплопроводности, высокой радиационной стойкостью, пластичностью и износоустойчивостью. Высокомолекулярные соединения представляют собой перспективные материалы, которые находят широкое применение в конструкциях, несущих высокие тепловые и силовые нагрузки. Уравнения состояния полимеров в широком диапазоне плотностей энергии и давления являются необходимым инструментом для решения многих проблем физики высоких плотностей энергии (моделирование процессов высокоскоростного пробивания защитных экранов космических летательных аппаратов, воздействие релятивистских электронных пучков на полимерные мишени).

Экспериментальная часть

Однако количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию функции Грюнайзена полимеров и их смесей в экстремальных условиях, крайне мало. Это стимулировало проведение в настоящей работе исследований зависимости функции Грюнайзена от плотности и температуры, рассчитанные по различным современным моделям. Здесь следует также учесть, что в полимерах, имеющих сложную макромолекулярную структуру, в зависимости от скорости воздействия, меняется значение температуры стеклования полимера и как следствие, меняется соотношение между межмолекулярным и внутримолекулярным значениями функций Грюнайзена.

При исследовании температурной зависимости функции Грюнайзена мы исходим из предложенной Молодцем [3] зависимости $\gamma(V, T)$:

$$\gamma(x) = \frac{2 \frac{V}{V_0}}{\left[1 + \frac{2}{\gamma_0 - \frac{2}{3}} + 2\beta(T - T_0) \right] - \frac{V}{V_0}} + \frac{2}{3}. \quad (1)$$

В качестве экспериментальной основы нами использованы данные сайта Интернета <http://teos.ficp.ac.ru/rusbank/> экспертной системы по термодинамическим свойствам веществ в экстремальных условиях. Экспериментальные точки на ударной адиабате для полиэтилена (ПЭ) и полистирола (ПС) были получены Мачалом и представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Экспериментальные данные Мачала по ударному сжатию ПЭ и ПММА

U (км/с)	D (км/с)	P (ГПа)	ρ / ρ_0	ρ (г/см ³)	E (10 ⁶ Дж/кг)
Полиэтилен					
1,109	4,6	4,655	1,314	1,209	0,605
2,14	6,2	12,207	1,527	1,4049	2,29
4,01	9,05	33,387	1,796	1,69	8,04
4,51	9,548	39,44	1,887	1,736	10,17
4,827	9,969	44,078	1,93	1,7759	11,65
Полиметилметакрилат					
0,759	3,506	2,783	1,27	1,335	0,288
1,034	3,913	4,232	1,354	1,4217	0,535
2,213	5,664	13,111	1,635	1,7168	2,449
3,217	6,994	23,535	1,845	1,9369	5,175
5,368	9,556	53,656	2,273	2,3867	14,4

Результаты и их обсуждение

Для получения $\gamma = \gamma(T)$ необходимо зафиксировать плотность: мы выбрали минимальную плотность – $\rho_1 = 1,209 \text{ г/см}^3$ и максимальную $\rho_2 = 1,7759 \text{ г/см}^3$ для ПЭ, а для ПММА $\rho_1 = 1,335 \text{ г/см}^3$ и максимальная $\rho_2 = 2,3867 \text{ г/см}^3$, и шаг по температуре составлял 50 К (табл. 2). Рассчитывали $\gamma(T)$ от 50 К до 450 К. Результаты расчетов приведены на рис. 1, 2 и в табл. 3 [4, 7].

Таблица 2

Температурная зависимость функции Грюнайзена ПЭ и ПММА, рассчитанные по модели Молодца [3]

	T (K)	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Полиэтилен										
ρ_1	γ	0,9839	0,9831	0,9816	0,9809	0,9801	0,9799	0,9787	0,978	0,9877
ρ_2	γ	0,872	0,8717	0,8712	0,8708	0,87	0,8699	0,8694	0,8669	0,8685
Полистирол										
ρ_1	γ	2,07	2,04	2,01	1,99	1,96	1,94	1,91	1,89	1,87
ρ_2	γ	1,51	1,49	1,48	1,46	1,45	1,44	1,43	1,42	1,41

Модель Молодца была создана при исследовании ударного нагружения различных твердых тел. Применимость уравнения (1) к полимерам достигается введением доли свободного объема $\alpha = (k - 1) \cdot 100 \%$ или эффективной пористости, определяемой по формуле $k = V_{00}/V_0$, где V_{00} – удельный объем, учитывающий возможные внутренние пустоты, волокнистость тела и т.д. Все высокомолекулярные соединения характеризуются наличием более или менее плотных участков сплошного вещества с нормальной плотностью $\rho_0 = 1/V_0$. Таким образом, для учета доли свободного объема пористости полимеров в уравнении (2) величину $x = V/V_0 = \rho_0/\rho$ надо заменить на величину $x = kV/V_0 = k\rho_0/\rho$. Тогда (1) примет вид [3, 4, 7]

$$\gamma(x) = \frac{2k \frac{\rho_0}{\rho}}{\left[1 + \frac{2}{(\gamma_0 - \frac{2}{3})} + 2\beta(T - T_0) \right] - k \frac{\rho_0}{\rho}} + \frac{2}{3}. \quad (2)$$

Коэффициент пористости или долю свободного объема α мы определяем из условия, что при $T = 300 \text{ К}$ и $\rho_0/\rho = 1$, т.е. при нормальных условиях: $\gamma_T = \gamma_0 = \gamma(V, T, K) = 1,1$. Для ПЭ коэффициент эффективной пористости равен $k = 1,12$, а $\alpha = 1,2 \%$. С полученным коэффициентом пористости мы исследовали температурную зависимость функции Грюнайзена по формуле (2) и результаты приведены в табл. 3 и на рис. 1 и 2 (зависимость $\gamma(\rho, k)$ для полимеров ПЭ и ПММА). Причем для ПММА k рассчитывался из предположений $\gamma_T = \gamma_0 = \gamma(V, T, k) = 4,15$, $\rho_0/\rho = 1$ при $T = 300 \text{ К}$. Эти предположения в сочетании с формулой (2) дают эффективную пористость $k = 1,022 \text{ ПС}$ или $\alpha = 2,2 \%$. Здесь следует отметить, что α частично-кристаллического полимера ПЭ почти в два раза меньше, чем у аморфного полистирола, как и должно быть.

Таблица 3

Температурная зависимость функции Грюнайзена ПЭ по модели Молодца [3] с учетом пористости [4, 7]

	T (K)	50	100	150	200	250	300	350	400	450
Полиэтилен										
ρ_1	γ	0,988	0,987	0,9868	0,986	0,985	0,9845	0,9838	0,983	0,982
ρ_2	γ	0,8749	0,8745	0,874	0,8735	0,873	0,8725	0,872	0,8715	0,871
Полиметилметакрилат										
ρ_1	γ	4,35	4,22	4,11	4,00	3,91	3,81	3,723	3,636	3,56
ρ_2	γ	1,8	1,78	1,76	1,74	1,72	1,70	1,685	1,67	1,655

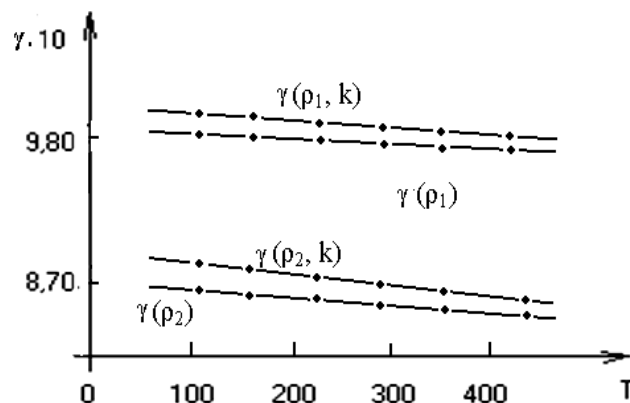


Рис. 1. Температурная зависимость функции Грюнрайзена для ПЭ

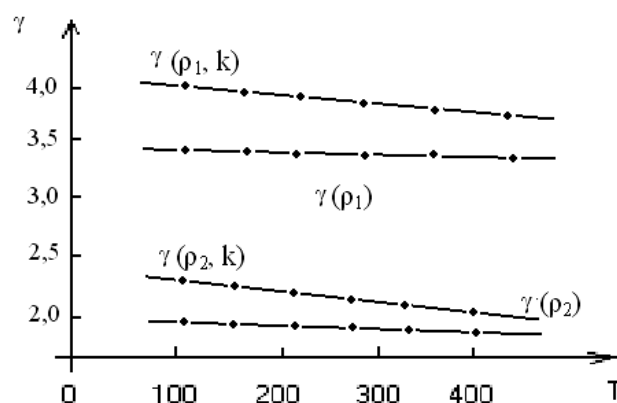


Рис. 2. Температурная зависимость функции Грюнрайзена ПММК

Как видно из табл. 1 и 2 из рис. 1 и 2 температурная зависимость функции Грюнрайзена для ПЭ достаточно слабая. Причем, чем большая плотность достигнута в ударном эксперименте, тем меньше зависимость γ от температуры T . При этом, при небольших температурах для одной и той же плотности учет пористости приводит к значительной разности между $\gamma(\rho)$ – без учета пористости и с учетом пористости $\gamma(\rho, k)$. Но с повышением температуры $\gamma(\rho, k)$ приближается к значениям $\gamma(\rho)$ при тех же температурах. Это можно интерпретировать как уменьшения влияния пористости k при повышении температуры из-за увеличения подвижности сегментов за счет плавления закристаллизованных участков ПЭ, которые заполняют пустоты, уменьшая эффективную пористость полимера, приближая плотность к нормальной $\rho_0 = 1/V_0$.

Исследование полиметилметакрилата нами проводились по аналогичной схеме, как и для полиэтилена. То есть температурную зависимость функции Грюнрайзена мы исследовали без пористости по уравнению (1), а с учетом пористости по уравнению (2). Причем, коэффициент пористости k рассчитывался из предположений $\rho_0/\rho = 1$, $\gamma_T = \gamma_0 = \gamma(V, T, k) = 4,15$, при $T = 300$ К. Эти предположения в сочетании с формулой (2) дают эффективную пористость $k = 1,022$ для полиметилметакрилата [4–7] (табл. 4–6).

Таблица 4

Температурная зависимость функции Грюнрайзена ПММК по модели Молодца [3]

	T (K)	50	100	150	200	250	300	350	400	450
ρ_1	γ	2,07	2,04	2,01	1,99	1,96	1,94	1,91	1,89	1,87
ρ_2	γ	1,51	1,49	1,48	1,46	1,45	1,44	1,43	1,42	1,41

где $\rho_1 = 1,716$ минимальная плотность г/см³ и $\rho_2 = 2,386$ максимальная г/см³ данные ударного нагружения полиметилметакрилата [5].

Таблица 5

Температурная зависимость функции Грюнайзена (2) ПММА с пористостью $k = 1,022$ ($\alpha = 2,2\%$)

	T (K)	0	50	100	150	200	250	300	350	400	450
ρ_1	γ	4,47	4,35	4,22	4,11	4,00	3,91	3,81	3,723	3,636	3,56
ρ_2	γ	1,82	1,8	1,78	1,76	1,74	1,72	1,70	1,685	1,67	1,655

Таблица 6

Экспериментальные данные Мачала [3] по ударному нагружению ПММА

U (км/с)	D (км/с)	P (ГПа)	ρ/ρ_0	ρ (г/см ³)	E (10 ⁶ Дж/кг)
0,759	3,506	2,783	1,27	1,335	0,288
1,034	3,913	4,232	1,354	1,4217	0,535
2,213	5,664	13,111	1,635	1,7168	2,449
3,217	6,994	23,535	1,845	1,9369	5,175
5,368	9,556	53,656	2,273	2,3867	14,4

Как видно из рис. 2, при небольшой плотности – ρ_1 значения функции Грюнайзена без учета пористости $\gamma(\rho_1)$ и с учетом пористости $\gamma(\rho_1 k)$ при T равной 100 К различаются в два раза. Это следствие относительно большой доли свободного объема аморфного полистирола $\alpha = 2,2\%$. Но при повышении температуры различие между $\gamma(\rho_1 k)$ и $\gamma(\rho_1)$ уменьшается и при T = 450 К составляет уже 1,8. Это подтверждает выводы из рис. 1 для полиэтилена.

Выводы

1. Применяя современные модели расчета функции Грюнайзена твердых тел, исследована зависимость функции Грюнайзена от температуры и плотности полимеров.
2. Показано, что при увеличении плотности полимера в ударных экспериментах функция Грюнайзена, рассчитанная с учетом пористости, приближается к значению $\gamma(\rho)$ без учета доли свободного объема. Это мы связываем с тем, что при увеличении плотности или давления в полимерах (ПЭ, полиметилметакрилат) пустоты, присутствующие в полимере схлопываются гораздо быстрее, чем осуществляется сжатие монолитных участков с начальной плотностью $\rho_0 = 1/V_0$. По рассчитанным нами зависимостям $\gamma(T)$ и $\gamma(\rho)$, $\gamma(\rho, k)$ построены диаграммы состояния ПЭ и полистирола. Оказалось, что построенные таким образом диаграммы состояния, удовлетворительно согласуются с данными Хищенко для полиэтилена и с экстремальными данными Мачала для полистирола [1, 3, 6].

Библиография

1. Костин В.В., Кунижев Б.И., Темроков А.И., Сучков А.С. Динамическое разрушение ПММА при ударе // Препринт ИВТАН N1-136. М., 1992. 24 с.
2. Анисимов С.И., Прохоров А.М., Фортов В.Е. Применение мощных лазеров для исследования вещества при сверхвысоких давлениях // УФН. 1984. Т. 142. № 3. С. 395.
3. Молодец А.М. Изохорно-изотермический потенциал и потенциал ударного сжатия твердых тел // ЖТФ. 1997. Т. 17, № 6. С. 824.
4. Кунижев Б.И., Ахриев А.С., Гайтукиева З.Х. Исследование функции Грюнайзена полиэтилена и полистирола при ударно-волновом нагружении // Известия высших учебных заведений. 2005. № 8. С. 8–14.
5. Кунижев Б.И., Кудяева Ж.З., Григорьев М.В., Гайтукиева З.Х., Дугоев Р.М., Шериева А.М. Температурная зависимость функции Грюнайзена полиэтилена и полистирола // Вестник КБГУ. Серия: Физика. 2003. № 8. С. 47–50.
6. Кунижев Б.И., Дугоев Р.М., Микитаев А.К., Мусукова Л.Х., Чемазокова А.М., Шериева А.М. Диаграммы состояния некоторых полимеров с учетом их пористости // Труды Международной конференции по каучуку и резине. М., 2004. С. 67–80.
7. Кунижев Б.И., Ахриев А.С., Гайтукиева З.Х., Торшхоева З.С., Батыжев М.Б. Функция Грюнайзена полиэтилена и полистирола и ее зависимость от температуры и плотности // Материалы региональной научно-практической конференции «Вузовское образование и наука». Магас, 2005. С. 45–49.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ СКЕЙЛИНГОВЫЙ АНАЛИЗ УСИЛЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНА ГРАФЕНОМ И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

¹Магомедов Гас.М., ²Долбин И.В.*

¹*Дагестанский государственный педагогический университет*

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

*i_dolbin@mail.ru

Выполнен скейлинговый анализ эффекта усиления нанокомпозитов полиуретан/графен и полиуретан/углеродные нанотрубки. Показано, что степень усиления (или модуль упругости) этих нанокомпозитов определяется двумя следующими параметрами: размером частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и их размерностью. Независимо от типа нанонаполнителя уменьшение указанных характеристик приводит к увеличению модуля упругости (степени усиления) указанных нанокомпозитов.

Ключевые слова: нанокомпозит, графен, углеродные нанотрубки, скейлинг, степень усиления, агрегация, размер, размерность.

THE COMPARATIVE SCALING ANALYSIS OF POLYURETHANE REINFORCEMENT BY GRAPHENE AND CARBON NANOTUBES

¹Magomedov Gas.M., ²Dolbin I.V.

¹*Dagestan State Pedagogical University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The scaling analysis of reinforcement effect of nanocomposites polyurethane/graphene and polyurethane/carbon nanotubes was performed. It has been shown that reinforcement degree (or elasticity modulus) of these nanocomposites is defined by two following parameters: size of particles (aggregates of particles) nanofiller and their dimension. Irrespective of nanofiller type decreasing of the indicated characteristics leads to an increasing of indicated nanocomposites elasticity modulus (reinforcement degree).

Keywords: nanocomposite, graphene, carbon nanotubes, scaling, reinforcement degree, aggregation, size, dimension.

В последние годы особое внимание уделяется полимерным нанокомпозитам, наполненным новыми 2D-нанонаполнителями, основным из которых является графен [1]. Графен является двухмерным (2D) листом атомной толщины (~ 0,35 нм), состоящим из sp^2 атомов углерода, выстроенных в пористую структуру [1]. В свою очередь, углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой одномерную (1D) аллотропическую модификацию графена, которую можно получить его свертыванием в цилиндр. Поскольку графен и УНТ в настоящее время считаются наиболее перспективными нанонаполнителями для полимеров, то представляет интерес их сравнительный анализ в этом качестве, поскольку они обладают двумя основными различиями (размерность и характерные размеры), что и является целью настоящего сообщения. Очевидно, что для такого анализа предпочтительными являются нанокомпозиты с одинаковой полимерной матрицей, поэтому для этой цели были выбраны нанокомпозиты полиуретан/углеродные нанотрубки (ПУ/УНТ) [2] и полиуретан/графен (ПУ/Гр) [3].

Для нанокомпозитов ПУ/УНТ в качестве матричного полимера использован эластомерный полиуретан марки Morthane PS 455-203 производства фирмы Hunstman Polyurethane (США). В качестве нанонаполнителя применялись однослойные углеродные нанотрубки (нановолокна) марки PRT-НТ-19 производства фирмы Applied Science, Inc. (США), имеющие наружный диаметр 50–120 нм и длину 10 мкм и более [2].

Образцы нанокомпозитов ПУ/УНТ получены смешиванием растворов компонентов при содержании УНТ 0-20 масс. % в полярном растворителе (тетрагидрофуране) и последующим их приготовлением методом полива на горизонтальную подложку. Затем образцы сушились в вакуумной печи при температуре 323 К до постоянной массы. Полученные образцы имели толщину 0,5-2,0 мкм. Механические испытания выполнены на приборе Tinius Olson при скорости ползуна 6 мм/мин и температуре 293 К [2].

В качестве матричного полимера для нанокомпозитов ПУ/Гр использован термопластичный полиуретан марки U2-01 со средним размером гранул ~ 3 мкм. Для получения нанонаполнителя (графена) хлопьевидный графит фирмы Sigma Aldridge диспергировался в N,N-диметилформамиде при начальной концентрации 3 мг/мл и подвергался обработке ультразвуком в ванне Branson MT-1510 в течение 150 час. Затем полученная дисперсия центрифугировалась на центрифуге Hettich Micro 22R. Для приготовления нанокомпозитов ПУ/Гр с высоким содержанием графена дисперсии фильтровались через нейлоновые мембраны Sterlitech с размером пор 0,45 мкм и повторно обрабатывались ультразвуком при мощности излучения 80 Вт в течение 60 мин [3].

Образцы для испытаний в виде пленок получены из растворов ПУ и графена с содержанием графена 0-90 масс. % в N,N-диметилформамиде методом полива на горизонтальную подложку Teflon. Далее образцы сушились в вакуумной печи при температуре 333 К в течение 12 час, а затем в обычной печи при этой же температуре в течение 72 час. Образцы нанокомпозитов ПУ/Гр имели толщину 35-40 мкм и ширину 2,25 мм [3].

Образцы нанокомпозитов ПУ/Гр испытаны по методу одноосного растяжения на приборе Zwick Roell с ячейкой нагрузки 100 Н при скорости ползуна 50 мм/мин и температуре 293 К [3].

На рис. 1 приведены зависимости модуля упругости E_n от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокомпозитов ПУ/Гр и ПУ/УНТ. Как показали данные этого рисунка, величина E_n для ПУ/УНТ примерно в два раза больше по сравнению с ПУ/Гр при одинаковых содержаниях нанонаполнителя. Для объяснения этого эффекта использована скейлинговая модель, предложенная в работе [4]. Суть этой модели заключается во введении фактора приведения α^{n-3} , связывающего массовые концентрации нанонаполнителя W_n в двух нанокомпозитах А и В:

$$W_n^B = \alpha^{n-3} W_n^A, \quad (1)$$

где W_n^A и W_n^B – массовое содержание нанонаполнителя в нанокомпозитах А и В, соответственно, α – отношение размеров частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя, n – параметр, характеризующий форму частиц нанонаполнителя, который принимается равным 1 для коротких волокон, 2 – для дискообразных (чешуйчатых) частиц и 3 – для сферических частиц. Иначе говоря, параметр n характеризует размерность частиц нанонаполнителя.

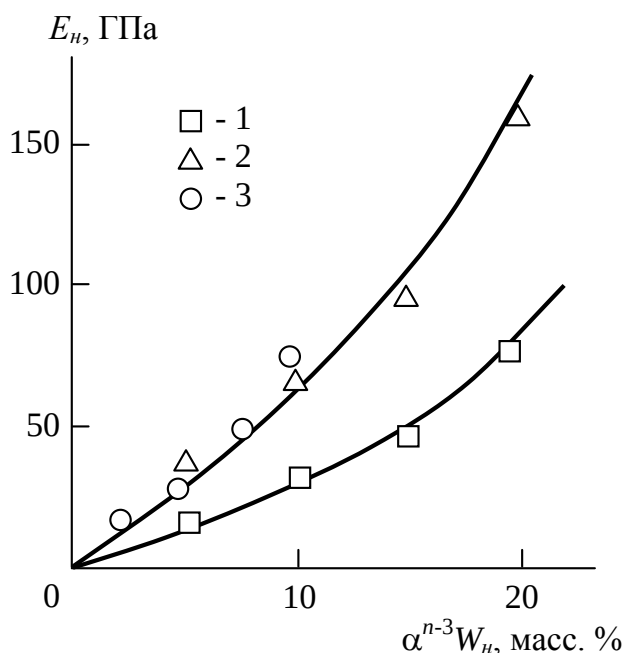


Рис. 1. Зависимости модуля упругости E_n от массового содержания нанонаполнителя W_n (1, 2) и приведенной величины $\alpha^{n-3} W_n$ (3) для нанокомпозитов ПУ/Гр (1, 3) и ПУ/УНТ (2)

Взаимосвязь размера частиц нанонаполнителя D_c и модуля упругости нанокомпозита E_n в рамках модели [4] записывается следующим образом:

$$E_n(\theta, W_n, D_c) = E_n(\theta, \alpha^{n-3}, W_n, \alpha D_c), \quad (2)$$

где θ – параметр, связанный с распределением размеров частиц нанонаполнителя.

Модель [4] предполагает, что при корректном учете размерности ($n=D$) и размера частиц нанонаполнителя (D_c) можно получить общую зависимость модуля упругости от приведенной (массовой) концентрации нанонаполнителя. В рассматриваемом случае величина α определяется как отношение размеров пластины графена и углеродной нанотрубки. В случае графена этот параметр принят равным длине его пластины L_{cp} , т.е. 1900 нм. Для УНТ известно [5], что они формируют кольцеобразные структуры радиуса $R_{УНТ}$ в полимерной матрице нанокомпозита. Поэтому в качестве размера УНТ принята величина $2R_{УНТ}$, которая определена с помощью уравнения [5]:

$$(2R_{УНТ})^3 = \frac{\pi L_{УНТ} r_{УНТ}^2}{\phi_n}, \quad (3)$$

где $L_{УНТ}$ и $r_{УНТ}$ – длина и радиус нанотрубки, соответственно, ϕ_n – объемное содержание УНТ.

Величина ϕ_n определялась согласно хорошо известной формуле [5]:

$$\phi_n = \frac{W_n}{\rho_n}. \quad (4)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность.

Для углеродных нанотрубок и графена величина ρ_n принята одинаковой и равной 1600 кг/м³ [2, 3].

На *рис. 1* приведена зависимость $E_n(\alpha^{n-3}W_n)$ для нанокомпозитов ПУ/Гр, которая в соответствии с моделью [4] является общей для обоих рассмотренных нанокомпозитов. Следовательно, эти данные предполагают, что величина E_n определяется размерами частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и их размерностью: чем меньше $n=D$, тем больше E_n . В этом аспекте УНТ ($D=1$) предпочтительнее графена ($D=2$). Увеличение длины пластины графена приводит к снижению E_n при $L_{cp} > 2R_{УНТ}$ и росту – при $L_{cp} < 2R_{УНТ}$. Увеличение E_n при повышении $2R_{УНТ}$ является хорошо известным эффектом ориентации углеродных нанотрубок. В случае УНТ сильнодействующим фактором является формирование ими кольцеобразных структур: если бы для нанокомпозитов ПУ/УНТ были реализованы прямолинейные УНТ, то величина $E_n=160$ МПа достигалась бы уже при $W_n \approx 2$ масс. %

Таким образом, результаты настоящего сообщения показали, что величина модуля упругости полимерных нанокомпозитов определяется двумя основными факторами: размерностью частиц (агрегатов частиц) нанонаполнителя и их размерами. Снижение обеих указанных характеристик нанонаполнителя определяет рост модуля упругости полимерных нанокомпозитов.

Библиография

1. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polymer nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43, N 16. P. 6515–6530.
2. Koerner H., Liu W., Alexander M., Mirau P., Dowty H., Vaia R.A. Deformation – morphology correlations in electrically conductive carbon nanotube-thermoplastic polyurethane nanocomposites // *Polymer*. 2005. V. 46, P. 4405–4420.
3. Khan U., May P., O'Neill A., Coleman J.N. Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane // *Carbon*. 2010. V. 48, N 14. P. 4035–4041.
4. Koiwai A., Kawasumi M., Hyodo S., Motohiro T., Noda S., Kamigaito O. Scaling law for elastic modulus in filler-reinforcement composite materials. Yamagata, Japan: Intern. Symp. «Benibana», 1990. P. 105–110.
5. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloe V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // *Nanomechanics Science and Technology*. 2012. V. 3, N 2. P. 99–124.

О МОДЕЛИРОВАНИИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ В ТРУБОПРОВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРЕЮЩИХСЯ КАБЕЛЬНЫХ СЕТЕЙ

Ошхунов М.М.*, Есанкулова М.Х.

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

*muaed@inbox.ru

В работе рассматриваются математические модели распространения тепла в кабельных сетях, обеспечивающих заданный температурный режим транспортировки продукта в трубопроводах. Вычисляются температурные напряжения и деформации, вызванные тепловым потоком, в системе «кабель-трубопровод». Проводятся численные расчеты с использованием конечно-элементного комплекса «Solid Works».

Ключевые слова: метод конечных элементов, метод Фурье, уравнение теплопроводности, температурное напряжение деформации, терморегуляция, закон Гука.

ABOUT MODELING OF TEMPERATURE CONDITIONS IN PIPELINES USING HEATING CABLE NETWORKS

Oshkhunov M.M., Esankulova M.H.

Kabardino-Balkarian State University

The paper considers mathematical models of heat propagation in cable networks that provide a given temperature regime of product transportation in pipelines. Temperature stresses and deformations caused by heat flow are calculated in the «cable-pipeline» system. Numerical calculations are carried out using the finite element complex «Solid Works».

Keywords: finite element method, Fourier method, thermal conductivity equation, thermal strain stress, thermoregulation, Hooke's law.

Введение

Практика показывает, что транспортировка нефтепродуктов по трубопроводу требует стабильной температуры вне зависимости от условий окружающей среды. Это связано с зависимостью свойств перекачиваемого продукта, в частности, его вязкости от температуры. Понижение температуры не только снижает свойства нефтепродуктов с точки зрения возможности их прокачки, но и может привести к нежелательным фазовым превращениям.

По этой причине в работе даётся анализ математических моделей теплопередачи и расчёт напряжений, вызванных температурным полем.

Математические модели регулирования теплового режима трубопроводов для транспортировки нефтепродуктов

Основная техническая идея для обеспечения постоянного значения температуры в трубе при изменении внешних условий заключается в обратной зависимости сопротивления кабельных систем от температуры окружающей среды. Чем ниже температура снаружи трубы, тем выше тепловая энергия, выделяемая в кабельном слое $Q \sim u^2/R$. Эксперименты показывают, что сопротивление проводников уменьшается с падением температуры по закону $1/R$ и выделение тепла усиливается. Заметим, что на определённом участке трубопровода с кабельной терморегулирующей системой разность потенциалов (u) поддерживается постоянной, и интенсивность выделяемой энергии в единице объема зависит только от среднего значения сопротивления (R).

Рассмотрим более подробно математические модели указанных выше процессов.

На рис. 1 показан цилиндр (кабель), который окружает трубопроводную систему.

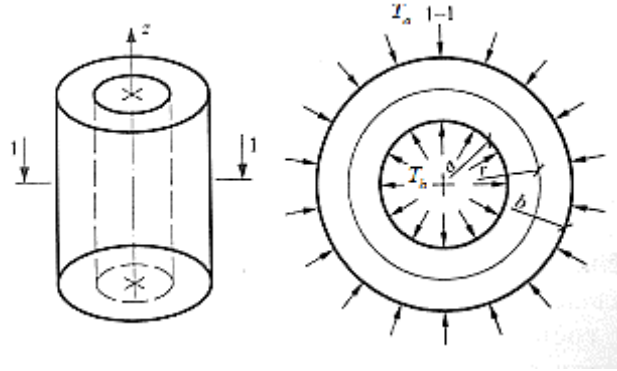


Рис. 1. Расчётная схема трубопровода, T_a, T_b – температура на внутренней и внешней поверхности трубопровода

Для рассматриваемой модели нестационарное температурное поле определяется из решения уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right). \quad (1)$$

Здесь $T = T(r, t)$ – распределение температуры в зависимости от радиуса и времени; α – коэффициент теплопроводности.

Решение уравнения (1) при заданных начальных и граничных условиях может быть получено с использованием функций Бесселя.

Анализ напряжений

Если найдено температурное поле $T(r, t)$, то соответствующие им напряжения и деформации в упругой зоне вычисляются по формулам (случай плоского напряженного состояния)

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= \frac{2G}{1-\nu} [\varepsilon_{rr} + \nu \varepsilon_{\varphi\varphi} - (1+\nu)\alpha T], \\ \sigma_{\varphi\varphi} &= \frac{2G}{1-\nu} [\varepsilon_{\varphi\varphi} + \nu \varepsilon_{rr} - (1+\nu)\alpha T]. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь ν, G – коэффициент Пуассона и модуль сдвига, соответственно, $\varepsilon_{\varphi\varphi}, \varepsilon_{rr}$ – кольцевое и радиальное значение деформаций.

В случае стационарного процесса уравнение (1) имеет точное решение (при $T_b = 0$)

$$T(r) = \frac{T_a \ln \frac{b}{r}}{\ln \frac{a}{r}}, \quad (3)$$

а температурное напряжение $\sigma_{\varphi\varphi}$ при $r = a, r = b$ имеет вид

$$\begin{aligned} \sigma_{\varphi\varphi}|_{r=a} &= \frac{-\alpha E T_a}{2(1-\nu) \ln \frac{b}{a}} \left(1 - \frac{2b^2}{b^2 - a^2} \ln \frac{b}{a} \right), \\ \sigma_{\varphi\varphi}|_{r=b} &= \frac{-\alpha E T_a}{2(1-\nu) \ln \frac{b}{a}} \left(1 - \frac{2a^2}{b^2 - a^2} \ln \frac{b}{a} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Из формул (4) следует, что при $T_a > 0$ напряжение при $r = a$ – сжимающее, а при $r = b$ – растягивающее.

Заметим, что периодические изменения температуры будут менять знак кольцевых напряжений $\sigma_{\varphi\varphi}$ в кабельном слое, что может привести к адгезионным отслоениям и разрушению терморегулирующего слоя.

В случае бесконечно длинного цилиндра имеет место плоская деформация ($\varepsilon_{zz} = 0$) и в этом случае напряжения определяются по формулам

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= \frac{2G}{1-2\nu} \left[(1-\nu) \frac{\partial u}{\partial r} + \nu \frac{u}{r} \right] - \frac{E\alpha T}{1-2\nu}, \\ \sigma_{\varphi\varphi} &= \frac{2G}{1-2\nu} \left[(1-\nu) \frac{u}{r} + \nu \frac{\partial u}{\partial r} \right] - \frac{E\alpha T}{1-2\nu}.\end{aligned}\quad (5)$$

Для нахождения перемещения $u = u(r)$ необходимо решить дифференциальное уравнение вида

$$\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{u}{r^2} = \frac{1+\nu}{1-\nu} \alpha \frac{\partial T}{\partial r}.$$
(6)

Граничное условие при отсутствии напряжений при $r = b$ можно записать в форме $\sigma_{rr} = 0$. На внутреннем радиусе ($r = a$) $\sigma_{rr} = p_0$, где p_0 – напряжение контакта на границе раздела двух сред.

При периодическом изменении температуры окружающей среды по закону

$$T = T_0 \cos \omega t$$
(7)

в предположении затухания переходного процесса решение уравнения теплопроводности тоже будет периодическим и, как следствие, напряжения и перемещения, определяемые по формулам (5), (6) будут иметь изменения по времени с периодом $T = 2\pi / \omega$.

Учёт теплообмена с окружающей средой

Если существенен фактор теплообмена с окружающей средой по внешней поверхности кабеля, то при решении уравнения теплопроводности при $r = b$ надо задать граничное условие вида

$$\frac{\partial T}{\partial r} = h(T - T_b), \quad r = b.$$
(8)

Здесь h – коэффициент теплопередачи, T_b – температура окружающей среды в момент времени t . На внутренней поверхности ($r = a$) можно задать условие, аналогичное (8), учитывающее теплопередачу на границе «трубопровод-кабель».

Численный анализ

Построенные выше математические модели для описания тепловых процессов и вызываемых ими температурных напряжений являются достаточно простыми и могут быть решены в некоторых случаях аналитически [1, 2]. Однако практически значимые расчёты требуют применения численных методов, в первую очередь, метода конечных элементов. Наиболее подходящими инструментариями для такого анализа являются комплексы программ на основе МКЭ: Solid Works, Ansys, Лира и др.

Ниже приводится пример использования программного комплекса Solid Works для разбиения области на конечные элементы и оценки НДС (рис. 2):

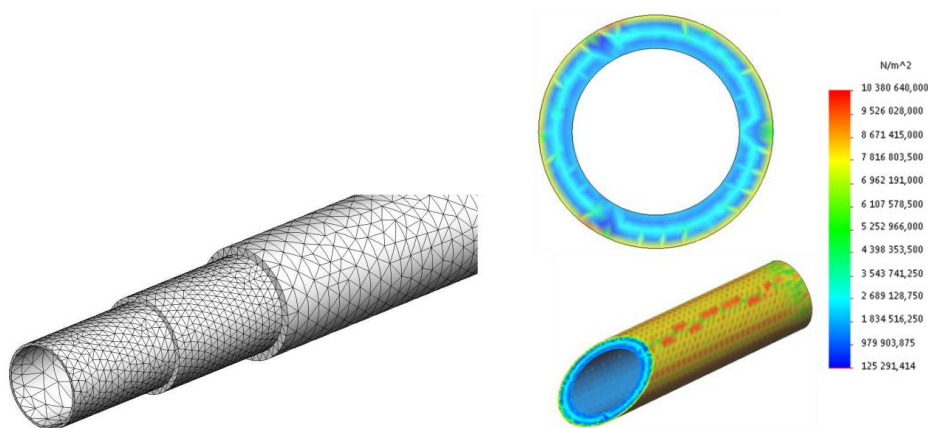


Рис. 2. Пример расчета трехслойной кабельной системы методом конечных элементов

Перечисленные выше модели базируются на линейном законе Гука. При появлении пластических зон, связанных с действием температуры, нужно применять итерационные методы последовательных приближений с исследованием условий их сходимости [3], [4]. Такие задачи с математической точки зрения являются существенно более сложными, чем линейные модели типа Гука.

Заключение

Предполагаются математические модели для анализа тепловых процессов и вызываемых ими температурных напряжений в саморегулирующихся кабельных сетях, поддерживающих заданный тепловой режим в трубопроводах. В частности, даны рекомендации, как корректно сформулировать задачу теплопроводности в различных ситуациях, в том числе с учетом обменных тепловых процессов. Предложены две модели по определению напряженно-деформируемого состояния (плоское напряженное и деформированное состояния). Предлагается также модель, учитывающая периодические изменения температуры окружающей среды. Дан обзор численных методов решения на базе метода конечных элементов и пример использования комплекса «Solid Works» для разбиения на конечные элементы трехслойных кабельных систем с оценкой возникающих напряжений.

Библиография

1. Тимошенко С.П., Гудьер Дж. Теория упругости. М., 1975. 576 с.
2. Паркус П. Неустановившиеся температурные напряжения. М., 1963. 251 с.
3. Ошхунов М.М., Нагоев З.В. Математические модели деформируемых сред для интеллектуальных систем виртуального прототипирования. Нальчик: КБНЦ РАН, 2013. 195 с.
4. Нагоев З.В., Ошхунов М.М. Метод дискретно-динамических частиц в задачах механики деформируемого твердого тела // Известия КБНЦ РАН. 2011. С. 155–169.

ХИМИЯ

УДК 541

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ЭЛАСТОМЕРОВ

^{1,2}Варьян И.А.*, ²Колесникова Н.Н., ^{1,2}Попов А.А.

¹*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук*

²*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

*ivetta.varyan@yandex.ru

В работе обозначена важная экологическая проблема – постоянно увеличивающееся количество отходов синтетических полимерных материалов и их вредное воздействие на окружающую среду. При этом, по мнению авторов, в настоящее время наиболее актуальным является придание свойств биоразлагаемости крупнотоннажным традиционным полимерам (полиэтилен, полипропилен и др.). Приведенный анализ литературных данных показывает, что наиболее оптимальным вариантом решения данной проблемы и увеличения способности полимеров к деградации и биоразложению является разработка композитов на полимерной основе с добавками природных компонентов.

Ключевые слова: биополимеры, биодеструкция полимеров, биоразлагаемые полимеры, полимерные композиционные материалы, полиолефины, каучук.

BIODEGRADABLE COMPOSITIONS BASED ON POLYOLEFINS AND ELASTOMERS

^{1,2}Varyan I.A., ²Kolesnikova N.N., ^{1,2}Popov A.A.

¹*N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences*

²*G.V. Plekhanov Russian University of Economics*

The article identifies an important environmental problem – the ever-increasing amount of waste of synthetic polymeric materials and their harmful effects on the environment. At the same time, according to the authors, at the present time, the most relevant is to impart biodegradability properties to large-tonnage traditional polymers (polyethylene, polypropylene, etc.). The above analysis of literature data shows that the most optimal option for solving this problem and increasing the ability of polymers to degrade and biodegrade is the development of polymer-based composites with the addition of natural components.

Keywords: biopolymers, biodegradation of polymers, biodegradable polymers, polymer composite materials, polyolefins, natural rubber.

Пластиковое загрязнение

В настоящее время важной экологической проблемой является постоянно увеличивающееся количество отходов синтетических полимерных материалов (ПМ) как на суше, так и на море. Распространение пластикового загрязнения коррелирует с невысокой ценой и долговечностью пластмасс, а также незаменимостью в данный момент этого материала в некоторых сферах, что определяет высокий уровень его использования человеком [1].

Такие изделия из полимерных материалов как упаковочные материалы, корпуса бытовой и иной техники, тара, разовые медицинские изделия и посуда быстро превращаются в полимерный мусор, за-

грязнящую окружающую среду. Стоит отметить, что до 90 % всей пластмассы, когда-либо произведенной в мире, существует до сих пор, причем из этого количества 60–70 % – это твердые бытовые отходы в виде пластиковой упаковки [2].

Пластиковые отходы во всех формах вредны для природы и живых существ. Из полимеров могут выделяться токсичные вещества, вызывающие гибель растений и животных как на суше, так и в воде, а также быть причиной болезней у людей. Пластмассовые отходы, скапливаясь в большом количестве, являются угрозой целым экосистемам, особенно вблизи рек и в океанах. Пластиковое загрязнение также вредит экономике – рыболовная сфера несет значительные убытки, строительство очистных сооружений и разработка способов переработки пластика требуют значительных финансовых вложений. Кроме того, страдает и туристическая отрасль, поскольку свалки пластиковых бытовых отходов вблизи рекреационных зон не только малопривлекательны, но и могут являться источником неприятного запаха и токсичных испарений.

Отделение полимерных материалов от почвы или другого мусора является трудоемким и энергозатратным процессом, так что не всегда представляется возможным их использование во вторичной переработке [3, 4]. Радикальным решением проблемы использования полимерных материалов, по мнению ряда специалистов, является создание полимеров, способных после эксплуатации при соответствующих условиях подвергаться биodeградации с образованием нетоксичных для растений углекислого газа и воды [5].

Биоразлагаемые полимеры

Биodeградируемые полимеры (англ. biodegradable polymers) или биоразлагаемые полимеры – это материалы с регулируемым сроком эксплуатации, полимеры, самопроизвольно разрушающиеся в результате естественных микробиологических и химических процессов [6].

Термином «биоразлагаемый» принято именовать полимер, деструкция или ухудшение прежних качеств которого могут быть вызваны хотя бы частично биологической системой [7]. Как правило, биодеструкция полимера инициируется не биологическими процессами, а поглощением полимером тепла или света, механическими повреждениями, химическими реакциями, диффузией компонентов среды в материал и т.п., что в конечном итоге может приводить к деградации материала и усиленной атаке микроорганизмов [8].

Способность полимеров разлагаться и усваиваться микроорганизмами зависит от ряда их характеристик. Наиболее важными являются химическая природа полимера, молекулярная масса, структура его молекул, разветвленность макроцепи (наличие и природа боковых групп), надмолекулярная структура [9]. Полимеры с аморфной надмолекулярной структурой всегда менее стойки к биодеструкции, чем кристаллические. Устойчивость полимерных материалов к действию микроорганизмов также зависит от входящих в их состав пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов, других технологических добавок, а также от того, в какой мере эти вещества могут являться для микроорганизмов источником углерода, азота и других биогенных элементов [10]. Известно, что неорганические компоненты (силикаты, сульфаты, фосфаты, карбонаты) не поддерживают рост микроорганизмов [11].

Полимеры, поддающиеся биологическому разложению, были разработаны несколько десятилетий тому назад, но их полномасштабное коммерческое применение разворачивалось очень медленно. Это происходило оттого, что они, в целом, были более затратными и имели менее устойчивые физические свойства, чем у традиционных пластмасс [12]. Новые крупномасштабные производственные системы снижают затратность производства биоразлагаемых полимеров, а усовершенствованные технологии полимеризации и смешивания делают эти материалы более прочными и износостойкими [13].

Полиолефины

Наиболее актуальное значение имеет придание свойств биоразлагаемости крупнотоннажным промышленным полимерам, среди которых полиолефины (полиэтилен, полипропилен и др.) [14]. Полиолефины – высокомолекулярные соединения, которые вырабатываются из нефти и природного газа путём полимеризации низкомолекулярных веществ – олефинов [15]. Важным фактором, как было отмечено выше, определяющим стойкость полимера к биоразложению, является величина его молекул. Мономеры, пораженные микроорганизмами, служат для них источником углерода, в то время как полиолефины с большой молекулярной массой достаточно устойчивы к действию микроорганизмов [16]. В материале необходимо активировать процессы деградации, которые приведут к снижению молекулярной массы полимера и возникновению низкомолекулярных биоассимилируемых частей. Перспективным направлением исследований в данной области является создание композитов на основе синтетических полимеров и биоразлагаемых природных наполнителей, добавление которых в матрицу синтетиче-

ского полимера позволяет получать материалы, способные ускоренно разлагаться в условиях окружающей среды [17–19].

Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиолефинов с различными добавками.

Синтетические полимеры обладают высокими механическими и термическими характеристиками, но устойчивы к действию микроорганизмов и не способны к деградации, в то время как природные полисахариды, хотя и являются биodeградируемыми, имеют плохие механические параметры. С целью максимально полно использовать свойства каждого из компонентов в качестве добавок к синтетическим полимерам используют природные компоненты (крахмал, хитин, целлюлозу, амилозу, амилопектин, декстрин и др.), представляющие питательную среду для микроорганизмов [20]. Полученный из такой смеси полимерный композиционный материал (ПКМ) можно назвать биоразлагаемым, так как матрица синтетического полимера в данном случае распадается на биоассимилируемые фрагменты.

Крахмал – наиболее распространенное сырье для биоразлагаемых материалов в т.ч. композиционных. Крахмал используют и в качестве наполнителя полимерной матрицы, и в модифицированном виде непосредственно для изготовления биополимеров. Изделия из модифицированного крахмала производят на том же оборудовании, что и обыкновенную пластмассу. Однако его технологические свойства всё равно пока уступают полиэтилену (ПЭ) и полипропилену (ПП), которые он потенциально мог бы заменить. Для производства биоразлагаемой упаковки разрабатываются композиты на основе полиэтилена и полипропилена с добавлением отходов мукомольно-крупяных, крахмалопаточных, сахарных, кондитерских предприятий [21–23].

Винилкетонные мономеры являются фотоинициаторами разложения полиэтилена и полистирола. Введение подобных веществ в небольшом количестве в качестве сополимера к этилену или стиролу позволяет получать пластики со свойствами, близкими к полиэтилену или полистиролу, но способным к фотодegradации [24, 25]. С целью ускорения фотодеструкции и последующего биоразложения полиолефинов в них вводят алкилкетоны, целлюлозу или фрагменты, содержащие карбонильные группы [26, 27].

Известно применение в качестве наполнителей хитина и хитозана [28, 29]. Панцири ракообразных и насекомые являются главным источником получения хитина, из них в свою очередь получают хитозан. Благодаря биосовместимости с тканями человека низкой токсичности, способности усиливать регенеративные процессы при заживлении ран и биodeградируемости, материалы на основе хитозана представляют особый интерес для медицины [30].

Трудности в разработке биodeградирующих композиционных материалов

При создании биоразлагаемых полимерных композиций на основе синтетических полимеров и крахмала, обычно требуется высокое содержание последнего, что неизбежно приводит к ухудшению технологических и эксплуатационных характеристик готовых материалов из-за неудовлетворительного распределения компонентов в полимерной матрице [31].

Биоразложение полиолефинов в присутствии крахмала является очень сложным процессом, большую роль в котором играют различные факторы, в том числе реакции окисления карбоцепных макромолекул, которые обладают известной термической и химической стойкостью [32].

Поскольку на биодеструкцию влияет большое количество факторов (температура, давление, влажность, концентрация солей, наличие или отсутствие кислорода, pH, стабильность условий среды и т.д.) прогнозировать поведение биоразлагаемых материалов и точные сроки полной биодеструкции затруднительно [33].

Кроме того, очевидно, что для увеличения производства биополимеров и композитов на их основе необходимы существенные экономические затраты и требуются значительные сельскохозяйственные площади и ресурсы для выращивания сырья.

Необходимо отметить, что в литературных источниках информации по механизмам деградации полимерных композиционных материалов представлено недостаточно. Изучение процессов разрушения материалов на основе полиолефинов с различными добавками под действием различных агрессивных факторов представляется актуальной научной и практической задачей. Свидетельством чему является растущее количество научных и обзорных публикаций на эту тему [34–36].

Одним из направлений исследований полимерных композиционных материалов является разработка биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и эластомеров. В качестве добавки к синтетическим полимерным материалам предложено использовать эластомеры, например, каучук (натуральный или синтетический) – продукт растительного происхождения, изделия из которого достаточно быстро подвергаются окислительной деградации и микробиологическому разрушению [37].

Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиолефинов с добавками натурального и синтетического каучука.

Натуральный каучук (НК), содержащийся в млечном соке каучуконосных растений типа бразильской гевеи и одуванчика, является исключительно важным природным высокомолекулярным углеводородом, цис-полимером изопрена, характеризующийся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами.

Двойные композиты на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) и НК показывают достаточно хорошие физико-механические свойства и при этом являются биоразлагаемыми [38].

В работе [39] исследована возможность использования натурального каучука в качестве биodeградирующей добавки в количестве до 15 % масс. к полипропилену. Выявлено, что наполнение ПКМ на основе ПП натуральным каучуком не приводит к значительному снижению физико-механических характеристик, что обуславливает их применение в изделиях. В то же время введение НК в исследуемых пределах повышает их способность к деструкции.

Авторами работы [40] показано, что для модификации НК и улучшения его показателя текучести и пластифицирующих свойств может применяться масло каучукового дерева (МКД), являющегося побочным продуктом при производстве НК. Таким образом, МКД может также использоваться в качестве сырья для получения компонентов полимерных композиционных материалов.

Авторами данной статьи исследованы некоторые двойные композиции на основе ПЭ низкой плотности и НК, в том числе с различными добавками [41]. Анализ полученных результатов физико-механических свойств образцов показал, что вулканизация НК приводит к более высоким значениям и относительного удлинения, и прочности при разрыве, что обусловлено лучшим распределением натурального каучука в композициях.

Авторами данной работы также проведены исследования фазовой морфологии смесей ПЭ низкой плотности с НК, которые показывают снижение размеров доменов НК в объеме матрицы ПЭ низкой плотности с ростом его содержания в смеси, однородное распределение наполнителя в объеме, а также частичную совместимость аморфной фазы ПЭ низкой плотности с НК с формированием менее плотной межфазной области [42].

Сегодня синтетические каучуки в основном получают из побочных продуктов нефти, при этом они обладают теми же свойствами, что и натуральный каучук.

В работе [43] в качестве полимеров использованы новые композитные материалы на основе вторичного полипропилена, рисовой шелухи и синтетического этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ) с разным массовым содержанием компонентов. Максимальная целлюлозолитическая и фенолоксидазная активность была зарегистрирована в пробах почвы, в которой содержался полимер, состоящий из 100 массовых частей вторичного полипропилена, 10 массовых частей рисовой шелухи и 30 массовых частей СКЭПТ.

В работе [44] предлагается создание смесевых полимерных композиций на основе поли-3-гидроксипропаната (ПГБ) и полиизобутилена (ПИБ). ПГБ – стереорегулярный изотактический гомополимер D(-)-3-гидроксимасляной кислоты, по свойствам аналогичный широко известному полистиролу, но выгодно отличающийся от последнего способностью к биоразрушению; ПИБ – распространенный эластомер, в комбинации с ПГБ подавляющий хрупкость термопласта и способствующий снижению стоимостных показателей полимерной композиции.

Заключение

Анализ литературных данных показал, что в области биоразлагаемых пластиков происходит постоянное увеличение производственных мощностей уже востребованных полимерных материалов, а также разработка и расширение ассортимента новых композиций, которые характеризуются экологичностью, возможностью модификации необходимых заданных сроков эксплуатации и способностью к биodeградации без вреда для окружающей среды. В связи с этим также расширяется ассортимент разработанных биоразлагающих добавок.

Одним из перспективных направлений исследований полимерных композиционных материалов является разработка биоразлагаемых композиций на основе полиолефинов и эластомеров, в частности полиэтилена и натурального каучука.

Библиография

1. Гольдфейн М.Д., Заиков Г.Е., Кочнев А.М. Основы современной стратегии в решении проблем, связанных с загрязнением земли полимерами // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 13. С. 234–237.

2. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века. // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.
3. Березкин И.С., Грубник А.В. Проблемы переработки пластиковых отходов и теоретическое обоснование создания альтернативных технологий переработки пластика // Вестник Херсонского национального технического университета. 2016. № 2 (57). С. 37–41.
4. Лонг Ю. Биоразлагаемые полимерные смеси и композиты из возобновляемых источников. СПб.: Изд-во Научные основы и технологии, 2012. 464 с.
5. Лешина А. Пластики биологического происхождения // Химия и жизнь. 2012. № 9. С. 79–95.
6. Alanis R., Kennedy J. Advances in Polymeric Biomaterials Series: Absorbable and Biodegradable Polymers // Carbohydr. Polym. 2005. V. 62, N 3. P. 301–302.
7. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В. Биодеструкция и биоповреждения материалов. Кто за это в ответе? // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 8. С. 222–233.
8. Сакаева Э.Х., Мехоношина А.В. Исследование биодеструкции отходов полимерных материалов // Транспорт. Транспортные сооружения. Экология. 2017. № 1. С. 97–105.
9. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов. Минск: Изд-во БГТУ, 2014. 105 с.
10. Анисимов А.А., Смирнов В.Ф., Веселов А.П. Микроорганизмы повреждают полимеры // На грани химии и биологии. М.: Знание, 1982. 64 с.
11. Котова И. Б., Тактарова Ю. В., Цавкелова Е. А., Егорова М. А. Микробная деградация пластика и пути ее интенсификации // Микробиология. 2021. Т. 90, № 6. С. 627–659.
12. Костин А. Биопластики: перспективы в России // Пластикс. 2015. № 3. С. 44–50.
13. Коротнева И.С., Дмитриев К.Е., Мухин А.С. Биоразлагаемые полимерные композиционные материалы на основе синтетических полимеров и природных компонентов // От химии к технологии шаг за шагом. 2020. Т. 1, № 1. С. 81–89.
14. Безязыкая Р.А., Кипря А.В., Сокуренок Е.Л. Применение биоразлагаемых полимерных материалов для решения экологических проблем // Пожарная и техносферная безопасность: проблемы и пути совершенствования. 2021. Т. 1, № 8. С. 41–42.
15. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
16. Гариева Ф.Р., Каримова А.Х. Исследование путей получения и свойств потенциальных биоразлагаемых полимеров на основе полиэтилена // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 23. С. 121–123.
17. Легонькова О.А., Селицкая О.В. Микробиологическая деструкция композиционных полимерных материалов в почвах // Почвоведение. 2009. № 1. С. 71–78.
18. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы. Ч. 1: учебное пособие. Томск: Изд-во ТПУ, 2013. 118 с.
19. Роговина С.З., Ломакин С.М., Алексанян К.В., Прут Э.В. Биоразлагаемые полимерные материалы на основе полилактида // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 6. С. 54.
20. Смыковская Р.С., Кузнецова О.П., Волик В.Г., Прут Э.В. Структура и свойства биокомпозитов на основе кератина и термопластичных полимеров // Химическая физика. 2020. Т. 39, № 5. С. 72.
21. Легонькова О.А. Упаковочные материалы из биоразлагаемых материалов на основе полилактида и крахмала // Пищевая промышленность. 2009. № 6. С. 12–13.
22. Шериева М.Л., Шустов Г.Б., Шетов Р.А. Биоразлагаемые композиции на основе крахмала // Пластические массы. 2004. № 10. С. 29–31.
23. Рыбкина С.П. Биоразлагаемые упаковочные материалы на основе полисахаридов (крахмала) // Пластические массы. 2012. № 2. С. 61–64.
24. Daglen B.C., Tyler D.R. Photodegradable plastics: end-of-life design principles // Green Chem Lett Rev. 2010. V. 3. N. 2. P. 69–82.
25. Иванов В.Б., Солина Е.В. Влияние температуры на фотодеструкцию окрашенных полимеров // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 9. С. 2–7.
26. Rabek J.F. Photosensitized Degradation of Polymers // Ultraviolet Light Induced Reactions in Polymers. 1976. V. 18. P. 255–271.
27. Гафуров С.Д., Бобоев Т.Б., Истамов Ф.Х. Влияние термомеханического воздействия на светостойкость полиэтилена // Прикладная физика. 2018. № 3. С. 70–73.
28. Barikani M., Oliaei E., Seddiqi H., Honarkar H. Preparation and application of chitin and its derivatives: a review // Iran. Polym. J. 2014. V. 23. P. 307–326.

29. Смирнов В.Ф., Смирнова Л.А., Мочалова А.Е., Кряжев Д.В., Цверова Н.Е., Зотов К.А. Деструкция микромицетами композиций на основе сополимеров хитозана с виниловыми мономерами // Биотехнология. 2011. № 4. С. 47–56.
30. Варламов В.П., Ильина А.В., Шагдарова Б.Ц., Луньков А.П., Мысякина И.С. Хитин/хитозан и его производные: фундаментальные и прикладные аспекты // Успехи биологической химии. 2020. Т. 60. С. 317–368.
31. Лескова С.А. Проблемы биodeградации полиолефинов на примере полиэтилена // Инновации. Наука. Образование. 2021. № 40. С. 309–315.
32. Колесникова Н.Н., Луканина Ю.К., Попов А.А. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиэтилена и древесной муки // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 7. С. 33.
33. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Изд-во Химия, 1976. 472 с.
34. Вихарева И.Н., Зарипов И.И., Кинзябулатова Д.Ф., Минигазимов Н.С., Аминова Г.К. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Ч. I // Нанотехнологии в строительстве. 2020. Т. 12, № 6. С. 320–325.
35. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Зарипов И.И., Вихарева И.Н. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Ч. II // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 1. С. 32–38.
36. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Буйлова Е.А., Зарипов И.И., Вихарева И.Н. Биоразлагаемые полимерные материалы и модифицирующие добавки: современное состояние. Ч. III // Нанотехнологии в строительстве. 2021. Т. 13, № 2. С. 73–78.
37. Алексеев Е.И. Влияние добавок натурального каучука на свойства полиэтилена высокого давления // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 8. С. 20–22.
38. Mastalygina E., Varyan I., Kolesnikova N., Gonzalez M.I.C., Popov A. Effect of natural rubber in polyethylene composites on morphology, mechanical properties and biodegradability // Polymers. 2020. V. 12, N 437.
39. Юсупов Р.Р., Янов В.В., Зенитова Л.А. Композиционные материалы на основе полипропилена и натурального каучука // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 21. С. 20–23.
40. Rose K., Steinbuechel A. Biodegradation of natural rubber and related compounds: recent insights into a hardly understood catabolic capability of microorganisms // Applied and Environmental Microbiology. 2005. V. 71, N 6. P. 2803.
41. Varyan I., Mastalygina E., Kolesnikova N., Popov. A. Physical-mechanical properties of polyethylene-natural rubber blends // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 1129. P. 012036.
42. I.A. Varyan, E.E. Mastalygina, N.N. Kolesnikova, and Anatoly A. Popov. Impact of natural rubber on biological fouling and degradation of polyethylene composites // AIP Conference Proceedings 2018. V. 1981. P. 020119.
43. Григориади А.С., Цветков В.О., Баунова А.А., Захаров В.П. Оценка биологической активности почвы и её участия в деструкции полимерных композитов на основе вторичного полипропилена и наполнителя из растительного сырья // Известия уфимского научного центра РАН. 2018. Т. 3, № 1. С. 95–101.
44. Фомин С.В., Бурков А.А., Иорданский А.Л. Исследование структуры и свойств биodeградируемых полимерных композиций на основе поли-3-гидроксibuтирата и полиизобутилена // Вестник казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 9. С. 115–119.

НАПРАВЛЕННОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ПОЛИМЕРНОГО СЛОЯ ПРИ СБОРКЕ ВАЛ-ВТУЛОЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЕТАЛЕЙ МАШИН

Игнатов А.В., Мозгин С.А.*

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

*mozgin.stas@gmail.com

В статье представлены результаты анализа свойств современных полимерных клеевых материалов на предмет их соответствия условиям эксплуатации вал-втулочных соединений, которые используются в автомобильной и сельскохозяйственной технике, редукторах. Представлен оригинальный метод сборки вал-втулочных клеевых соединений с направленным формированием комбинированной структурой клеевого слоя. Установлено, что прочность клеевых вал-втулочных соединений, собранных по разработанному методу, превышает прочность обычных клеевых вал-втулочных соединений в 1,2–2,5 раза.

Ключевые слова: полимерные клеевые материалы, направленное формирование, комбинированный полимерный слой, избыточно-вакуумметрическое давление, прочность.

DIRECTIONAL FORMATION OF COMBINED POLYMER LAYER DURING ASSEMBLY OF MACHINE PARTS SHAFT-BUSHING JOINTS

Ignatov A.V., Mozgin S.A.

N.E. Bauman Moscow State Technical University

The article presents the results of the properties analysis of modern polymer adhesive materials for their compliance with the operating conditions of shaft-bushing joints, which are used in automotive and agricultural machinery, gearboxes. A shaft-bushing joints assembly original method with directional formation of polymer layer combined structure is presented. The strength of the polymer shaft-bushing joints assembled according to the developed method exceeded the strength of conventional polymer shaft-bushing joints by 1.2–2.5 times.

Keywords: polymer shaft-bushing joints, directional formation, combined polymer layer, excess and vacuum pressure, strength.

Вал-втулочные соединения используются для посадки на вал зубчатых колес, шкивов, звездочек, ступиц, втулок [1–5]. Подобные соединения распространены в узлах автомобилей, сельскохозяйственных машин и редукторов. Предназначение данных соединений сводится к передаче крутящего момента. Примеры вал-втулочных соединений двигателей внутреннего сгорания представлены на *рис. 1*. Соединения должны сохранять работоспособность при воздействии крутящего момента, температурного воздействия и воздействия окружающей среды (масло, вода и влага). Анализ ряда вал-втулочных соединений автомобилей, сельскохозяйственных машин, редукторов позволил установить диапазон значений передаваемого крутящего момента – от 90 до 1500 Н·м.

Одним из основных эксплуатационных требований является работоспособность вал-втулочного соединения в интервале рабочих температур. В зависимости от типа двигателя, мощности, режима работы, системы охлаждения температура на головке поршня может составлять от 200 до 600 °С, на юбке поршня и коленчатом валу – от 80 до 150 °С, остальные детали двигателя имеют температуру 50 до 110 °С [6]. Нижний предел рабочего диапазона температур определяется категорией климатического исполнения по ГОСТ 15150. При эксплуатации в умеренном, а также в умеренном и холодном климате (категории У и УХЛ) температура окружающего воздуха должна быть не ниже –60 °С.

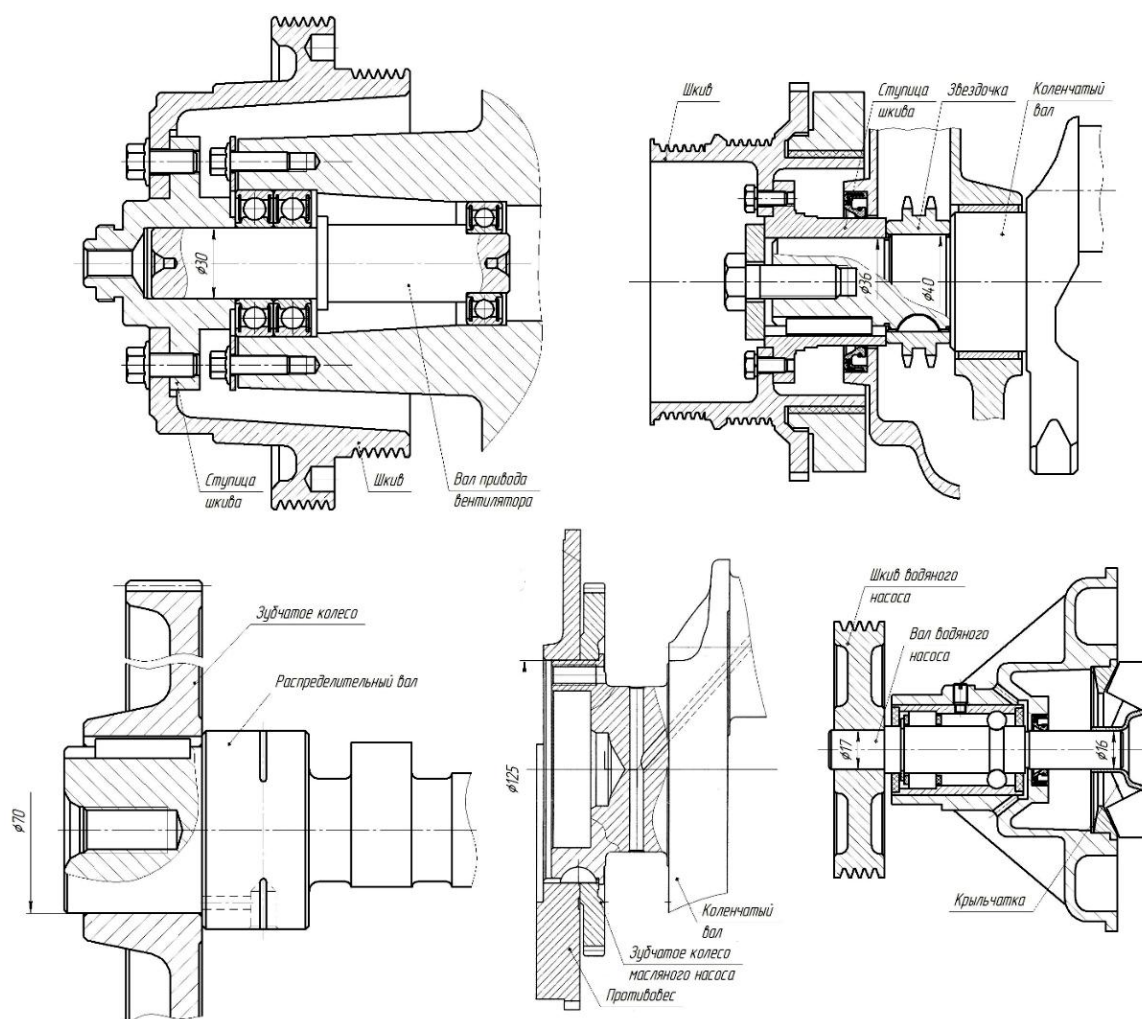


Рис. 1. Примеры вал-втулочных соединений автомобильных двигателей

Кроме силовых нагрузок, температуры и влаги на соединения в автомобилях, сельскохозяйственной технике и т.д. воздействует масло. Масло в двигателе внутреннего сгорания может прогреваться до 110 °С. По причине своей химической активности и температуры масло может оказывать негативное воздействие на материал деталей и элементов их соединения.

Для сборки валов и деталей типа «втулка» применяются соединения с натягом, шпоночные, шлицевые соединения, которые, как показывает практика, полностью соответствуют требуемым условиям эксплуатации. Однако технологические процессы изготовления деталей для сборки перечисленных соединений отличаются достаточно высокой трудоемкостью и себестоимостью. Это обусловлено высокими требованиями к точности и шероховатости сопрягаемых поверхностей, а также наличием дополнительных конструктивных элементов для создания соединений. Наравне с перечисленными видами соединений для сборки валов и деталей типа «втулка» также применяются клеевые соединения. Авторами рассмотрены свойства 190 полимерных клеевых составов производства компаний Loctite, Permabond, НИИ полимеров им. Каргина. В результате анализа клеевых составов определены граничные значения основных параметров для каждой химической основы, которые представлены в табл. 1.

Таблица 1

Параметры химических основ полимерных клеевых составов

№	Химическая основа / Параметры	Ед. изм.	Анаэробные	Эпоксидные	Акрилатные	Цианоакрилатные
1	Прочность на сдвиг	МПа	2,0–32,0	12–53	5–35	7–25
2	Мин. температура	°С	–196...–55	–200...–55	–60...0	–196...–30
3	Макс. температура	°С	100...230	80...200	80...200	80...250
4	Стойкость к моторному маслу	ч	100–5000	1000–5000	350–5000	100–5000

№	Химическая основа / Параметры	Ед. изм.	Анаэробные	Эпоксидные	Акрилатные	Цианоакрилатные
5	Стойкость к бензину	ч	100–5000	1000–5000	100–720	100–1000
6	Стойкость к воде/гликолю	ч	168–5000	1000–5000	100–1000	500–5000
7	Вязкость (средняя)	Па·с	0,012–500	7–1350	1–120	0,002–70
8	Зазор (радиальный)	мм	0,05–0,5	–	0,1–2	0,025–0,5
9	Число компонентов	–	1	1–2	1–2	1(редко 2)
10	Механизмы отверждения	–	ОК, А	С, Т, А	С, А, Т+ОК	В
11	Жизнеспособность	мин	4–60	2–165	1–60	0
12	Ручное отверждение	мин	3–120	13–480	1–40	0,07–5,0
13	Полное отверждение	часы	8–48	24	24	24

Примечание. Количество анаэробных составов – 66 шт., эпоксидных – 41 шт., акрилатных – 27 шт., цианоакрилатных – 67 шт., ОК – отсутствие кислорода, А – активатор, С – смешивание, Т – температура, В – влажность.

Сопоставляя полученные данные с требованиями эксплуатации вал-втулочных соединений, которые были приведены выше, можно сделать вывод о том, что современные полимерные клеевые составы полностью отвечают данным требованиям эксплуатации. Полимерные клеящие вещества образуют прочные соединения металлических деталей, которые способны выдерживать длительное воздействие крутящего момента, высоких и низких температур, а также агрессивных сред [6]. При этом отсутствие механического зацепления между сопрягаемыми поверхностями деталей не требует обеспечения высокой точности и шероховатости сопрягаемых поверхностей деталей, а также дополнительных конструктивных элементов детали [4]. Кроме упрощения конструкции деталей соединений, применение клеевых составов способствует снижению и более равномерному распределению механических напряжений в соединении, обеспечение герметичности соединения, гашению шума и вибраций, отсутствию коррозии [4, 7].

При сборке машин к технологическому процессу предъявляются требования, среди которых присутствует надежность и стабильность получения эксплуатационных характеристик. В случае клеевых соединений это особенно актуально т.к. скрепляющим элементом является первоначально жидкая среда, которая должна быть равномерно распределена в зазоре соединения в заданном количестве для обеспечения проектной прочности и стойкости соединения к внешним воздействиям. Анализ рекомендаций и специальных методов сборки показывает, что в настоящее время данная задача не является полностью решенной. При ручной сборке с нанесением клеевого состава на поверхности деталей с помощью кисти или аналогичного инструмента объем клеевого состава не регулируется, его распределение сначала на поверхности, а потом и в зазоре в большей мере определяется таким случайным фактором как ориентация деталей с нанесённым клеевым составом относительно вектора силы тяжести. Кроме того, возникают подтеки, которые свидетельствуют о вероятном недостатке клеевого состава в зазоре или его явном перерасходе. При применении автоматизированных средств дозирования и распределения клеевого состава равномерность и количество клеевого состава на поверхностях деталей существенно стабилизируется. Однако нельзя достоверно определить, каким образом клеевой состав распределяется внутри зазора, а также повлиять на процесс распределения, направив течение клеевого состава в незаполненные объемы кольцевого зазора. С учетом перечисленных обстоятельств, нельзя гарантировать стабильность и надежность процесса сборки клеевых соединений, а также конечные показатели их качества. Также необходимо отметить, что продолжительная выдержка соединения на рабочем месте после сборки, которая требуется для отверждения клеевого состава, существенно увеличивает трудоёмкость сборки изделия.

Задача, связанная с обеспечением направленного течения жидкости для создания прочного конструкционного соединения деталей машин, является весьма нетипичной т.к. в машиностроении для создания конструкционных соединений используются твердотельные конструктивные элементы. Поэтому для эффективного решения проблем клеевой сборки требуется принципиально иной подход. Известно, что для управления течением жидкостей используется разность давления в замкнутом объеме. При наличии разности давления можно обеспечить заполнение вязкой жидкостью зазора практически любой величины, исключить образование пустот. Исходя из этого, авторами предложено применить данные факторы при формировании качественного полимерного слоя в зазоре между собираемыми деталями и разработать оригинальный технологический метод сборки клеевых вал-втулочных соединений [8].

Для заполнения зазора в цилиндрическом соединении под воздействием разницы давлений необходимо обеспечить замкнутость объема кольцевого зазора. В случае вал-втулочного соединения для обеспечения замкнутости объема необходимо перекрыть кольцевой зазор по торцам охватывающей детали. Также необходимо обеспечить соосность собираемых деталей для обеспечения равномерного за-

полнения зазора клеевым составом. С учетом этого, прежде всего, предлагается формировать комбинированный клеевой слой, который будет состоять из двух клеевых швов – технологического и конструкционного. Эскиз соединений с комбинированной структурой полимерного слоя представлен на рис. 2.

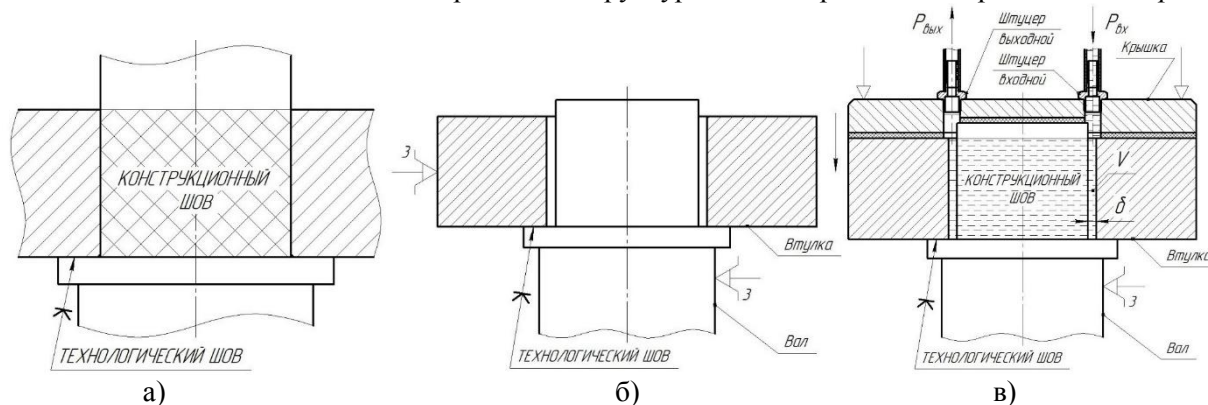


Рис. 2. а) Вал-втулочное соединение с комбинированной структурой полимерного слоя; б) формирование технологического полимерного шва; в) формирование конструкционного полимерного шва ($P_{вх}$, $P_{вых}$ – давление на входном и выходном отверстиях, V – вязкость полимерного состава, d – диаметральный зазор в соединении)

С учетом этого в рамках одного соединения применяется выполнение клеевого слоя в два этапа (см. рис. 2). Первый этап обеспечивает ускоренное отверждение узкой полоски клея, которая будет являться технологическим швом. Технологический шов обеспечивает создание герметичного пояса у одного из торцов охватываемой детали. Кроме того, технологический шов фиксирует детали относительно друг друга. По этой причине главным требованием, которое предъявляется к формированию технологического клеевого шва является минимальное время отверждения. В результате формируется цилиндрическое соединение с зазором, объем которого ограничен с одного торца технологическим швом.

Дальнейшая сборка соединения осуществляется на втором этапе, в процессе которого формируется конструкционный шов. На конструкционном шве лежит задача по обеспечению эксплуатационных характеристик соединения. Формирование конструкционного полимерного шва осуществляется при подаче клеящего вещества в кольцевой зазор при избыточно-вакуумметрическом давлении. Для его отверждения нет необходимости обеспечивать дополнительную выдержку соединения на сборочной позиции, так как неподвижность деталей относительно друг друга осуществляется с помощью технологического шва. Окончательное отверждение конструкционного шва в данном случае осуществляется в процессе транспортировки изделия или его хранения вне рабочего места.

Наличие двух швов в клеевом соединении позволяет распределить функции слоя между двумя клеевыми составами, и тем самым сократить количество требований к каждому из них. Заполнение кольцевого зазора под направленным воздействием избыточно-вакуумметрического давления исключает требования к конструкционному клеевому составу, связанные с соотношением его вязкости и величины зазора. Предварительная фиксация деталей технологическим швом не требует от конструкционного клеевого состава какого-либо определенного времени отверждения. Таким образом, выбор конструкционного клеевого состава можно осуществлять исходя только из его прочности и стоимости, что способствует повышению качества соединения и существенно упрощает процесс выбора. Выбор технологического клеевого состава можно осуществлять исходя только из критериев минимизации времени ручного отверждения и денежных затрат.

На кафедре «Технологии машиностроения» МГТУ им. Н.Э. Баумана проведено теоретическое и экспериментальное исследование разработанного метода сборки вал-втулочных соединений с применением полимерных клеящих веществ. На первом этапе экспериментального исследования была определена скорость заполнения кольцевого зазора жидкостью в зависимости от величины давления, зазора и вязкости [8]. В процессе второго этапа установлено влияние направленного формирования клеевого конструкционного слоя на прочность соединений. В данной статье представлены результаты выполнения второго этапа исследований.

Для сборки валов и втулок с применением полимерных клеевых составов был разработан экспериментальный стенд [8]. Номинальный диаметр сопряжения собираемых валов и втулок равнялся $\varnothing 36$ мм, длина сопряжения – 41 мм. В процессе проведения эксперимента варьировались следующие параметры: разница давлений – в пределах 0,02–0,2 МПа, диаметральный зазор в соединении вала и втулки – в пределах 0,1–0,5 мм с шагом 0,1 мм, вязкость полимерного клеевого состава – 600 мПа·с (Efele 124) и 2000 мПа·с (Efele 126). При сборке по традиционному методу нанесение клеевого состава на вал осуществлялась непосредственно из упаковки, которая представляла собой емкость с коническим «носиком». Для равномерного распределения кле-

вого состава по поверхности вала и втулки использовалась кисть. Каждое из собранных соединений после сборки выдерживалось не менее 24 часов. Всего было собрано и испытано 90 соединений. Испытание на прочность осуществлялось на экспериментальном стенде, который представляет собой гидравлический пресс с дополнительной установкой цифрового датчика давления и компьютера. Испытание представляло собой аксиальный сдвиг вала относительно втулки. В процессе разрушения соединения на компьютере формировался график изменения давления в гидроцилиндре прессы во времени. По графику устанавливалась величина давления в момент начала перемещения вала относительно втулки, которая пересчитывалась в удельную прочность соединения на сдвиг. Примеры данных графиков приведены на рис. 3. В табл. 2 представлены результаты испытаний клеевых цилиндрических соединений для различных клеевых составов, собранных с направленным формированием клеевого слоя и без него.

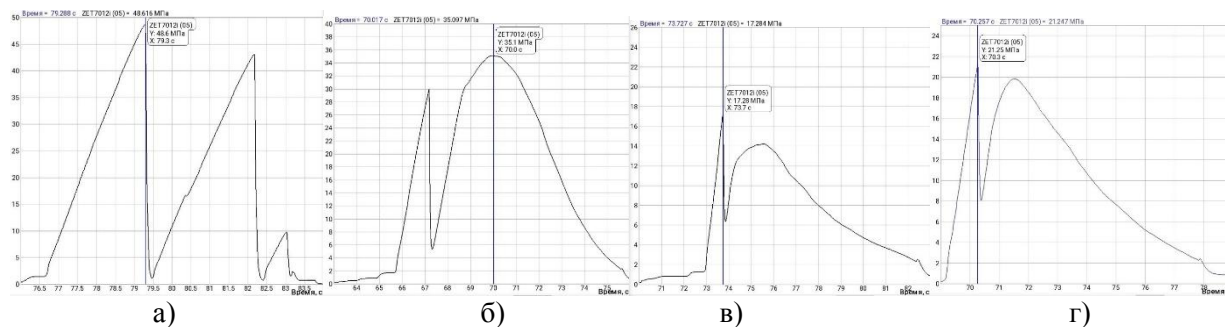


Рис. 3. Примеры графиков разрушения соединений с направленным формированием клеевого слоя: с зазором 0,1 мм для клея Efele 124 (а) и Efele 126 (б); с зазором 0,4 мм для клея Efele 124 (в) и Efele 126 (г)

Таблица 2

Прочность на сдвиг клеевых цилиндрических соединений

δ , мм	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Клей анаэробный Efele 124 (вязкость $\nu = 600 - 1500 \text{ мм}^2/\text{сек}$)					
$P_{\text{вх}}/P_{\text{вых}}$, МПа	0,15/0	0,05/0	0,03/0	0,02/0	0,02/0
$\sigma_{\text{сдв}}$, МПа	23,7	21,1	16,5	20,6	14,3
$P_{\text{вх}}/P_{\text{вых}}$, МПа	0,09/-0,06	0,03/-0,02	0,02/-0,01	0,01/-0,01	0,01/-0,01
$\sigma_{\text{сдв}}$, МПа	25,4	27,0	17,4	25,4	14,7
$P_{\text{вх}}/P_{\text{вых}}$, МПа	0,16/-0,08	0,09/-0,06	0,06/-0,04	0,04/-0,03	0,03/-0,02
$\sigma_{\text{сдв}}$, МПа	24,4	18,1	20,0	21,8	14,1
Клей анаэробный Efele 126 (вязкость $\nu = 1500 - 5000 \text{ мм}^2/\text{сек}$)					
$P_{\text{вх}}/P_{\text{вых}}$, МПа	0,2/0	0,15/0	0,07/0	0,05/0	0,03/0
$\sigma_{\text{сдв}}$, МПа	17,7	16,4	16,8	17,5	15,4

Для удобства сравнения результатов испытаний на рис. 4, представлены диаграммы прочности клеевых соединений для двух методов сборки. Прочность клеевых цилиндрических соединений, собранных с направленным формированием клеевого слоя, превышает прочность обычных клеевых цилиндрических соединений по средним значениям в 1,2...2,5 раза в зависимости от зазора (рис. 5).

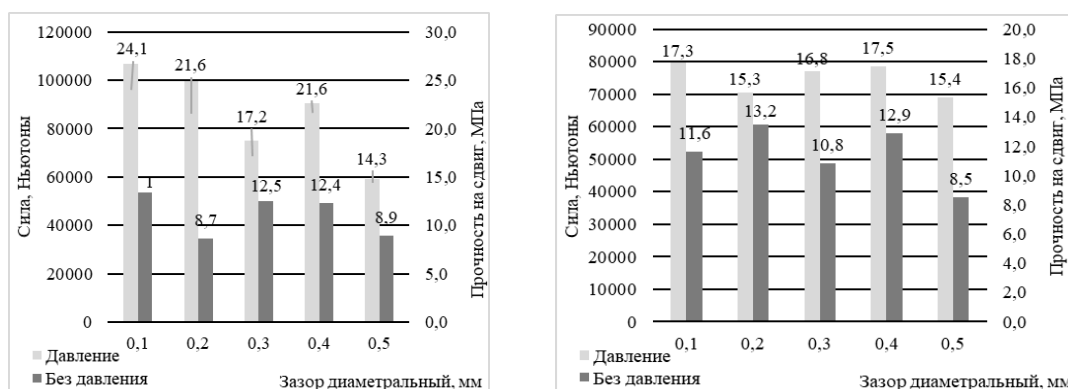


Рис. 4. Прочность на сдвиг клеевых вал-втулочных соединений, собранных различными методами (клеевые составы Efele 124 (слева) и Efele 126 (справа))

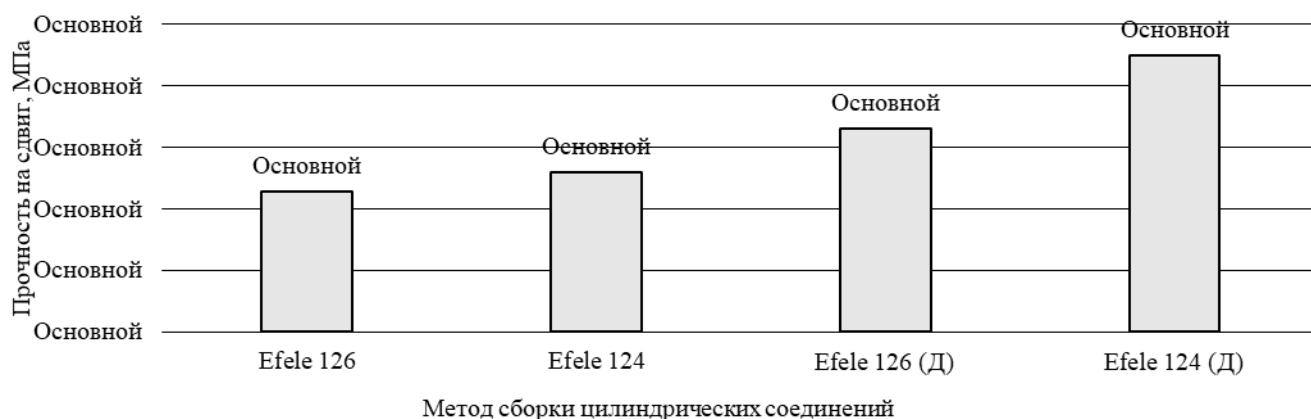


Рис. 5. Прочность на сдвиг вал-втулочных соединений, собранных различными методами с применением полимерных клеевых составов

В процессе сборки соединений по предлагаемому методу наблюдалось существенное повышение удобства сборки, полностью исключены подтеки клеевого состава. В процессе сборки соединений по традиционному методу наблюдалось непредусмотренное самопроизвольное течение клеевого состава по поверхностям вала и втулки, образовывались подтеки. На рис. 6 представлены фотографии полимерного слоя, полученного при его направленном формировании непосредственно внутри кольцевого зазора. Можно сказать, что при направленном формировании появляется возможность обеспечить форму отвердевшего слоя в виде бездефектной «полимерной втулки», что по сути является целевой формой отвердевшего полимера в случае вал-втулочного соединения.

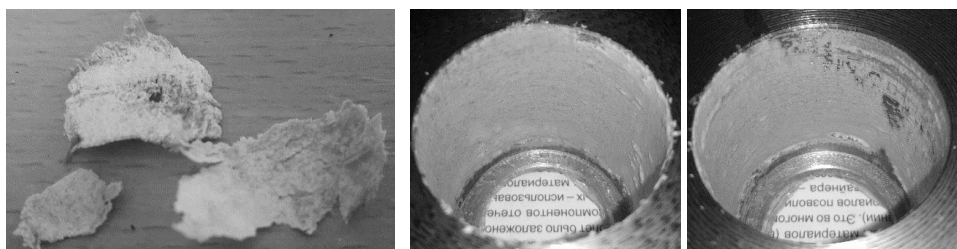


Рис. 6. Внешний вид полимерного клеевого слоя после разрушения соединения, собранных по предлагаемому методу

На рис. 7 и 8 приведены развертки ряда поверхностей валов после испытаний, сформированные вручную из фрагментов фотографий. Распределение остатков клеевого состава по отверстию втулки отражено на эскизе развертке как результат визуального анализа отверстия втулки. Также на эскизе наложена развертка поверхности вала. В результате сформирован эскиз с разверткой поверхностей вала и втулки после испытаний.

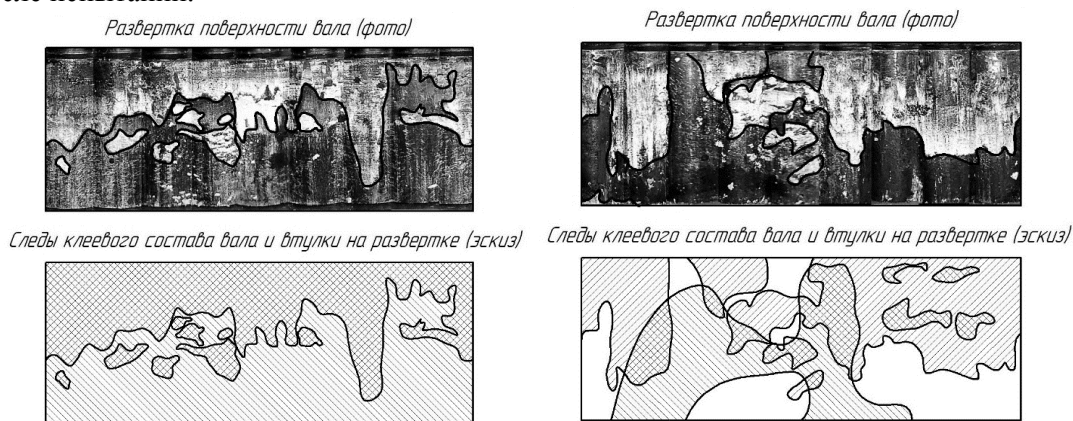


Рис. 7. Развертки клеевых соединений (Efele 124, слева – сборка с направленным формированием, справа – ручная сборка)

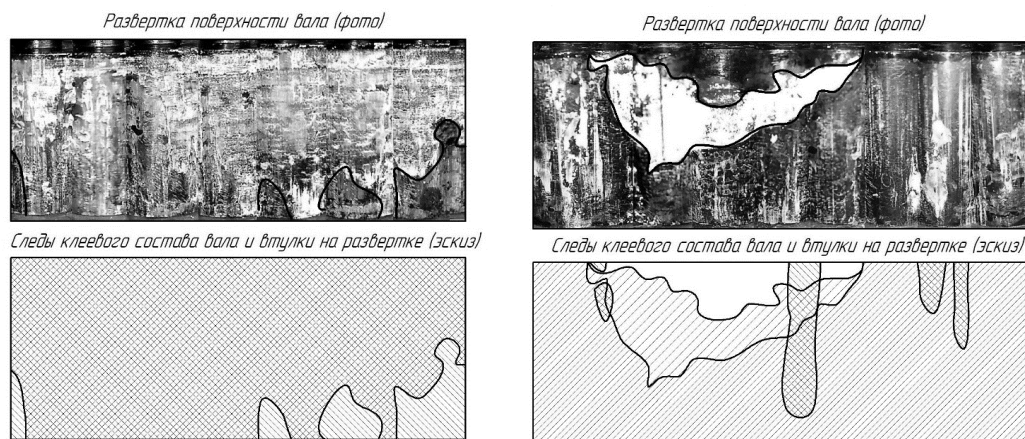


Рис. 8. Развертки клеевых соединений (клей Efele 126, слева – сборка с направленным формированием, справа – ручная сборка)

По данным разверткам условно можно судить о качестве клеевого слоя, полученного в процессе сборки соединений. Условность вызвана относительным перемещением деталей в процессе разрушения и сдвигом фрагментов клеевого слоя со своих исходных мест на поверхностях деталей. В результате при сдвиге часть фрагментов клеевого слоя остается на исходных местах, часть фрагментов выходят из зазора или занимают новое место на поверхности. Кроме того, при перемещении фрагменты могут оставить след на поверхности, который затрудняет определение первоначальных мест поверхностей, на которых находился клеевой состав. Забегая вперед, можно отметить, что указанные особенности в большей мере касаются клеевых соединений, собранных без направленного формирования клеевого слоя т.к. у них наблюдался адгезионный характер разрушения, что приводило к большей степени отделения клеевого слоя от поверхностей и их перемещению.

Прежде всего при анализе разверток с совмещенными поверхностями вала и втулки можно отметить, что так или иначе вся площадь соединений, собранных по предлагаемому методу, была покрыта клеевым составом. Клеевой состав наблюдался либо на валу, либо на втулке, либо на валу и втулке. При традиционной сборке наблюдались большие площади соединения, на которых не было следов клея ни на валу, ни на втулке. Вероятно, это является одной из причин пониженной прочности данных соединений по сравнению с соединениями, собранными по предлагаемому методу. Также на данных деталях четко прослеживаются следы хаотичного распространения клеевого состава внутри зазора при сборке в виде характерных для жидкости линий течения. На некоторых деталях можно наблюдать неравномерность клеевого состава в разных местах по толщине. Эти места разделяются упомянутыми линиями течения. Также можно отметить, что на выбранных соединениях общее покрытие поверхностей валов и втулки клеем, в целом, сопоставимо. Однако прочность соединений, собранных по предлагаемому методу, в два раза больше. С наибольшей долей вероятности это обусловлено характером разрушения соединений. Нахождение клеевого слоя на поверхностях вала и втулки свидетельствует о когезионном характере разрушения, то есть разрушение произошло по клеевому слою. Когезионный характер разрушения клеевых соединений свидетельствует о хорошем качестве сборки. Когезионный (или смешанный) характер разрушения наблюдался на всех соединениях, собранных по предлагаемому методу. На соединениях, собранных традиционным методом, в большей степени наблюдался адгезионный характер разрушения, при котором клеевой состав остается только на одной из двух поверхностей. Это свидетельствует о формировании недостаточно прочной адгезионной связи клея и поверхности. Прочность соединения в этом случае обусловлена не прочностью клея, а прочностью данной связи, которая оказывается слабой.

В результате можно сделать вывод, что разработан оригинальный метод сборки вал-втулочных соединений с применением полимерных клеевых составов, который обладает следующими преимуществами: соединение не требует выдержки после сборки; существенно снижены требования к выбору клеевого состава; управление течением клеевого состава осуществляется непосредственно в зазоре; сборка соединения может быть легко автоматизирована. Это достигается за счет применения комбинированной структуры и направленного формирования полимерного слоя при воздействии избыточно-вакуумметрического давления. Следующей задачей по исследованию возможностей метода является определение критической величины давления с точки зрения заполнения впадин шероховатости склеиваемых поверхностей, что будет способствовать образованию более прочного механического зацепления между полимером и поверхностями.

Библиография

1. Ignatov A.V., Mozgin S.A., Belikov M.A., Korenkov N.Y. Improving the quality of adhesive joints in helicopter assemblies using directional formation of the adhesive layer combined structure // AIP Conference Proceedings. 2019. P. 2318.
2. Евстифеева Е.А. Технологическое обеспечение прочностных характеристик соединений с натягом при сборке с анаэробными материалами: дисс. ... канд. техн. наук. Пенза, 2009. 169 с.
3. Малышева Г.В., Верещагин В.А. Клеи для конвейерной сборки автотранспортных средств // Автомобильная промышленность. 2001. № 8. С. 29–31.
4. Склеивание в машиностроении. Справочник в 2 т. Т. 1 / Д.А. Аронович, В.П. Варламов, В.А. Войтович и др.; под общ. ред. Г.В. Малышевой. М.: Наука и технологии, 2005. 544 с.
5. Холодкова А.Г., Басинюк В.П., Мардосевич Е.И. Клеевые соединения в зубчатых передачах // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2006. № 4. С. 11–17.
6. Игнатов А.В., Островский Ю.А., Мозгин С.А. Автоматизация выбора анаэробной композиции при сборке изделий в дизельном двигателестроении // Сборка в машиностроении, приборостроении. 2018. № 10. С. 442–450.
7. Ignatov A.V., Tagiltsev S.V., Namazova A.I. Reducing Vibration of Boring Bar // AIP Conference Proceedings. 2019. P. 2171.
8. Игнатов А.В., Мозгин С.А. Сборка клеевых цилиндрических соединений в условиях поточного производства // Высокие технологии в машиностроении: материалы XVIII Всероссийской научно-технической конференции. Самара: СамГТУ, 2021. С. 63–67.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО КЛЕЯ НА ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

Когут Д.М.*, Буланаева-Климова Н.Ю.

Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

*kogutdaria@gmail.com

Целью данной работы является экспериментальное исследование влияния технологического клея, применяемого при выкладке армирующих тканей на поверхность криволинейной оснастки, на теплоустойчивость деталей, изготавливаемых из полимерных композиционных материалов.

Ключевые слова: технология формования, стеклопластики, температура стеклования.

INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL ADHESIVES ON THE THERMAL PROPERTIES OF FIBERGLASS

Kogut D.M., Bulanaeva-Klimova N.Y.

Bauman Moscow State Technical University

The purpose of this work is an experimental study of the effect of technological adhesive used when laying out reinforcing fabrics on the surface of a curved tooling on the heat resistance of parts made from polymer composite materials.

Keywords: molding technology, fiberglass, glass transition temperature.

Стеклопластики широко применяются во многих отраслях промышленности в качестве конструкционного материала, например, в судостроении, ракетостроении, автомобильной промышленности и др. и поэтому постоянно разрабатываются новые и совершенствуются существующие технологии формования. В последнее десятилетие все более широкое распространение получила технология вакуумной инфузии [1, 2]. Её отличительной особенностью является использование большого количества вспомогательных материалов, характеристики которых не регламентированы и поэтому каждый производитель изделий из полимерных композиционных материалов выбирает их по своему усмотрению. К таким вспомогательным материалам относится технологический клей, основное назначение которого фиксировать между собой слои армирующего материала при их выкладке на поверхность оснастки. Таким образом, работа, посвященная экспериментальному определению характеристик стеклопластиков, изготовленных без и с использованием технологического клея, является актуальной.

В качестве объектов исследования использована стеклоткань марки Т-11-ГВС-9 сатинового плетения и эпоксидное связующее на основе эпоксидиановой смолы и аминного отвердителя. Поверхность оснастки, на которую выкладывалась стеклоткань, представляла собой полусферу. В качестве технологического клея использовали состав в виде спрея на основе кумароно-инденовых ароматических смол. Все работы, связанные с нанесением технологического клея на поверхность стеклоткани и отверждением связующего проводили при температуре 20 °С в течение 24 часов.

В работе было изготовлено два образца стеклопластиков. Первый образец выкладывали на поверхность оснастки без использования технологического клея. Это привело к смещению слоев армирующего материала и, соответственно, нарушению углов выкладки. Второй образец изготавливали с применением технологического клея, который наносили на каждый слой армирующего материала. Нанесение технологического клея, который обладает высокой конфикционной липкостью, позволило полностью исключить смещение слоев армирующего материала в процессе выкладки.

Далее оба образца отформовали по технологии вакуумной инфузии. Теплоустойчивость стеклопластиков, изготовленных без применения технологического клея и с его использованием оценивали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные результаты приведены в *таблице*.

Сравнительные характеристики исследуемых образцов

Характеристики	Образцы стеклопластиков, изготовленные	
	С технологическим клеем	Без технологического клея
Температура начала стеклования, °C	49,4	52,2
Температура середины стеклования, °C	49,4	51,4
Температура окончания стеклования, °C	51,1	52,9
Изменение теплоемкости, Дж/(г·К)	0,319	0,334

Из полученных данных можно сделать вывод о том, что применение технологического клея при изготовлении изделий из стеклопластика оказывает очень незначительное влияние на температуру стеклования, приводя к ее снижению не более чем на несколько градусов. Таким образом, при формировании изделий по технологии вакуумной инфузии, применение технологического клея не приводит к ухудшению теплостойкости.

Библиография

1. Александров И.А., Муранов А.Н., Малышева Г.В. Изучение влияния деформационных свойств связующих на процессы разрушения углепластиков // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 7. С. 40–45.
2. Петрова А.П., Малышева Г.В. Клеи, клеевые связующие и клеевые препреги: учебное пособие. М.: ВИАМ, 2017. 472 с.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОЕКЦИИ ИЗОБАРНО-ПОЛИТЕРМИЧЕСКОЙ ДИАГРАММЫ
РАСТВОРИМОСТИ $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Na_2MOO_4) – H_2O ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ
РЕГЕНЕРАЦИИ СОДЫ ИЗ АВТОКЛАВНЫХ РАСТВОРОВ**

Кяров А.А., Мукожева Р.А.*, Хочуев И.Ю., Машуков Н.И., Борукаев Т.А.

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

***karashaeva@mail.ru**

Показано, что внедрение данного способа регенерации соды в производство позволит значительно интенсифицировать процесс автоклавно-содового выщелачивания вольфрамовых продуктов, особенно бедных и трудно выщелачиваемых концентратов, путем увеличения содового эквивалента.

Ключевые слова: изобарно-изотермическая диаграмма растворимости, дробная кристаллизация, молярное отношение, упаривание, равновесие, регенерация соды, вольфраматы (молибдаты).

**THE USE OF ISOBARIC-POLYTHERMAL SOLUBILITY DIAGRAM PROJECTION
OF $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Na_2MOO_4) – H_2O SYSTEM FOR DEVELOPMENT
OF SODA REGENERATION TECHNOLOGY FROM AUTOCLAVE SOLUTIONS**

Kyarov A.A., Mukozheva R.A., Khochuev I.Y., Mashukov N.I., Borukaev T.A.

Kabardino-Balkarian State University

It is shown that the introduction of this method of soda regeneration in production will significantly intensify the process of autoclave soda leaching of tungsten products, especially of poor and difficult to leach concentrates, by increasing the soda equivalent.

Keywords: isobaric-isothermal solubility diagram, fractional crystallization, mole ratio, evaporation, equilibrium, soda regeneration, tungstate (molybdate).

Известно, что наиболее прогрессивными и эффективными способами переработки вольфрамомолибденовых концентратов являются гидрометаллургические процессы. Для вскрытия этих концентратов применяется высокоэффективный процесс автоклавно-содового выщелачивания, обеспечивающий высокое извлечение в раствор вольфрама из концентратов любого состава. Существенным недостатком данного процесса является высокий расход соды, в 2,5–4 раза превышающий теоретически необходимое количество. Интенсификация процесса автоклавно-содового выщелачивания вольфрамо-молибденового сырья невозможна без регенерации избыточной соды из автоклавных щелоков [1–3].

Был предложен целый ряд способов решения данной проблемы [4–8]. Следует отметить, что в этих работах установлена только качественная характеристика процесса, не установлена определенная количественная выражаемая закономерная связь между основными параметрами (температурной, составом раствора и другими факторами), определяющими процесс регенерации соды. Это можно объяснить тем, что авторы этих работ в своих исследованиях не опирались на знания о фазовых равновесиях в водно-солевых системах, составляющих основу автоклавных растворов.

Первая работа, которая может являться прочной научной основой технологии регенерации соды из автоклавных щелоков методом дробной кристаллизации, выполнена Пиллотом Р.Л. и Кроули Г.Е. [9]. Результаты этих работ позволили Р.Л. Пиллоту предложить и запатентовать [10] способ регенерации соды из растворов, содержащих хорошо растворимые соли вольфрама, молибдена, хрома, ванадия и других металлов VB- и VIB-подгрупп периодической системы химических элементов.

Авторы работы [11] интересовались изучением растворимости лишь в низкотемпературной области (от -8 до 20 °C). Это не позволило им установить необходимую для практики строго количественную зависимость степени регенерации соды от различных факторов.

Все известные способы регенерации соды методом дробной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ становятся малоэффективными при уменьшении в автоклавных растворах концентрации соды (до $50\text{--}60$ г/л и ниже) и мольного соотношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 < 1$.

Решение данного вопроса связано в первую очередь с необходимостью глубокого познания фазовых равновесий в соответствующих довольно сложных водно-солевых системах, отвечающих по составу производственным автоклавным растворам.

В связи с этим нами были поставлены следующие задачи:

– как можно полнее изучить в интервале температур от -8 до 100 °C диаграммы состояния системы $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 (\text{Na}_2\text{MoO}_4) - \text{H}_2\text{O}$;

– проанализировать на основании литературных и экспериментальных данных, полученных при изучении указанных систем, существующих способов регенерации соды и выявление скрытых и до сих пор нереализованных возможностей увеличения степени извлечения соды из автоклавных растворов методом дробной кристаллизации;

– разработать на основе экспериментальных данных новые, более эффективные способы регенерации соды.

В научную основу технологии регенерации соды указанным методом легли результаты исследования фазовых равновесий в указанных системах [12–16] в широком интервале температур.

Геометрический анализ проекции изобарно-политермической диаграммы растворимости в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 (\text{Na}_2\text{MoO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ показывает, что возможны различные пути регенерации соды дробной кристаллизацией.

Не останавливаясь на анализе известных способов регенерации избыточной соды [2–10], остановимся на основных недостатках этих путей селективного извлечения соды из автоклавных щелоков:

1) недостаточно высокая и сильно колеблющаяся степень извлечения соды, малая эффективность для растворов, в которых в настоящее время получают мольное отношение $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 \leq 1$ и малое содержание (до 60 г/л) соды;

2) необходимость создания низкой температуры (до -8 °C) и связанный с этим большой расход энергии. Строго изотермические низкотемпературные условия регенерации соды вызывают технические затруднения в проведении таких операций, как фильтрация и отмывка твердых фаз (смеси льда и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) от конечного маточного раствора;

3) многостадийность, многократная повторяемость одних и тех же операций, что значительно усложняет и делает более трудоемкой технологию регенерации соды.

С целью изыскания новых, более эффективных способов регенерации соды, не обладающих указанными недостатками, мы изучили фазовые равновесия в вышеуказанных водно-солевых системах в широком интервале температур (от -8 до 100 °C). В результате этих исследований были установлены новые специфические особенности изменения растворимости с изменением температуры в тройных системах, которые могут быть успешно использованы для извлечения соды из растворов.

Наибольший интерес представляют три новых способа, которые иллюстрируются на *рис. 1*. Первый способ: предварительное упаривание исходного раствора до (P_3P_2) эвтонической кривой и последующая однократная кристаллизация соды из упаренного раствора при $5,6\text{--}6$ °C. Особенностью фазового процесса на этом участке P_3P_2 эвтонической кривой является то, что при охлаждении насыщенного эвтонического раствора кристаллизуется только сода (от P_2 до $P_1 - \beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, а от P_1 до $P_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), вольфрамат натрия полностью остается в насыщенном растворе. При нагревании этой системы происходит обратный процесс, т.е. вольфрамат натрия кристаллизуется, а карбонат натрия остается в растворе и не кристаллизуется вплоть до эвтонической точки P_2 , в котором достигается насыщение раствора этим компонентом. При указанных условиях степень извлечения соды зависит только от мольного отношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4$ в исходном растворе.

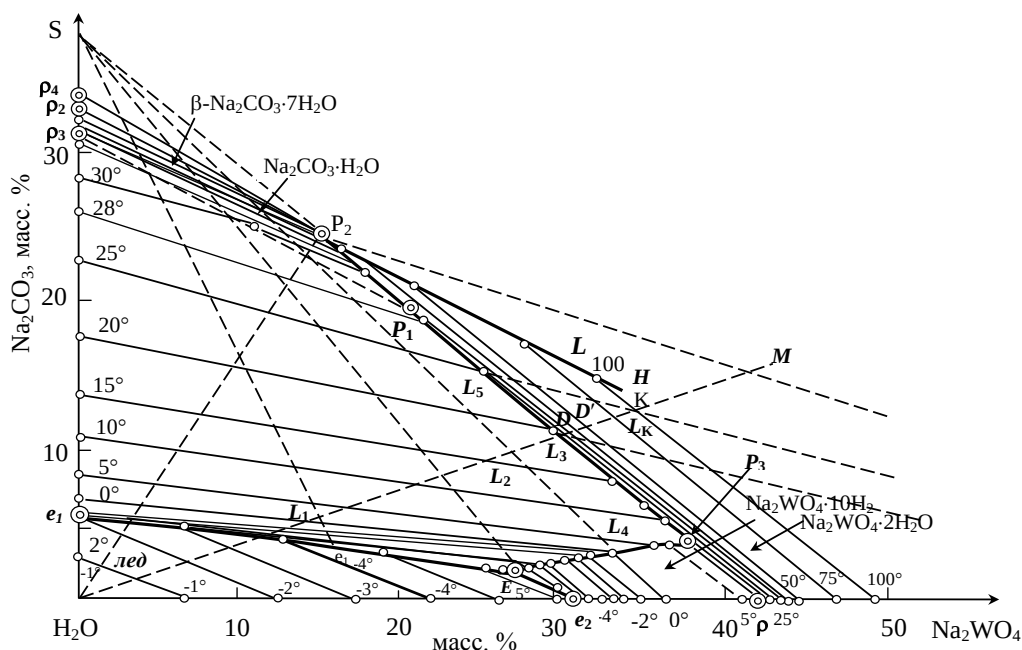


Рисунок. Проекция изобарно-политермической диаграммы растворимости в системе вольфрамат натрия – карбонат натрия – вода (температура – в °С)

Как показывает таблица, чем меньше молярное отношение, тем ниже степень извлечения соды, что позволяет использовать этот способ для автоклавных растворов, где молярное отношение $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 \geq 2,5$. Преимущества предложенного способа в сравнении с известными:

– кристаллизация соды происходит при относительно более высокой температуре (на 14 °С выше), что является значительно более благоприятным условием для технического осуществления всего процесса регенерации соды, особенно охлаждения, отделения осадка от маточного раствора и его промывки и т.д.;

– значительно меньше расход энергии, т.к. отпадает необходимость охлаждения большого объема растворов до низкой температуры, близкой к –8 °С. При этом способе охлаждению до 5,6 °С подвергается значительно меньшее количество и объем растворов, чем при всех других способах.

Таблица

Зависимость максимального извлечения соды от молярного отношения $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4$ исходных растворов (предварительное упаривание)

Исходный раствор			Состав раство- ра после упа- ривания при 100 °С, масс. %		Состав ко- нечного маточного раствора при 5,6 °С, масс. %		Максимальное извлечение, %			
Молярное отношение $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{Na}_2\text{WO}_4}$	Состав, масс. %						Na_2CO_3	воды		
При упари- вании рас- твора	В составе $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$									
5	12,87	7,13	24,919	13,805	3,92	37,72	94,24	86,21	60,44	25,77
4	11,81	8,19	23,099	15,966	3,92	37,72	92,79	84,16	60,88	23,28
3	10,39	9,61	20,440	18,906	3,92	37,72	90,39	81,41	61,46	19,96
2	8,38	11,62	16,700	23,160	3,92	37,72	85,59	77,53	62,29	15,24
1	5,30	14,70	10,786	29,900	3,92	37,72	71,19	71,19	63,58	8,02
0,5	3,06	16,94	6,486	34,800	3,92	37,72	42,47	67,24	64,48	2,76

Примечание: во всех исходных растворах содержится одинаковое количество суммы солей (20 масс. %) и воды (80 масс. %)

Второй способ: исходный раствор упаривается при 100-106 °С до его насыщения одним из двух

основных компонентов (Na_2CO_3 и Na_2WO_4) и затем охлаждается до тех пор, пока фигуративная точка охлаждаемого раствора не дойдет до участка P_3P_2 эвтонической кривой. При этом кристаллизуется только $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а карбонат натрия, наоборот, растворяется, практически полностью сосредотачиваясь в растворе. По достижении полного равновесия осадок $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ отделяется от маточного раствора при той же температуре, при которой достигнуто равновесие в системе, а затем маточный раствор охлаждается дальше до 5,6–6 °С. При этом кристаллизуется только карбонат натрия в виде кристаллогидратов: $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ на участке P_2P_1 и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ на участке P_1P_3 эвтонической кривой.

Например, при упаривании раствора L_1 (рисунок) при температуре около 100 °С состав этого раствора меняется по прямой линии ОК от точки L_1 до точки К, где становится насыщенным вольфраматом натрия. При охлаждении этого раствора (L_K) его состав изменится по прямой линии KL_5 , которая является продолжением прямой, соединяющей фигуративные точки твердой фазы $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и насыщенного (упаренного) раствора L_K , до пересечения с эвтонической кривой в точке L_5 (при температуре около 25 °С). Если же при этой температуре (≈ 25 °С) отделить маточный раствор от осадка и охладить до 5,6–6 °С, то из него будет кристаллизоваться только $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В полученном конечном растворе будет содержаться около 3,92 масс. % Na_2CO_3 и 37,72 масс. % Na_2WO_4 .

Этим способом достигается более высокая степень извлечения соды из растворов, где $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 < 2,5$, поэтому при регенерации соды из автоклавных растворов, где $\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{Na}_2\text{WO}_4 \approx 1$, этим способом достигается больше эффекта, чем при всех других известных способах. Он обладает теми же преимуществами, что и первый способ, однако, недостатком этого способа является двухступенчатое охлаждение упаренного раствора, что несколько усложняет технологию регенерации соды.

Третий способ: полное селективное извлечение соды и вольфрамата натрия путем глубокого упаривания исходного раствора до насыщения карбонатом натрия и последующего двухступенчатого охлаждения системы (упаренного раствора с равновесным осадком) до 5,6 °С на второй ступени.

Этот способ основан на использовании вышеуказанной специфической особенности характера изменения растворимости в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, а именно того, что при медленном равновесном охлаждении насыщенного раствора в присутствии обеих равновесных твердых фаз от 100–106 до 36 °С на участке HP_2 эвтонической кривой (рисунок) происходит инконгруэнтный процесс растворения твердой фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и кристаллизация $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а от 36 до 5,6 °С на участке P_2P_3 эвтонической кривой, наоборот, вольфрамат натрия полностью остается в растворе и кристаллизуется из него только карбонат натрия (в виде $\beta\text{-Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ от 36 до 28,5 °С и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ от 28,5 до 5,6 °С).

Предлагаемый нами новый способ регенерации соды дробной кристаллизацией отличается от всех других известных способов тем, что при нем достигается стабильно постоянное, самое высокое извлечение соды из исходных растворов вплоть до полного разделения растворов. При этом степень извлечения соды (при однократной кристаллизации – до 93,9 %, при двукратной – 99,6 %) делается не зависимой от концентрации и количественного соотношения солей в исходных растворах. Это является важным фактором, обеспечивающим стабильность технологического режима процесса регенерации соды из растворов, что делает способ значительно более универсальным.

Данный способ позволяет варьировать содовый эквивалент в процессе автоклавно-содового выщелачивания до любой желаемой величины и тем самым интенсифицировать его, переходить от двухстадийного к одностадийному варианту выщелачивания вольфрама из вольфрамсодержащего сырья, так как, чем больше соды в автоклавных растворах, тем легче и полнее извлекается она из них.

Предложенный способ позволяет проводить одновременно с извлечением соды и очистку автоклавных растворов от примесей других солей, мешающих дальнейшей гидрометаллургической переработке. При этом способе очень резко сокращается количество промышленных сточных вод и выбрасываемых с ними минеральных солей, уменьшается расход воды в 5–10 раз, практически полностью исключается использование минеральных кислот на нейтрализацию соды в автоклавных растворах.

Выявленные особенности изменения растворимости карбоната натрия в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4(\text{Na}_2\text{MoO}_4) - \text{H}_2\text{O}$ и геометрический анализ построенной проекции изобарно-политермической диаграммы стали прочной научной основой разработанного способа регенерации соды из автоклавных щелоков.

Библиография

1. Масленицкий И.Н., Доливо-Добровольский В.В., Доброхотов Г.И. Автоклавные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1969. С. 87–95.
2. Малахов Д.А. Автоклавное выщелачивание вольфрамитовых продуктов // Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. М.: ЦИИИЦМ, 1960. С. 72–80.

3. Малахов Д.А., Тараканов Б.Н. Регенерация соды из растворов автоклавного выщелачивания вольфрамовых полупродуктов // Бюллетень ЦИИН ЦМ. 1961. № 1. С. 38–40.
4. Фортунатов Н.С., Садыков В.Г., Юркевич Ю.Н. Непрерывная кристаллизация соды из щелочных вольфрамовых растворов // Химическая технология. Киев, 1975. Т. 81. № 3. С. 8–9.
5. Масленицкий И.Н., Беликов В.В. Удаление избыточной соды из растворов после автоклавного выщелачивания вольфрамовых концентратов // Бюллетень ЦИИН ЦМ. 1965. № 13. С. 25–28.
6. Максин В.М., Фортунатов Н.С., Стандритчук О.З., Садыков В.Г. Кристаллизация гидрокарбоната натрия из вольфраматно-содовых щелоков // Химическая технология. Киев, 1985. № 5. С. 37–38.
7. Погорелый А.Д., Тыш Г.М., Левич В.Б., Кумахов В.Х., Агноков Т.Ш. Регенерация избыточной соды из растворов автоклавно-содового выщелачивания вольфраматного сырья методом электродиализа // Известия вузов. Цветная металлургия. 1982. № 1. С. 16–23.
8. Садыков В.Г., Фортунатов Н.С., Пашенко А.М., Степанов А.М. Опытнo-промышленная проверка регенерации соды из вольфрамовых растворов. Химия и технология молибдена и вольфрама // Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания. Ташкент, 1980. С. 212–216.
9. Pilloton R.L., Crowley C.E. A phase equilibrium study of the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // J. Electrochem. Soc. 1960. V. 107, N 2. P. 122–126.
10. Патент США № 2963363. Sodium Carbonate-recovery / R.L. Pilloton.
11. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С. Методы извлечения избыточной соды из автоклавных растворов, содержащих вольфрамат и молибдат натрия // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 1. С. 43–47.
12. Каров З.Г., Кяров А.А., Лепешков И.Н., Эльмесова Р.М. Гетерогенные равновесия и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 100 °С // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32, № 2. С. 467–472.
13. Кяров А.А., Каров З.Г., Урусова Р.Х., Афаунова Р.З. Изотерма (30 °С) растворимости и некоторые свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33, № 11. С. 2923–2929.
14. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С., Балахов Э.С., Андриянова Л.А., Казиев А.С. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 1. С. 38–42.
15. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Кочкаров Ж.А. Физико-химические свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 35 °С // Сборник трудов Международ. научно-практической конф. «Новая наука: Проблемы и перспективы». Стерлитамак, 2016. Т. 3. С. 211–213.
16. Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Кочкаров Ж.А. Политерма растворимости тройной системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ // Сборник трудов Международ. научно-практической конф. «Новая наука: Опыт, традиции, инновации». Стерлитамак, 2017. № 3. С. 128–132.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С Cu(II)

Липин В.А., Пошвина Т.А., Федорова К.А.*, Фадин А.Ф.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна

*ksuchayka@mail.ru

Исследована комплексообразующая способность полиамфолитов, синтезированных на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов, по отношению к тяжелому металлу Cu(II). Структура образованных полиамфолит-металлических комплексов подтверждалась методом ИК-спектроскопии. Расчёты показали, что по мере увеличения длины углеводородной цепи алифатического диамина происходит уменьшение энергии смешения полиамфолита и растворителя, наибольшее термодинамическое сродство между растворителем и полиамфолитом на основе ЭДА. Установлено, что устойчивость комплексов не изменяется в гомологическом ряду. Методом термогравиметрии показано, что процесс разложения комплексов происходит трёхступенчато и заканчивается при 380–390 °С.

Ключевые слова: полиамфолиты, алифатические диамины, тяжелые металлы, комплексообразование, термодеструкция.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF POLYAMPHOLYTES BASED ON POLYACRYLIC ACID AND ALIPHATIC DIAMINES AND THEIR COMPLEXES WITH Cu(II)

Lipin V.A., Poshvina T.A., Fedorova K.A., Fadin A.F.

St. Petersburg State University of Industrial Technologies and Design

The complexing ability of polyampholytes synthesized on the basis of polyacrylic acid and aliphatic diamines with respect to heavy metal Cu(II) has been studied. The structure of the formed polyampholyte-metal complexes was resolved by IR spectroscopy. The calculated data showed that as the length of the hydrocarbon chain of the aliphatic diamine increases, the mixing energy of the polyampholyte and the solvent decreases, and the highest thermodynamic affinity is between the solvent and the EDA-based polyampholyte. It has been established that the stability of the complexes does not change in the homologous series. It has been shown by thermogravimetry that the process of decomposition of complexes occurs in three stages and ends at 380–390 °C.

Keywords: polyampholytes, aliphatic diamines, heavy metals, complex formation, thermal degradation.

Введение

Полиамфолиты представляют собой полиэлектролиты, имеющие в своем составе как катионные, так и анионные функциональные группы [1]. В зависимости от pH среды полиамфолиты могут проявлять себя либо как поликислоты, либо как полиоснования. Специфической особенностью полимеров амфотерного типа является наличие изоэлектрической точки (ИЭТ) – такое значение pH, при котором происходит сворачивание макромолекулы и полная компенсация заряда полимерной цепи [2].

В разбавленных бессолевых водных растворах кулоновское отталкивание между одноименными зарядами вдоль полиэлектролитной цепи приводит к расширению гидродинамического объема полиэлектролитного клубка. При добавлении электролитов, таких как NaCl, в раствор полиамфолита в разбавленном режиме гидродинамический объем полимерного клубка увеличивается за счет экранирования внутримолекулярного заряд-зарядового притяжения, что позволяет перейти от конформации глобулы к клубку. Низкомолекулярная соль сначала уменьшает электростатическое притяжение противоположно заряженных звеньев, при этом растворимость полимера повышается. Тем не менее, при достижении некоторой концентрации соли наблюдается экранирование зарядов цепи, что влечёт за собой осаж-

дение полимера [3]. Такое поведение раствора известно как антиполиэлектролитный эффект и проявляется в увеличении гидродинамического объема полимера и вязкости раствора [4].

Водорастворимые и набухающие в воде полиамфолиты проявляют чувствительность к внешним воздействиям, термостойкость, солеустойчивость, а также другие свойства, которые обеспечивают широкий спектр их использования в очистке сточных вод [5, 6], доставке лекарств [7, 8], а также в буровых растворах [9], в химико-механических системах, накопителях энергии и др. [10].

Целью работы являлось изучение устойчивости полиамфолит-металлических комплексов, определение их физико-химических параметров и анализ полученных данных.

Экспериментальная часть

Полиамфолиты были синтезированы с использованием полиакриловой кислоты и алифатических диаминов (этилендиамин (ЭДА), 1,3-диаминопропан (ПДА), 1,4-диаминобутан (БДА)) [11]. Структура полиамфолитов и полиамфолит-металлических комплексов были доказаны методом ИК-спектроскопии на спектрометре ФСМ 2201, спектры снимали в таблетках калий брома. Потенциометрическое титрование 1 %-го раствора полиамфолита проводилось 0,1 Н раствором HCl, по результатам которого рассчитывалась энергия смешения полиамфолит – растворитель. Получение полиамфолит-металлических комплексов осуществлялось при взаимодействии раствора полиамфолита с CuSO₄ с концентрацией 0,25 Н. Термическое поведение образцов было исследовано на приборе Shimadzu DTG-60A методом синхронного термического анализа, выполненного в режиме ДТА-ТГ в интервале температур 25–800 °С в атмосфере воздуха [12]. Подъем температуры осуществлялся со скоростью 10 °С/мин.

Обсуждение результатов

В результате синтеза были получены полиамфолиты на основе ЭДА, ПДА и БДА.

На ИК-спектрах полученных полиамфолитов (рис. 1) видны валентные колебания –NH₂ группы (3425 см⁻¹). Наличие полосы поглощения, соответствующей колебаниям группы –CONHR (1578 см⁻¹), соответствует замещению гидроксильных групп на аминные, поэтому ИК-спектроскопия подтверждает амфотерную структуру синтезированных полимеров [13].

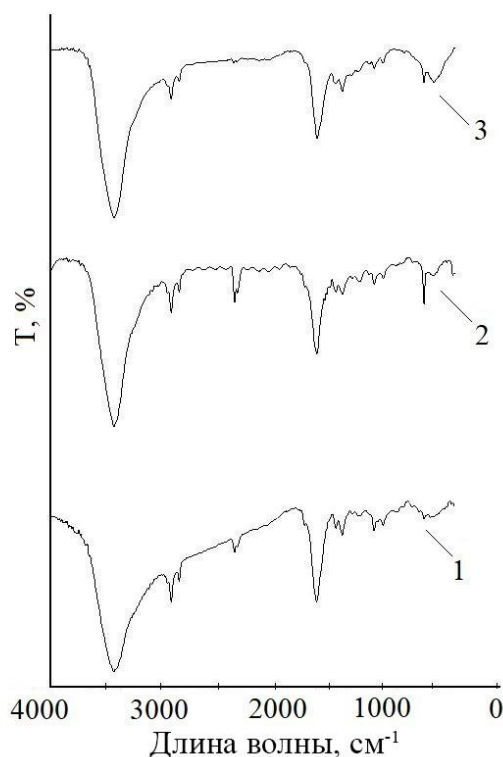


Рис. 1. ИК-спектры полиамфолита полиакриловой кислоты и этилендиамина (1), полиамфолита полиакриловой кислоты и 1,3-диаминопропана (2), полиамфолита полиакриловой кислоты и 1,4-диаминобутана (3)

Для определения термодинамических особенностей характера поведения полученных полимеров в растворе по теории Флори-Хаггинса, применяемой для разбавленных растворов [14], вычислялась

энергия взаимодействия полимера с растворителем или так называемая энергия смешения. Результаты расчёта представлены в *табл. 1*.

Таблица 1

Энергии смешения полимеров при взаимодействии с водой по теории Флори-Хаггинса

Полиамфолит	$-\Delta G_{см.}, \text{ Дж/моль}$
ЭДА	106,12
ПДА	98,67
БДА	92,47

Поскольку значения энергии смешения положительные, можно сделать вывод что процесс растворения полимера в низкомолекулярной жидкости осуществляется самопроизвольно, при этом увеличение цепи углеводородного радикала способствует уменьшению энергии смешения.

В результате взаимодействия растворов полиамфолитов с Cu(II) были получены полимерные комплексные соединения, представляющие собой синие кристаллические вещества, нерастворимые в воде и в органических растворителях.

На ИК-спектрах образцов полиамфолит-металлических комплексов после высушивания на воздухе наблюдались полосы поглощения в области $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям связи Cu--O в комплексных соединениях металл-органика (*рис. 2*). Деформационные колебания $-\text{NH}_2$ группы смещаются в область около 1610 см^{-1} за счёт создания комплекса между ионом Cu(II) и группой $-\text{NH}_2$. Также наблюдалось исчезновение полос поглощения при 990 и 900 см^{-1} , что указывает на формирование связей между карбоксильной группой полиамфолита и ионом меди.

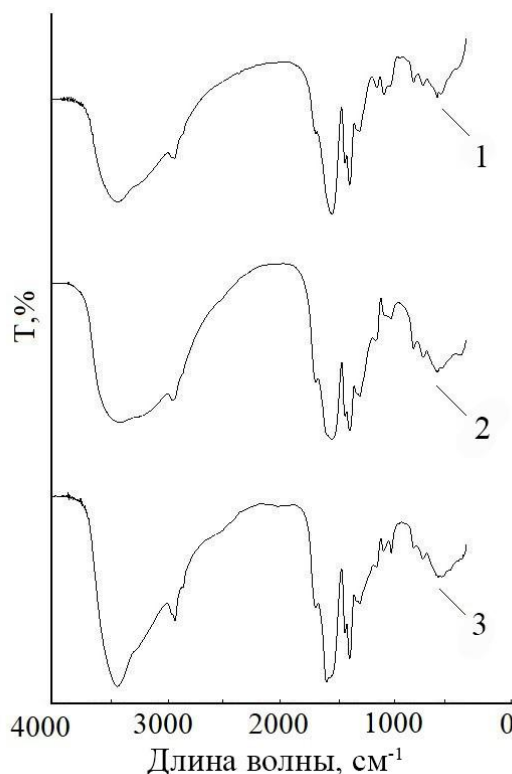


Рис. 2. ИК-спектры полиамфолита полиакриловой кислоты и этилендиамина после взаимодействия с Cu(II) (1), полиамфолита полиакриловой кислоты и 1,3-диаминопропана после взаимодействия с Cu(II) (2), полиамфолита полиакриловой кислоты и 1,4-диаминобутана после взаимодействия с Cu(II) (3)

Для вычисления константы устойчивости β для полученных полиамфолит-металлических комплексов проводилось потенциметрическое титрование раствора полиамфолита, по результатам которого были вычислены соответствующие значения по методу Бьеррума (*табл. 2*) [15]. Расчёт координационных чисел и констант устойчивости осуществлялся по следующим формулам:

$$n = \left\{ C_{HL} - [L] \left(\frac{[H^+]}{q_D} + 1 \right) \right\} \frac{1}{C_M},$$

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + 0,058 \cdot \lg [Me^{n+}],$$

$$\lg \frac{C_{Me^{n+}}}{[Me^{n+}]} = r \cdot \lg C_L - \lg K,$$

$$\beta = \frac{1}{K},$$

где C_{HL} – общая концентрация лиганда, моль/л, $[L]$ – равновесная концентрация лиганда, моль/л, $[H^+]$ – концентрация ионов водорода, моль/л, C_M – концентрация $Cu(II)$, моль/л, q_D – концентрация, предварительно вычисленная из результатов аналогичного титрования, моль/л, $[Me^{n+}]$ – равновесная концентрация ионов металла, моль/л, K – константа нестойкости, ε – измеренный потенциал, В, ε_0 – стандартный электродный потенциал, В, r – угловой коэффициент прямой.

Таблица 2

Координационные числа и константы устойчивости комплексов полиамфолитов с ионами переходных металлов

Полиамфолит	n	β
	Cu(II)	
ЭДА	$0,4 \pm 0,1$	13,4
ПДА	$0,4 \pm 0,1$	13,89
БДА	$0,4 \pm 0,1$	13,31

где n – координационное число, β – константа устойчивости.

Для изучения физико-химических изменений в структуре полиамфолит- $Cu(II)$ комплексов, происходящих по мере увеличения температуры нагрева в аппарате, использовался термогравиметрический анализ (ТГ). Также были сняты термограммы исходных полимеров.

Из полученных термограмм полиамфолитов (рис. 3) можно сделать вывод, что разложение образцов происходит одностадийно, при этом потеря массы в интервале температур (70–210 °С) вызвана удалением связанной влаги из структуры полиамфолита.

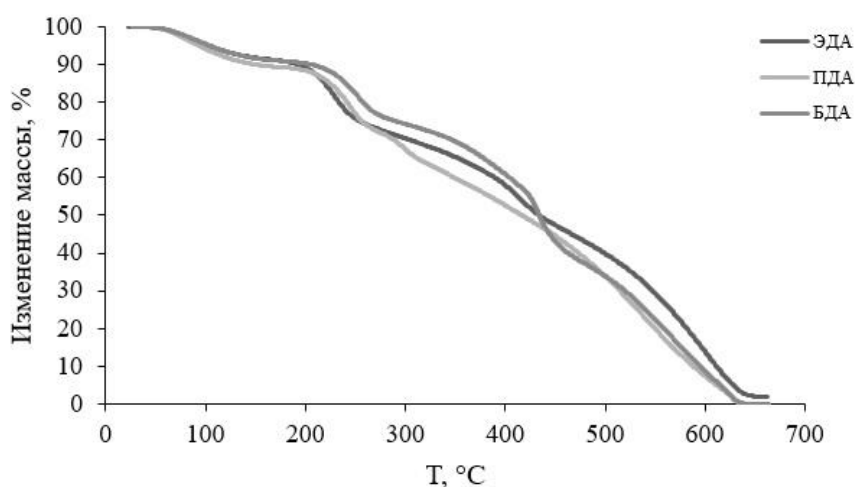


Рис. 3. Термограмма полиамфолитов на основе ЭДА, ПДА и БДА

В то же время разложение комплексов «полиамфолит- $Cu(II)$ » на основе ЭДА, ПДА и БДА соответственно рис. 4 происходит трёхступенчато.

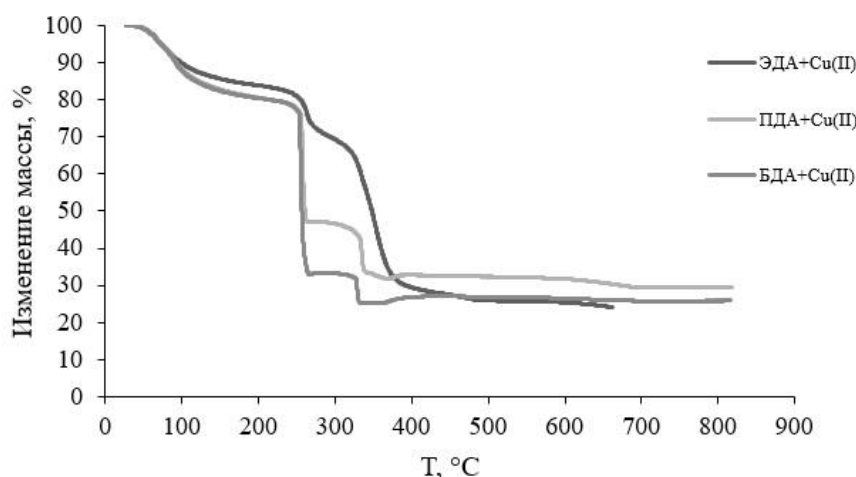


Рис. 4. Термограмма полиамфолит-металлических комплексов на основе ЭДА, ПДА и БДА

На первой ступени происходит дегидратация связанной влаги (до 202 °C), которая появляется из-за образования аквакомплекса полиамфолита с медью.

Вторая ступень разложения исследуемого образца полиамфолит-металлического комплекса (229–265 °C) соответствует разрушению хелатного комплекса металла и формированию углекислого газа, диоксида азота, а также воды.

Третья ступень термодеструкции (299–372 °C) соответствует полному разрушению полиамфолит-Cu(II) комплекса и образованию CuO.

Термоокислительная деструкция полиамфолит-медных комплексов заканчивается при 380–390 °C, а наибольшая потеря массы равняется 76 %.

Заключение

Синтезированные полимеры амфотерного типа на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов способны образовывать комплексные соединения с переходными металлами, при этом длина углеводородной цепи алифатических диаминов не оказывает влияния на значения координационных чисел и константы устойчивости полиамфолит-металлических комплексов. Энергия смешения растворителя с полиамфолитом уменьшается по мере увеличения углеводородного радикала в цепи полимера от 106 до 92 Дж/моль. Термогравиметрический анализ полученных полиамфолит-медных комплексов показал, что деструкция образцов происходит трёхступенчато, при этом потеря массы составляет 70–76 %.

Библиография

1. Meriläinen K. Master's Programme in Materials Research. Synthesis and solution properties of block polyampholyte. Helsinki: University of Helsinki, 2020. 49 p.
2. Kudaibergenov S.E., Nuraje N. Intra- and Interpolyelectrolyte Complexes of Polyampholytes // *Polymers*. 2018. V. 10. P. 1146–1180.
3. Балашова О.А., Павлов А.С., Халатур П.Г. Изучение влияния соли на полиамфолитные растворы методом стохастической динамики // *Высокомолекулярные соединения А*. 2007. Т. 49, № 3. С. 481–488.
4. Gaukhar T. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (PhD). Specialty – Chemical technology of organic substances. Physico-chemical, complexation, and catalytic properties of linear and crosslinked polyampholytes. Almaty: Satbayev University, 2019. 138 p.
5. Ahmed S., Hayashi F., Nagashima T., Matsumura K. Protein cytoplasmic delivery using polyampholyte nanoparticles and freeze concentration // *Biomaterials*. 2014. V. 35 (24). P. 6508–6518.
6. Guillermo J. Copello, Luis E. Diaz, Viviana Campo Dall'Orto Adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto a one step-synthesized polyampholyte: kinetics and equilibrium studies // *Journal Hazardous Materials*. 2012. V. 217–218. P. 374–381.
7. Stala Ł., Ulatowska J., Polowczyk I. Copper(II) ions removal from model galvanic wastewater by green one-pot synthesised amino-hypophosphite polyampholyte // *Journal Hazardous Materials*. 2022. V. 436. P. 129047.

8. Phan Q.T., Patil M.P., Tu T.T.K., Le C.M.Q., Kim G-D, Lim K.T. Polyampholyte-grafted single walled carbon nanotubes prepared via a green process for anticancer drug delivery application // *Polymer*. 2020. V. 193. P. 122340.
9. Men Y., Peng S., Yang P., Jiang Q., Zhang Y., Shen B., Dong P., Pang Z., Yang W. Biodegradable Zwitterionic Nanogels with Long Circulation for Antitumor Drug Delivery // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018. V. 10 (28). P. 23509–23515.
10. Kudaibergenov S.E. Interpolymer Complexes of Synthetic, Natural and Semi-Natural Polyampholytes: A Review // *Materials Today: Proceedings*. 2022. V. 65 (9). P. 3921–3941.
11. Патент РФ № 2714670 Способ получения полиамфолита / В.А. Липин, Т.А. Суставова, А.Н. Евдокимов, Т.Е. Горкина. 2020. Бюл. № 5.
12. Тестишева Е.И., Мельников И.П., Сладковский Д.А. Олигомеризация олефинов C₄ на поверхностно-модифицированных цеолитах ZSM-5 и BETA // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2018. № 47 (73). С. 16–22.
13. Федорова К.А., Суставова Т.А., Липин В.А. Исследование устойчивости комплексов на основе полиамфолитов и двухвалентных металлов // Сборник материалов X Межвузовской конференции-конкурса (с международным участием) научных работ студентов имени члена-корреспондента АН СССР Александра Александровича Яковкина, 17 ноября 2021 года. СПб., 2021. С. 74–76.
14. Didem Z.I., Jozef L.K. Examination of the validity of the Flory-Huggins solution theory in terms of miscibility in dextran systems // *Carbohydrate Polymers*. 2007. V. 68 (1). P. 59–67.
15. Агасян П.К., Николаева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа: Потенциометрический метод. М.: МГУ, 1986. 192 с.

**СВОЙСТВА ПЛОСКИХ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА,
ПОЛУЧЕННЫХ ФАЗОИНВЕРСИОННЫМ СПОСОБОМ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ОСАДИТЕЛЕЙ**

Матвеев Д.Н.*, Бахтин Д.С., Василевский В.П.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

***dmatveev@ips.ac.ru**

Создание полимерных мембран с желаемыми структурой и свойствами требует рассмотрения влияния ряда факторов. В данной работе для понимания термодинамики процесса осаждения мембран из полисульфона (ПСФ) были изучены тройные фазовые диаграммы. Также были исследованы морфология и газоразделительные свойства плоских ассиметричных мембран из ПСФ, полученных фазоинверсионным способом с использованием различных осадителей.

Ключевые слова: полимерная плоская мембрана, полисульфон, инверсия фаз, морфология, газопроницаемость.

**PROPERTIES OF FLAT-SHEET ASYMMETRIC POLYSULFONE MEMBRANES OBTAINED
BY THE PHASE INVERSION METHOD USING VARIOUS COAGULANTS**

Matveev D.N., Bakhtin D.S., Vasilevsky V.P.

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

The formation of polymeric membranes with the desirable structure and properties requires consideration of the influence of a number of factors. In this work, in order to understand the thermodynamics of the deposition process of membranes from polysulfone (PSF), triple phase diagrams were studied. The morphology and gas separation properties of flat-sheet asymmetric PSF membranes obtained by the phase inversion method using various coagulants were also investigated.

Keywords: polymer flat-sheet membrane, polysulfone, phase inversion, morphology, gas separation.

Введение

Механические свойства полимерных ассиметричных мембран непосредственно связаны с ее морфологией. Изменение состава исходного формовочного раствора приводит к изменению толщины и размера пор тонкого разделительного слоя, что позволяет в широких пределах варьировать характеристики мембраны и оптимизировать ее свойства для конкретных применений [1]. Например, мембрана с ультратонким бездефектным разделительным слоем и губчатой структурой поддерживающего подслоя (без крупных пальцеобразных макропустот) является наиболее предпочтительной для газоразделения в условиях повышенных трансмембранных давлений [2–3]. Формование таких мембран является сложной задачей, так как при оптимизации свойств по селективности и проницаемости сложно избежать образования микродефектов в ультратонком разделительном слое мембраны [4].

Понимание процессов, происходящих при формировании мембран, требует рассмотрения влияния ряда факторов, от которых зависит структура и свойства получаемых мембран. Структура мембран, получаемых методом инверсии фаз, в основном определяется термодинамическими и кинетическими факторами [1, 5]. Термодинамические аспекты инверсии фаз, являющиеся предметом изучения в многочисленных работах [6–8], во многом определяются конкретной системой полимер/растворитель/осадитель, для исследования которой требуется построение тройных фазовых диаграмм. Данные диаграммы важны для определения термодинамически предпочтительных фазовых переходов, которые могут произойти в полимерном растворе во время процесса образования мембраны [9]. На основании этих

данных выбирается состав формовочного раствора и осадителя (коагулянта). В то же время, кинетика фазового разделения определяется скоростью протекания процесса фазового распада [9]. Следовательно, кинетика напрямую влияет на выбор параметров проведения процесса получения мембраны. Все это, в свою очередь, обеспечивает реализацию термодинамически предпочтительных фазовых переходов в получении желаемой морфологии мембраны.

Целью данной работы является исследование влияния различных осадителей на свойства плоских асимметричных мембран из полисульфона (ПСФ). ПСФ является одним из наиболее используемых коммерческих мембранных материалов. Его широкое применение обусловлено низкой стоимостью, высокой термической и механической стабильностью, а также высокой химической стойкостью [10]. В качестве растворителей для полисульфона в литературе описано использование N-Метил-2-пирролидона (МП), диметилсульфоксида, диметилфорида, диметилацетамида [11] и др. Для достижения пористой структуры мембран в раствор полимера добавляют порообразователи. В качестве порообразующих добавок для ПСФ активно применяются поливинилпирролидон, полиэтиленгликоль, полиэтиленоксид [11] и др.

Экспериментальная часть

Трехкомпонентные фазовые диаграммы систем ПСФ/МП/осадитель получали при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью определения точек помутнения. В качестве титрантов использовали воду, этанол и изопропанол. Растворы ПСФ в МП различной концентрации готовили в емкостях и титровали при постоянном перемешивании при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для приготовления растворов были использованы ПСФ в гранулах BASF Ultrason® S 6010 и МП Acros Organics 99 % extra pure в качестве полимера и растворителя, соответственно. Титрант, который находился в бюретке, добавляли по каплям до помутнения перемешиваемого раствора. Точку помутнения фиксировали, когда помутнение полимерного раствора не исчезало в течение 24 ч [12]. Объем осадителя, необходимый для помутнения полимерного раствора, определялся по шкале на бюретке, после чего осуществлялся пересчет в массовые единицы. После этого были определены концентрации всех трех компонентов системы и таким образом была определена точка на тройной фазовой диаграмме.

Для приготовления формовочных растворов были использованы ПСФ и МП в качестве полимера и растворителя, соответственно. В качестве порообразующей добавки к формовочным растворам использовали полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 400 г/моль (ПЭГ-400) производства Acros Organics. Для приготовления формовочного раствора ПЭГ-400 и ПСФ в массовом соотношении 1:1,25 помещали в термостатируемый реактор и перемешивали при температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 часа. Затем в данную систему добавляли МП. В данных условиях происходило перемешивание до полной гомогенизации раствора (не менее 24 часов). Концентрация ПСФ в растворе принимала значение 24 масс. %.

Плоские пористые мембраны из ПСФ были получены методом инверсии фаз способом мокрого формования. Для этого формовочные растворы наносили тонким слоем на стекло при помощи фильеры с толщиной зазора 150 мкм и затем осаждали в различных осадителях. В качестве осадителей были выбраны вода, этанол, изопропанол, водно-спиртовые смеси этанол/вода (20/80, 50/50, 80/20) и изопропанол/вода (20/80, 50/50, 80/20). После формования образцы плоских мембран последовательно отмывались в осадителе не менее 24 часов, затем н-гексаном в течение 2 часов, после чего сушились на воздухе при комнатной температуре.

Транспортные свойства плоских мембран из ПСФ были исследованы измерением газопроницаемости по индивидуальным газам (He , N_2 , O_2 , CO_2). Различия в молекулярных массах данных газов позволяют достоверно установить наличие кнудсеновского режима течения по величинам идеальных селективностей, то есть отношениям коэффициентов проницаемости по индивидуальным газам. Схема установки измерения газопроницаемости мембран представлена на *рис. 1*. Газопроницаемость определялась объемным методом при комнатной температуре. Газы подавались на мембрану (4) под давлением до 2,0 бар, со стороны пермеата поддерживалось атмосферное давление. Предварительное вакуумирование образцов перед измерением не проводилось. Площадь рабочей поверхности мембраны в ходе измерений составляла $1,03\text{ см}^2$.

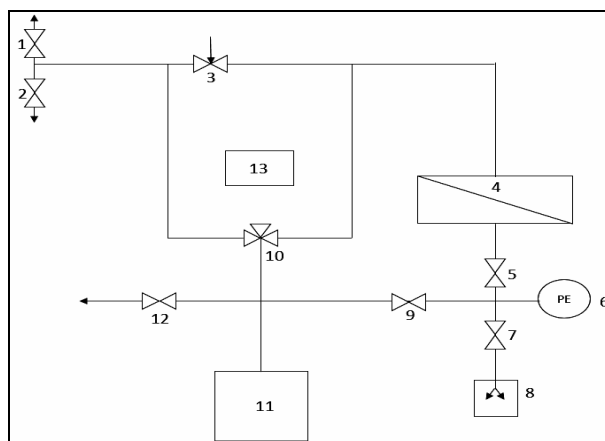


Рис. 1. Обозначения: 1, 2, 5, 7, 9, 12 – запорные вентили, 3 – регулятор давления, 4 – мембранная ячейка, 6 – датчик давления, 8 – вакуумный насос, 10 – трехходовой кран, 11 – емкость буферного объема, 13 – счетчик импульсов, совмещенный с датчиком давления

Геометрию и структуру полученных мембран из ПСФ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением микроскопа Hitachi Tabletop TM 3030 Plus с высокочувствительным низковакуумным детектором вторичных электронов (Hitachi High Technologies Corporation, Япония). Сколы образцов были получены в среде жидкого азота, затем на них наносили слой золота при помощи напылителя DSR-1 (NSC, Иран). Толщина слоя золотой плёнки варьировалась в пределах 50–100 ангстрем.

Результаты и обсуждение

Для понимания термодинамики процесса осаждения мембран были получены трехкомпонентные фазовые диаграммы системы полимер/растворитель/осадитель, где в качестве растворителя использовался МП. Разрабатываемые мембраны должны быть устойчивы к высоким трансмембранным давлениям (до 30 атм), поэтому ее асимметричная структура должна содержать тонкопористый разделительный верхний слой, переходящий в поддерживающий слой губчатой структуры, не содержащей крупных пальцеобразных макропустот. Вода является достаточно жестким осадителем для систем на основе ПСФ и МП, поэтому данный факт практически исключает получение асимметричных мембран из ПСФ с чисто губчатой структурой. Спирты также хорошо смешиваются с МП, но являются более мягкими нерастворителями, чем вода. Поэтому в качестве осадителя, помимо воды, в работе исследовались этанол и изопропанол.

На рис. 2 представлена тройная фазовая диаграмма системы ПСФ/МП/осадитель, где в качестве осадителя использовались вода, этанол и изопропанол. Совокупность точек помутнения определяет на этой диаграмме кривую равновесия, известную как бинодальная кривая. Бинодальная кривая делит площадь треугольника на две следующие области: 1) однофазная область – каждая композиция полимер/растворитель/осадитель в этой области образует гомогенный однофазный раствор (очевидно, что состав формовочного раствора должен лежать в этой области); 2) двухфазная область – каждая композиция полимер/растворитель/осадитель в этой области разделяется на две равновесные фазы, соответственно, обогащенные и обедненные полимерным компонентом.

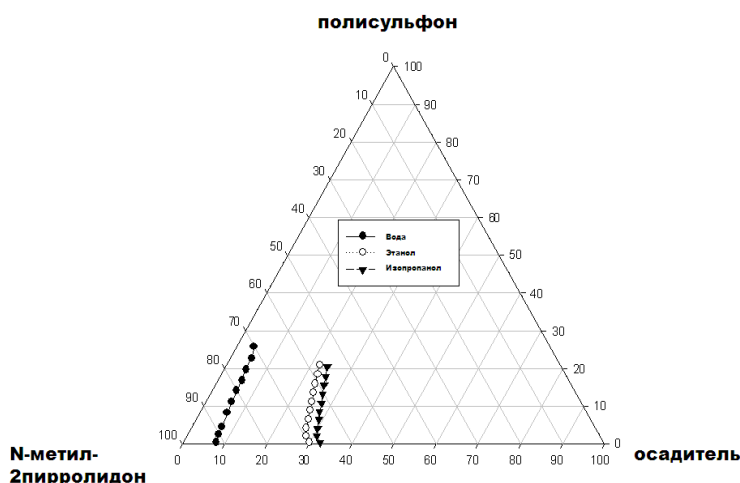


Рис. 2. Трехкомпонентные фазовые диаграммы систем ПСФ/МП/осадитель

Из рис. 2 можно заметить, что вода является значительно более жестким осадителем, чем этанол и изопропанол. По сравнению с выбранными спиртами необходимо гораздо меньшее количество воды для осаждения

ния одинаковой концентрации двухкомпонентного раствора ПСФ/МП. Например, для осаждения раствора ПСФ/МП с концентрацией полимера 26 масс. % необходимо воды в 5,5 и 6,0 раз меньше, чем в случае использования в качестве осадителей этанола и изопропанола, соответственно. Для прогнозирования морфологии и транспортных свойств получаемых мембран очень важен такой параметр, как время начала разделения фаз после момента соприкосновения полимерного раствора с осадителем. Если осаждение начинается сразу после данного соприкосновения (мгновенное фазовое разделение), ожидается, что полученные мембраны будут иметь довольно пористый верхний слой, а если осаждение начинается по прошествии некоторого измеримого времени (замедленное фазовое разделение), можно ожидать мембраны с более плотным поверхностным слоем [13]. Анализируя тройные фазовые диаграммы на *рис. 1*, можно попытаться предсказать, что для двухкомпонентного раствора ПСФ/МП в случае использования воды в качестве осадителя будет происходить мгновенное фазовое разделение, а в случае этанола и изопропанола – замедленное.

В *табл. 1* приведены газотранспортные свойства плоских мембран из ПСФ, полученных в различных осадителях. Из *таблицы 1* можно заметить, что по мере уменьшения силы осадителя снижается проницаемость по всем исследуемым газам, разделительные свойства, определяемые значением идеальной селективности, при этом улучшаются. Максимальная проницаемость наблюдается для плоской мембраны из ПСФ, когда использовалась в качестве осадителя вода: P/l (He) = 45,1 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм.}$, P/l (CO_2) = 19,6 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм.}$ Однако данная мембрана демонстрирует худшие показатели идеальной селективности, так идеальная селективность для пар газов He/ CO_2 и CO_2/N_2 составляет 2,3 и 0,92, соответственно. Приведенные данные по селективности указывают на смешанный режим газового потока, среднее между потоками Пуазейля ($\alpha = 1,0$ для пар газов He/ CO_2 и CO_2/N_2) и Кнудсена ($\alpha = 3,3$ для пары газов He/ CO_2 , $\alpha = 0,8$ для пары газов CO_2/N_2). Приближенный к кнудсеновскому режиму газового потока демонстрирует мембраны, когда в качестве осадителя использовались чистые этанол и изопропанол (α (He/ CO_2) = 3,2 и 3,1, соответственно). Но значения проницаемости по исследуемым газам на порядок ниже, чем в случае использования воды. Некое усреднение с точки зрения газопроницаемости и селективности приходится на плоские мембраны из ПСФ, осажденные в водно-спиртовых растворах. Например, мембрана, полученная при осаждении в растворе этанол/вода (50/50) демонстрирует проницаемость P/l (CO_2) = 6,03 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм.}$, значение идеальной селективности при этом по парам газов He/ CO_2 и CO_2/N_2 составляет 2,7 и 0,88, соответственно. В случае, когда в качестве осадителя использовался раствор изопропанол/вода 50/50, плоская мембрана из ПСФ демонстрирует значения проницаемости P/l (CO_2) = 10,2 $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм.}$ и идеальной селективности 2,6 по паре газов He/ CO_2 и 0,86 по паре газов CO_2/N_2 . Приведенные данные по селективности также указывают на смешанный режим газового потока, но ближе к кнудсеновскому. Полученные данные по транспортным свойствам плоских мембран из ПСФ свидетельствуют о том, что время начала разделения фаз является важным параметром, который может влиять на формирование тонкого селективного слоя асимметричных мембран. То есть, изменяя данное время и путь осаждения (см. фазовые диаграммы на *рис. 2*) в процессе формирования мембраны, можно влиять на разделительные свойства получаемых мембран.

Таблица 1

Газотранспортные свойства плоских мембран из ПСФ, полученных в различных осадителях

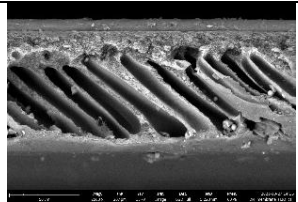
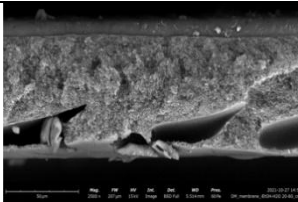
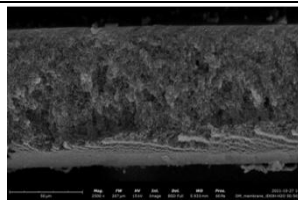
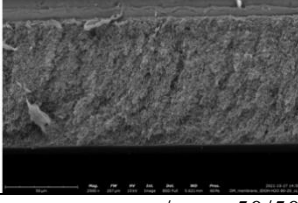
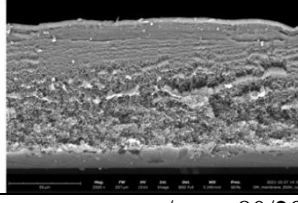
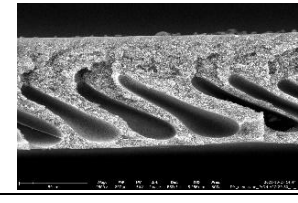
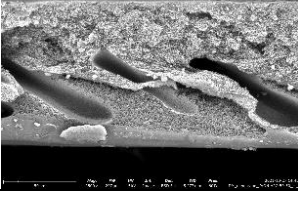
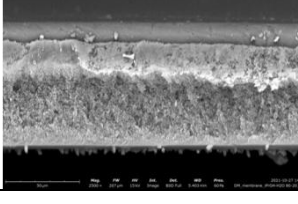
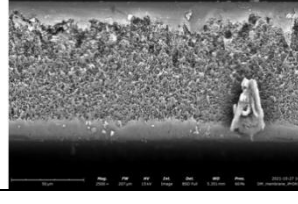
Осадитель	Проницаемость P/l , $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм.}$				Идеальная селективность α		
	He	N ₂	O ₂	CO ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	He/CO ₂
вода	45,1	21,3	20,4	19,6	0,92	0,96	2,3
этанол/вода 20/80	39,2	16,9	16,5	15,7	0,93	0,95	2,5
этанол/вода 50/50	16,3	6,85	6,55	6,03	0,88	0,92	2,7
этанол/вода 80/20	5,23	2,20	2,01	1,87	0,85	0,93	2,8
этанол	3,11	1,17	1,10	0,96	0,82	0,87	3,2
изопропанол/вода 20/80	33,2	14,4	13,8	12,8	0,89	0,93	2,6
изопропанол/вода 50/50	26,4	11,9	11,2	10,2	0,86	0,91	2,6
изопропанол/вода 80/20	6,82	2,80	2,58	2,35	0,84	0,91	2,9
изопропанол	3,82	1,48	1,41	1,23	0,83	0,87	3,1

СЭМ изображения плоских мембран из ПСФ, полученных в различных осадителях представлены в *табл. 2*. Полученные мембраны имеют асимметричную структуру с тонким селективным слоем и пористым подложечным слоем, который в зависимости от используемого осадителя либо пронизан удлиненными макропустотами, либо имеет губчатое строение. Толщина всех образцов плоских мембран составляет примерно 100 мкм. Из *табл. 2* можно заметить, что по мере уменьшения жесткости осадителя наблюдается тенденция в сторону уменьшения размеров и количества макропустот в поддерживающем

слое ассиметричной мембраны. В случае увеличения концентрации этанола в осадителе губчатая структура подложечного слоя у получаемых мембран начинает наблюдаться, когда его концентрация достигает 50 масс. % в воде. В случае изопропанола такая структура наблюдается при его концентрации 80 масс. % в воде. В случае использования чистых этанола и изопропанола у плоских мембран наблюдается мелкопористый селективный слой значительной толщины и довольно плотное губчатое строение подложечного слоя, что находится в корреляции с транспортными свойствами данных мембран.

Таблица 2

СЭМ изображения плоских мембран из ПСФ, полученных в различных осадителях

Осадитель	вода	этанол/вода 20/80	этанол/вода 50/50
СЭМ			
Осадитель	этанол/вода 80/20	этанол	изопропанол/вода 20/80
СЭМ			
Осадитель	изопропанол/вода 50/50	изопропанол/вода 80/20	изопропанол
СЭМ			

Выводы

Таким образом, были построены тройные фазовые диаграммы систем полимер/растворитель/осадитель. В качестве осадителей использовали воду, этанол и изопропанол, в качестве растворителя – N-метил-2-пирролидон. Было показано, что вода – значительно более жесткий осадитель, чем этанол и изопропанол, для системы ПСФ/МП. Так для осаждения раствора ПСФ/МП с концентрацией полимера 26 масс. % воды необходимо в 5,5 и 6,0 раз меньше, чем этанола и изопропанола, соответственно. Исследованы плоские ПСФ мембраны. Установлено, что с уменьшением силы осадителя снижается проницаемость по всем исследуемым газам, разделительные свойства при этом улучшаются. Максимальная проницаемость наблюдается для плоской ПСФ мембраны, когда осадителем являлась вода: $P_l(\text{CO}_2) = 19,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{час} \cdot \text{атм.})$. Однако эта мембрана демонстрирует худшие показатели идеальной селективности: $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2)$ составляет 2,3. Максимальное значение $\alpha(\text{He}/\text{CO}_2)$ демонстрируют мембраны, когда в качестве осадителя использовались этанол и изопропанол: 3,2 и 3,1, соответственно. Показано, что с уменьшением жесткости осадителя наблюдается уменьшение размеров и количества макропустот.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90236.

Библиография

1. Бильдюкевич А.В., Плиско Т.В., Усоский В.В. Формование полволоконных мембран из полисульфона методом свободного прядения // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6, № 2. С 113–137.
2. Broens L., Koenhen D. M., Smolders C. A. On the mechanism of formation of asymmetric ultra- and hyperfiltration membranes // Desalination. 1977. V. 22, N 1–3. P. 205–219.
3. Yang Q., Chung T.-S., Santoso Y. E. Tailoring pore size and pore size distribution of kidney dialysis hollow fiber membranes via dual-bath coagulation approach // J. Membr. Sci. 2007. V. 290, N 1–2. P. 153–163.
4. Peng N., Chung T.S. The effects of spinneret dimension and hollow fiber dimension on gas separation performance of ultra-thin defect-free Torlon® hollow fiber membranes // J. Membr. Sci. 2008. V. 310, N 1–2. P. 455–465.

5. Wienk I.M., Boom R.M., Beerlage M.A.M., Bulte A.M.W., Smolders C.A., Strathmann H. Recent advances in the formation of phase inversion membranes made from amorphous or semi-crystalline polymers // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 113, N 2. P. 361–371.
6. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Л.П. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981. 232 с.
7. Ren J., Wang R. Preparation of Polymeric Membranes // *Handbook of Environmental Engineering. Volume 13: Membrane and Desalination Technologies.* 2011. P. 47–100.
8. Klein E., Smith J.K. The use of solubility parameters for solvent selection in asymmetric membrane formation in reverse osmosis membrane research. New York: Plenum Press, 1972. P. 61–84.
9. Van de Witte P., Dijkstra P.J., van den Berg, J.W.A., Feijen J. Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation // *J. Membr. Sci.* 1996. V. 117, N 1–2. P. 1–31.
10. Ismail A.F., Lorna W. Suppression of plasticization in polysulfone membranes for gas separations by heat-treatment technique // *Sep. Purif. Technol.* 2003. V. 30, N 1. P. 37–46.
11. Liu Y., Koops G.H., Strathmann H. Characterization of morphology controlled polyethersulfone hollow fiber membranes by the addition of polyethyleneglycol to the dope and bore liquid solution // *J. Membr. Sci.* 2003. V. 223, N 1–2. P. 187–199.
12. Plisko T.V., Bildyukevich A.V., Karslyan Y.A., Ovcharova A.A., Volkov V.V. Development of high flux ultrafiltration polyphenylsulfone membranes applying the systems with upper and lower critical solution temperatures: Effect of polyethylene glycol molecular weight and coagulation bath temperature // *J. Membr. Sci.* 2018. V. 565. P. 266–280.
13. Mulder M. Basic Principles of membrane Technologies. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. 564 p.

СИНТЕЗ ХИТОЗАН-СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И СВОЙСТВА ИХ КОМПОЗИТОВ

Рожнова К.Р., Апрытина К.В.*, Смирнова Л.А.

*Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*apryatina_kv@mail.ru

Представлен одностадийный метод синтеза наночастиц меди в растворе путем микроволнового излучения с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя и хитозана с различными конформациями макромолекул как стабилизатора. Полученные дисперсии являются агрегативно устойчивыми. Показано, что размеры формирующихся наночастиц составляют 22 нм в растворах хитозана с конформацией макромолекул жесткий стержень и 25 нм – в конформации клубок. Показано влияние наночастиц на теплофизические характеристики полисахарида – смещение температур стеклования и деградации составило ~ 20 и 47 °С соответственно.

Ключевые слова: наночастицы меди, хитозан, композит, конформация, микроволновое излучение.

SYNTHESIS OF CHITOSAN-STABILIZED COPPER NANOPARTICLES AND PROPERTIES OF THEIR COMPOSITES

Rozhnova K.R., Apryatina K.V., Smirnova L.A.

Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

A one-stage method for the synthesis of copper nanoparticles in solution by microwave radiation using ascorbic acid as a reducing agent and chitosan with different conformations of macromolecules as a stabilizer is presented. The resulting dispersions are aggregatively stable. It has been shown that the sizes of the formed nanoparticles are 22 nm in chitosan solutions with the rigid rod conformation of macromolecules and 25 nm in the coil conformation. The effect of nanoparticles on the thermophysical characteristics of the polysaccharide was shown: the shift in the glass transition and degradation temperatures was ~20 and 47 °C respectively.

Keywords: copper nanoparticles, chitosan, composite, microwave radiation.

Введение

В прошлом веке в странах Западной Европы зародилась концепция «organic». Выросло стремление людей употреблять в качестве пищи только «экологически чистые продукты» и в настоящее время это стало своего рода трендом. Однако на птицефабриках и многих других животноводческих предприятиях обнаруживается чрезмерное применение антибиотиков, которые используют не только для лечения болезней животных, но также в целях профилактики и для стимулирования их роста. Неконтролируемое потребление антибиотиков животными имеет серьезные последствия для общественного здравоохранения, так как способствует появлению устойчивых к лекарствам бактерий и генов резистентности, которые могут быть переданы людям. Наиболее ожидаемой заменой антибиотикам могут послужить эссенциальные бактерицидные элементы. В качестве одного из таких элементов может выступать медь. Этот металл является одним из жизненно необходимых микроэлементов организма, поскольку принимает участие в процессах кроветворения, формирования и роста клеток, а также оказывает активную помощь работе иммунной системы и обладает бактерицидными свойствами [1]. Медь имеет относительно доступную себестоимость, что позволяет использовать её в многотоннажных производствах. В наноразмерном виде медь обладает высокой физиологической активностью [2], поскольку свободно проникает во все органы и ткани. Таким образом, использование меди в виде наночастиц (НЧ) позволит

ей активно стимулировать рост животных и оказывать иммуномодулирующее действие на организм, не уступая по эффективности антибиотикам.

Актуальна проблема стабилизации высокоактивных НЧ меди и их транспортировки из полости кишечника в кровь при пероральном приёме. Перспективным стабилизатором НЧ является хитозан (ХТЗ) – биоразлагаемый биосовместимый полисахарид. Макромолекулы ХТЗ имеют в растворе конформацию жесткого стержня или полугибкого клубка, в зависимости от разных факторов. В растворе с рН среды менее 3,5 макромолекулы полимера являются сильно протонированными, более гибкими и могут принимать конформацию клубка [3]. В области рН среды 4,5-5,5 макромолекулы ХТЗ являются жесткими стержнями, поскольку непротонированные аминогруппы образуют внутри- и межмолекулярные связи с атомами кислорода в цепях [4]. Различная конформация макромолекул ХТЗ может оказывать влияние на размер формирующихся НЧ и свойства образующихся нанокомпозитов [5, 6].

Доказана возможность использования ХТЗ в качестве матрицы-стабилизатора лекарственных средств при доставке непосредственно в кровь. Мукоадгезивные свойства полисахарида способствуют удержанию биокомпонентов на поверхности слизистых мембран, что увеличивает их терапевтический эффект и позволяет проникать лекарствам в ткани и клетки [7]. Производство некоторых препаратов, в основу которых входит ХТЗ, уже успешно налажено. Во ВНИТИБП на базе ЗАО «Биопрогресс» освоен выпуск хитозансодержащих биологически активных добавок к пище «Хитан», «Полихит», «Фитохитодез-02». Имея водорастворимую форму благодаря ХТЗ, такие препараты вызывают пролонгирующее действие лекарственных компонентов растений и усиливают их воздействие на организм [8].

Известны различные способы получения НЧ меди, в том числе в растворах ХТЗ [9–11]. Наиболее распространенным методом получения НЧ является химическое восстановление [12, 13]. Однако с точки зрения биомедицинских приложений системы ХТЗ-НЧ меди более предпочтительными являются «зеленые» методы синтеза, так как не требуют введения токсичных восстановителей. Интересно получение НЧ меди микроволновым способом, поскольку методика весьма эффективна при наименьших временных и энергетических затратах [14].

Целью данного исследования стало синтезирование НЧ меди стабилизированных ХТЗ, путем микроволнового воздействия, установление влияния конформационного состояния макромолекул полисахарида на размерные характеристики НЧ, исследование свойств полученных композиций.

Экспериментальная часть

В исследовании были использованы следующие вещества:

ХТЗ – поли((1,4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкоза, без дополнительной очистки, полученный из панцирей краба (ОАО «Биопрогресс», г. Москва, Россия) с молекулярной массой 4×10^5 , степень деацетилирования 0,96.

Для приготовления растворов ХТЗ использовали уксусную кислоту марки «ХЧ» ГОСТ 61-75 (99,5 %, плотность 1,049 г/см³).

В качестве восстановителя НЧ меди использовали аскорбиновую кислоту (АК) марки «ЧДА». СТП ТУ КОМП 2-723-15 – белый кристаллический порошок, без запаха, светочувствительный.

Прекурсором – источником ионов меди послужил дигидрат хлорида меди марки «ЧДА». ГОСТ 4167-74 (99,5 %). $T_{пл} = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho = 2,38\text{ г/см}^3$.

Высаживание полученных композиций проводили изопропиловым спиртом ГОСТ 9805-84 (ЗАО «Химреактив»).

НЧ меди получали в водно-уксусных растворах 3 мас. % ХТЗ с использованием восстановителя – аскорбиновой кислоты (0,038 М). Концентрация уксусной кислоты в растворах составляла 1,2 % (рН среды – 3,3) и 6 % (рН среды – 4,8). Источником НЧ был водный раствор 2 мас. % дигидрат хлорида меди. Далее полученные растворы подвергали микроволновому воздействию мощностью микроволн 900 Вт на короткие промежутки времени. О восстановлении ионов меди и формировании НЧ судили по регистрации через определенные интервалы времени спектров поглощения разбавленных в 20 раз растворов на спектрофотометре УФ – и видимого диапазонов UV-1650 (Shimadzu). Наблюдали появление и нарастание полос поглощения, соответствующих плазмонному резонансу НЧ меди ($\lambda \sim 585\text{--}600\text{ нм}$) до тех пор, пока величина максимума поглощения не переставала изменяться [15]. Во всех опытах процесс формирования НЧ меди в растворах ХТЗ проводили по одному алгоритму.

Композиции исследовали методом ИК-спектроскопии на приборе ИК-Фурье-спектрометр Infracum «ФТ-801». Образцы получали из соответствующих растворов путем высаживания изопропиловым спиртом и высушивали вакуумированием при 50 °С до постоянной массы. Сухие образцы нанокомпозитов и ХТЗ измельчали до мелкодисперсного состояния с KBr в соотношении образец/KBr 1:20 и

формировали таблетки с помощью воздушно-гидравлического пресса при давлении 400 кг/см². ИК-спектры образцов снимали в режиме пропускания в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹.

Устойчивость дисперсий НЧ меди в растворах ХТЗ оценивали по величине электрокинетического потенциала. Электрофорез разбавленных дисперсий НЧ меди проводили на приборе Кёна при разности напряжений между электродами 220 В и силе тока 6,3 мА. ξ -потенциал рассчитывали по формуле (1)

$$\xi = \frac{\eta \cdot t \cdot U}{\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot S \cdot l} \quad (1)$$

где U – напряжение, В; t – время от начала перемещения частиц дисперсной фазы к одному из электродов, с; l – расстояние между электродами, м; S – путь, пройденный НЧ, м; ϵ_0 – электрическая константа. $8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м; ϵ – диэлектрическая проницаемость воды; η – вязкость, Па·с.

Структура порошкообразных ХТЗ и его наноконпозиций была исследована с помощью РФА-анализа образцов на рентгеновском дифрактометре «Bruker D8 Discover» с использованием CuK α излучения и детектора LynxEye с шагом сканирования 0,02°, в интервале 2θ 10–60°. Точность определения дифракционных углов (2θ) составляла $\pm 0,02^\circ$. Оценку интенсивности дифракционных максимумов проводили по их высоте (100 – бальная шкала).

Теплофизические свойства наноконпозиций, содержащих НЧ меди, изучали методом ДСК на приборе DSC 500 (Россия). Измерения температуры стеклования (T_g) и деструкции (T_d) образцов осуществляли после предварительного цикла нагревания и охлаждения до 105 °С для удаления воды из исследуемых образцов. За T_g и T_d принимали температуру, соответствующую середине отрезка ДСК-кривой композитов в интервале их стеклования и деструкции.

Результаты и их обсуждение

Наиболее известным способом получения НЧ меди является химическое восстановление, а перспективным подходом к данной ситуации заключается в подборе такого восстановителя, который отвечал бы всем стандартам экологичности и биосовместимости. Важно не просто получить данные НЧ, но и предотвратить их переход в другую форму, поскольку медь окисляется до оксидов при контакте с кислородом воздуха. Решением проблемы может выступать синтез НЧ меди в полимерной матрице – ХТЗ, который обладает эффективными стабилизирующими свойствами.

Синтез НЧ меди провели в условиях микроволнового излучения в растворах полимера-стабилизатора. Использовали растворы ХТЗ с различными конформациями: клубка и жесткого стержня. Кинетику образования НЧ, стабилизированных ХТЗ, контролировали спектрофотометрически по появлению и нарастанию интенсивности полос поглощения, соответствующих плазмонному резонансу НЧ меди: $\lambda \sim 585$ –600 нм [15]. Следует отметить, что для всех систем с различными конформациями полисахарида кривые полос плазмонного поглощения носили однотипный характер и отличались лишь положением максимумов (табл. 1). На рис. 1 представлены типичные спектры растворов.

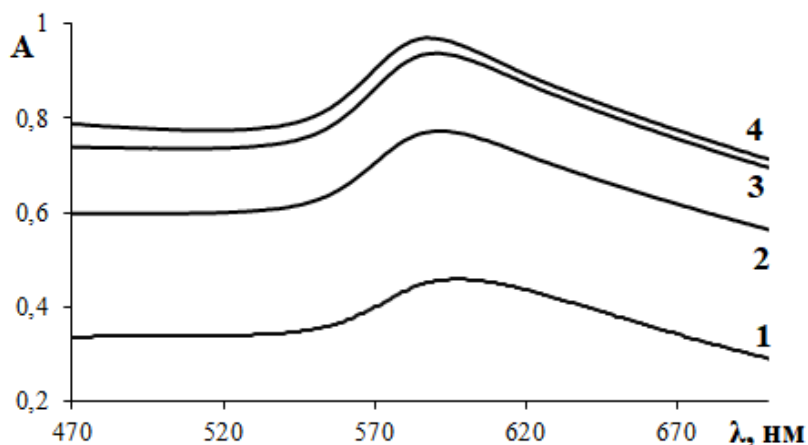


Рис. 1. Полосы плазмонного поглощения НЧ меди, полученных в растворах ХТЗ с конформацией макромолекул – клубок (pH ~ 3,3): 1 – 30 с, 2 – 60 с, 3 – 90 с, 4 – 120 с; $\lambda_{\max} = 591$ нм

В табл. 1 приведены значения длин волн максимумов полос поглощения НЧ меди при различных конформациях макромолекул ХТЗ в растворах.

Таблица 1

Значение длин волн максимумов полос поглощения НЧ меди при различных конформациях макромолекул ХТЗ в растворах

№	Время микроволнового излучения, с	λ , нм (конформация – клубок)	λ , нм (конформация – жесткий стержень)
1	30	593	592
2	60	591	590
3	90	591	590
4	120	591	590

Из данных *табл. 1* видно, что для конформации макромолекул ХТЗ – жесткий стержень наблюдается смещение положения максимума полос поглощения НЧ меди в более коротковолновую область, по сравнению с НЧ, полученными в растворах с конформацией макромолекул – клубок. Известно [16], что чем больше значение длины волны максимума полосы плазмонного поглощения НЧ, тем больше их размер. Несмотря на то, что разница в величине максимумов растворов незначительна, стабильные результаты при неоднократных повторениях синтеза НЧ исключают погрешность измерения.

Существует много мнений о причине смещения полос плазмонного резонанса металлических НЧ с уменьшением их размера [17]. Вероятнее всего, при взаимодействии прекурсора НЧ с полимером-стабилизатором, ионы меди посредством электростатических взаимодействий соединяются с макромолекулами ХТЗ. Атомы кислорода, имеющие свободные электроны полярных гидроксильных и эфирных групп ХТЗ, возможно, вступают во взаимодействие с положительно-заряженными катионами меди [18]. То есть ХТЗ выступает не только стабилизатором, но и регулирует процесс флуктуации [19].

Был выполнен анализ ИК-спектров для оценки молекулярных взаимодействий между макромолекулами ХТЗ и НЧ меди. Полученные результаты позволяют доказать, какие функциональные группы ХТЗ участвуют в стабилизации НЧ меди. Характерные полосы валентных колебаний групп полисахарида наблюдались в ИК-спектре при 3350 см^{-1} (из-за перекрытия растяжения О-Н и N-H); 1560 см^{-1} (растяжение C=O); 1410 см^{-1} (изгиб C-H); 1154 см^{-1} (растяжение C-O-C); 657 см^{-1} (растяжение C-H) (*рис. 2*). Четкое смещение полос в области валентных колебаний представлены выше групп ХТЗ, содержащих свободные электронные пары, которые способствуют адсорбции НЧ на полимере. Пик при 657 см^{-1} указывает на наличие взаимодействий между ХТЗ и НЧ меди, это говорит о том, что НЧ покрыты полисахаридом [20, 21].

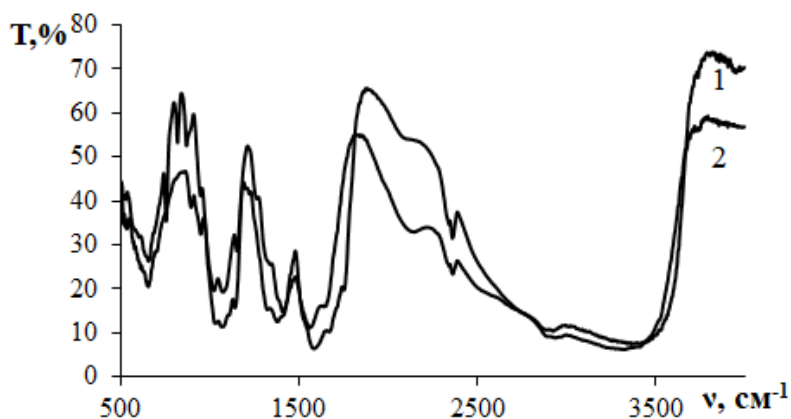


Рис. 2. ИК-спектры композитов: 1 – ХТЗ-НЧ меди; 2 – ХТЗ

Была исследована агрегативная устойчивость дисперсий НЧ меди. Поскольку ХТЗ является поликатионом, об агрегативной устойчивости дисперсий можно судить по величине электрокинетического потенциала (ξ) систем. Известно, что критическое значение ξ -потенциала коллоидных частиц, определяющее начало их агрегации, составляет 25–30 мВ [22]. Электрокинетический потенциал дисперсий НЧ меди составил 38 мВ (для раствора с конформацией макромолекул ХТЗ – клубок) и 53 мВ (для раствора с конформацией макромолекул ХТЗ – жесткий стержень), что говорит об их агрегативной устойчивости.

Методом РФА исследована структура порошков композиции ХТЗ-НЧ меди и определены размерные характеристики НЧ (*рис. 3*). Показано, что в порошках наблюдаются кристаллические структуры.

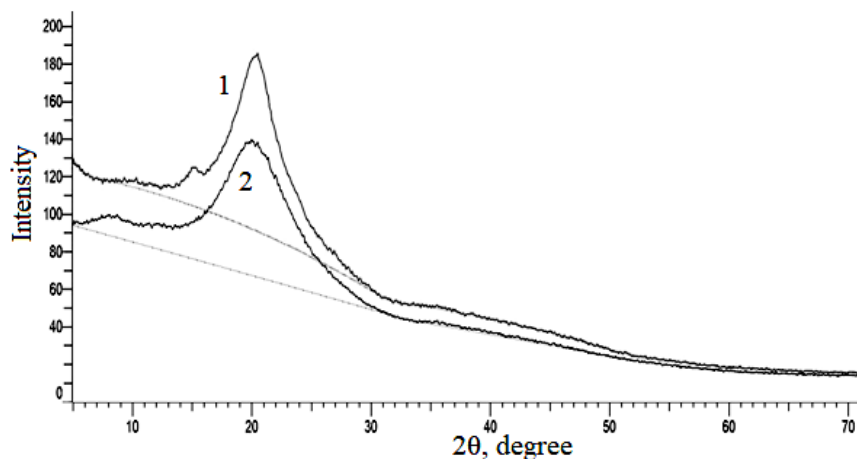


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы нанокompозитов, полученных из растворов с конформацией макромолекул хитозана: 1 – клубок, 2 – жесткий стержень

По результатам РФА определены размеры НЧ меди: для конформационного состояния макромолекул ХТЗ – клубок ~ 25 нм. Размер НЧ для ХТЗ с конформационным состоянием макромолекул – жесткий стержень составил ~ 22 нм. По-видимому, НЧ меди в растворах со спиральной конформацией макромолекул ХТЗ формируются меньших размеров из-за нехватки свободного пространства для роста числа атомов в НЧ, поскольку межмолекулярный объем в таком полимере меньше, чем в клубке, из-за большего количества водородных связей между цепями полисахарида. В конформации клубка аминогруппы полисахарида сильнее протонируются, следовательно, количество водородных связей уменьшается, и в такой конформации макромолекул ХТЗ увеличивается их межмолекулярный объем, способствующий большему росту НЧ меди.

Были исследованы теплофизические свойства композиций (рис. 4).

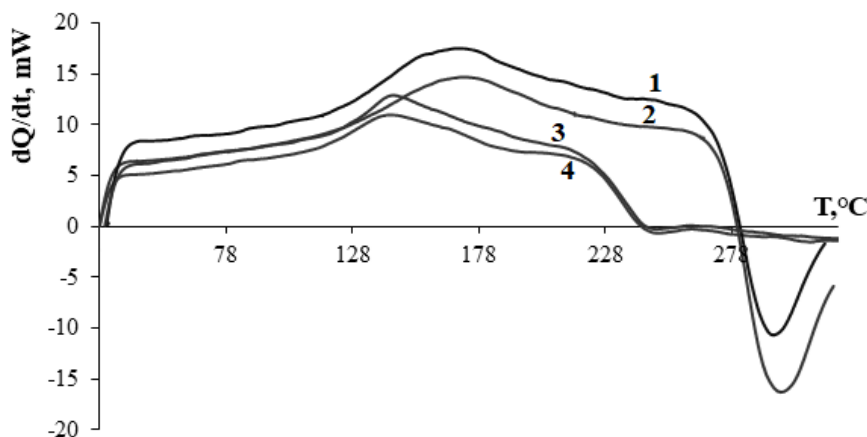


Рис. 4. ДСК-кривые хитозана с конформацией макромолекул: 1 – клубок, 2 – жесткий стержень; и его композитов с НЧ меди: 3 – клубок; 4 – жесткий стержень.

ХТЗ во всех образцах находился в ацетатной форме. Соответствующие температуры стеклования (T_g) и начала термической деструкции (T_d) приведены в табл. 2.

Таблица 2

Теплофизические характеристики исследуемых кривых

№	T_g , °C	T_d , °C
1	141,1	280,4
2	140,1	280,6
3	123,7	233,3
4	121,6	232,5

* Погрешность в определении T_g и T_d составляет ± 1 °C

Показано, что введение НЧ меди в состав композита существенно смещает температуры стеклования и деструкции полимера в низкотемпературную область – на ~ 20 и 47 °С, соответственно. Возможно, уменьшение температуры стеклования нанокомпозита по сравнению с полимерной матрицей объясняется формированием рыхлой упаковки переходного слоя между полимерной матрицей и НЧ – так называемым эффектом пластификации [23]. Кроме того, в объеме нанокомпозита возникает массив нагревательных элементов из токопроводящих частиц. В результате диффузионные процессы переноса тепла в непроводящей матрице протекают на более малых расстояниях, происходит более быстрое «размораживание» сегментов макромолекул матрицы, и, соответственно, понижение температуры стеклования относительно полимера-носителя.

Заключение

Композиции ХТЗ-НЧ меди со средними размерами от 22 до 25 нм успешно получены в условиях микроволновой активации. Стоит отметить, что данная методика отвечает всем стандартам экологичности и биосовместимости, поскольку стабилизатором является биополимер – ХТЗ, а восстановителем аскорбиновая кислота – витамин С. Результаты исследований указывают на потенциал НЧ меди, стабилизированных ХТЗ, в качестве возможной замены ими антибактериальных препаратов в кормах животных.

Работа выполнена при поддержке Научно-образовательного центра Нижегородской области «Техноплатформа 2035» в рамках соглашения № 16-11-2021/48 и осуществлена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках Государственного задания при НОЦ «Техноплатформа 2035».

Библиография

1. Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А.В. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. СПб.: Наука, 2008. 544 с.
2. Глушенко Н.Н. Физико-химические закономерности биологического действия высокодисперсных порошков металлов. Дисс. ... докт. биол. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988. 464 с.
3. Dimonie D., Dima S.O., Petrache M. Influence Of centrifugation on the molecular parameters of chitosan solubilized in weakly acidic aqueous solutions // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2013. V. 8, N 4. P. 1799–1809.
4. Kasaai M.R. Calculation of Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent–temperature system using experimental reported viscometric constants data // Carbohydrate Polymers. 2007. N 68. P. 477–488.
5. Apryatina K.V., Tkachuk E.K., Smirnova L.A. Influence of macromolecules conformation of chitosan on its graft polymerization with vinyl monomers and the copolymer properties // Carbohydrate Polymers. 2020. N 235. P. 115954.
6. Apryatina K.V., Gribanova M.V., Markin A.V., Sologubov S.S., Smirnova L.A. Silver nanoparticle–chitosan complexes and properties of their composites // Nanotechnologies in Russia. 2016. N 11. P. 766–775.
7. Quiñones, Peniche, & Peniche. 2018; Wang et al. 2017; Cánepa et al. 2017; Huang, Liu & Chen. 2017.
8. Албулов А.И., Фролова М.А., Буханцев О.В., Быкова В.М., Немцев С.В., Комаров Б.А. Хитозансодержащие биологически активные добавки к пище в рационализации питания населения // Рыбпром: технологии и оборудование для переработки водных биоресурсов. 2010. С. 25–28.
9. Vaseem M., Lee K.M., Kim D.Y., Hahn Y.B. Parametric study of cost-effective synthesis of crystalline copper nanoparticles and their crystallographic characterization // Materials Chemistry and Physics. 2011. V. 125, N 3. P. 334–341.
10. Khanna P.K., Gaikwad S., Adhyapak P.V., Singh N., Marimuthu R. Synthesis and characterization of copper nanoparticles // Materials Letters. 2007. V. 61, N 25. P. 4711–4714.
11. Sarkar A., Mukherjee T., Kapoor S. PVP-stabilized copper nanoparticles: a reusable catalyst for «Click» reaction between terminal alkynes and azides in nonaqueous solvents // The Journal of Physical Chemistry C. 2008. V. 112, N 9. P. 3334–3340.
12. Лилявина А.А., Гашевская А.С., Получение и исследование наночастиц меди, стабилизированных хитозаном // Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии: XVIII Международная научно-практическая конференция имени профессора Л.П. Кулёва, г. Томск, 2017 г. Томск: ТПУ, 2017. С. 213–215.
13. Солдатенко, Е.М., Доронин С.Ю., Чернова Р.К. Химические способы получения наночастиц // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 37, № 1. С. 103–113.
14. Tanghatari M., Sarband Z.N., Rezaee S., Larijani K. Bulgarian Chemical Communications, Special Issue J. Sofia, 2017. 347 p.

15. Воробьев С.А. Образование наночастиц меди в водных растворах при восстановлении меди (II) гидразином, борогидридом натрия и аскорбиновой кислотой: дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИХИХТ СО РАН. Красноярск, 2013. 129 с.
16. Литманович О.Е. Закономерности взаимодействий макромолекул с наночастицами металлов и псевдоматричный синтез золей полимерметаллических нанокомпозитов // Высокомолекулярные соединения С. 2008. Т. 50, № 7. С. 1370–1396.
17. Huang H., Yuan Q., Yang X. Preparation and characterization of metal-chitosan nanocomposites // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2004. V. 39. P. 31–37.
18. Zain N.M., Stapley A.G., Shama G. Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications // Carbohydr. Polym. 2014. V. 112. P. 195–202.
19. Muzzarelli R.A. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: An interdisciplinary review // Carbohydr. Polym. 2011. V. 84. P. 54–63.
20. Usman M.S., Ezzat el M., Shameli Z.K., Salama N.Z., Ibrahim N.A., et al. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of copper nanoparticles // Int. J. Nanomed. 2013. V. 17. P. 4467–4479.
21. Dang T.M., Le T.T., Fribourg-Blanc E., Dang M.C. The influence of solvents and surfactants on the preparation of copper nanoparticles by a chemical reduction method // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 2. P. 29.
22. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1975. С. 169–219.
23. Pandis C., Logakis E., Kyritsis A., Pissis P., Vodnik V.V., Džunuzović E., Nedeljkovic J.M., Djokovic V., Rodríguez Hernández J.C., Gómez Ribelles J.L. Glass transition and polymer dynamics in silver/poly(methyl methacrylate) nanocomposites // European Polymer Journal. 2011. V. 47, N 8. P. 1514–1525.

МОДИФИКАЦИЯ ХИТОЗАНА ПРИВИТОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ С АКРИЛОНИТРИЛОМ

Смирнова Д.А., Апрытина К.В.*, Гришин И.Д., Смирнова Л.А.

*Национальный исследовательский
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского*

*apryatina_kv@mail.ru.

Исследована привитая сополимеризация акрилонитрила на хитозан в присутствии динитрила-зоизомасляной кислоты в качестве инициатора. Привитая сополимеризация была подтверждена с помощью ИК-спектроскопии. Установлена зависимость свойств привитого сополимера от конформационных характеристик полисахарида. Степень и эффективность прививки акрилонитрила на хитозан в случае конформации макромолекул клубка ниже, чем когда макромолекулы полисахарида находятся в конформации жесткого стержня при одинаковых условиях синтеза. Привитые сополимеры имеют более высокие физико-механические характеристики по сравнению с исходным хитозаном.

Ключевые слова: акрилонитрил, хитозан, привитая сополимеризация, конформация.

MODIFICATION OF CHITOSAN BY GRAFT COPOLYMERIZATION WITH ACRYLONITRILE

Smirnova D.A., Apryatina K.V., Grishin I.D., Smirnova L.A.

N.I. Lobachevsky State University of Nizhni Novgorod

The graft copolymerization of acrylonitrile onto chitosan with dinitrilazoisobutyric acid as initiator was investigated. The grafted copolymerization was confirmed by infrared spectroscopy. The dependence of the properties of the grafted copolymer on the conformational characteristics of the polysaccharide was established. The degree and efficiency of acrylonitrile grafting on chitosan in the case of the tangle macromolecule conformation are lower than when the macromolecules of the polysaccharide are in the rigid rod conformation under the same synthesis conditions. The grafted copolymers have higher physical and mechanical characteristics compared to the original chitosan.

Keywords: acrylonitrile, chitosan, graft copolymerization, conformation.

Введение

Хитозан (поли 2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкан) представляет собой биоразлагаемый, биосовместимый, нетоксичный, гидрофильный полисахарид [1, 2]. В растворах при значениях pH среды > 4,2 макромолекулы хитозана могут принимать структуру типа жесткого стержня из-за большого количества внутри- и межмолекулярных водородных связей [3]. При увеличении кислотности среды макромолекулы полисахарида сильнее протонируются, становятся более подвижными и могут принимать форму полугибкого клубка [4].

Модификация хитозана путем прививки на него виниловых мономеров, в частности акрилонитрила (АН), позволяет значительно улучшить физико-механические свойства исходного полисахарида, дает возможность понизить кристалличность его структуры, повысить эластичность и пластичность материалов на его основе. Механизм «прививки» начинается с создания мест свободных радикалов в основной цепи полимера, в результате чего виниловый мономер может реагировать с радикалом и распространяться в новую полимерную цепь, которая ковалентно связана с основным элементом полимера. Этот тип сополимеризации предлагает возможность создания новых систем, которые объединяют свойства обеих полимерных цепей [5]. Активная амино-группа на С-2 хитозана важна для его структурных модификаций, поскольку депротонированная аминогруппа действует как мощный нуклеофил, легко реагирующий с электрофильными реагентами [6].

АН относится к виниловым мономерам, который используют при производстве карбоцепных синтетических волокон, в обработке хлопкового волокна, придавая ему прочность и стойкость против гниения. Поли-АН материалы находят широкое применение, благодаря их способности выступать барьером для проникновения газов, органических растворителей, прозрачности, термостойкости и устойчивости к разрушению под воздействием окружающей среды, и заменяют другие биоматериалы в области медицины [7].

Получение сополимеров хитозана с АН интересно в первую очередь с точки зрения возможности их использования в очистке сточных вод, а также материалов медицинского назначения. Следует отметить, что конформация макромолекул хитозана может существенно влиять на процесс его модификации АН, а также на свойства конечных продуктов [8].

Целью работы стало исследование влияния конформации макромолекул хитозана на его синтез с АН и свойства полученных сополимеров.

Экспериментальная часть

В исследовании были использованы следующие вещества.

Хитозан, полученный из крабовых раковин (ОАО «Биопрогресс», Москва, Россия) с молекулярной массой 2×10^5 Да, степень деацетилирования 80 %. Массовая доля минералов в хитозане не превышала 0,1 %, влагосодержание – 6 %, нерастворимых соединений – 0,1 %.

Для приготовления раствора хитозана использовали уксусную кислоту марки «хч» ГОСТ 61-75 (99,5 %, плотность 1,049 г/см³).

Проводили привитую полимеризацию хитозана с АН. АН – бесцветная жидкость с $T_{\text{кип}} = 77,3$ °С. Плотность 0,8064 г/см³. Перед использованием мономер подвергали перегонке.

В качестве иницирующей системы для радикальной привитой полимеризации использовали динитрилазоизомасляной кислоты (ДАК), предварительно перекристаллизованный из этанола.

Привитую сополимеризацию АН на хитозан проводили в трехгорлой круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, помещенной в термостат с регулируемой температурой, при непрерывном перемешивании. Концентрация хитозана в водноуксуснокислых растворах в опытах составляла 3 мас. %, pH среды ~ 4,8 и 3,3, температура реакции 70 °С. Систему выдерживали до установления нужной температуры, затем раствор полисахарида продували аргоном для создания инертной атмосферы в синтезе. Далее при перемешивании добавляли раствор мономера – АН (1:2 по массе) с предварительно растворенным в нем инициатором – ДАК и над раствором создавали инертную аргоновую подушку. Концентрация инициатора составляла 5×10^{-3} моль/л. Синтез проводили в течение 3 часов. В процессе синтеза через определенные промежутки времени отбирали пробы, осаждали их изопропиловым спиртом и центрифугировали для отделения осадка. Глубину превращения АН определяли по результатам анализа остаточного мономера методом газовой хроматографии. Определение концентрации остаточного мономера проводили на газовом хроматографе GCMS-QP2010, Shimadzu с детектором по теплопроводности и системой компьютерной регистрации. Колонка: Equity-1 (длина – 30 м, диаметр – 0,25 мм, размер сорбента – 0,25 мкм), газ-носитель: гелий He. Скорость потока газа-носителя в колонке 1 мл/мин.

Образование привитых сополимеров АН с хитозаном доказывали методом ИК – спектроскопии (спектрофотометр “Perkin-Elmer”) в диапазоне частот 500–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Для анализа использовали образцы продуктов реакции, из которых в течение 48 часов экстракцией диметилформамидом удаляли гомополимер ПАН, а затем сушили вакуумированием до постоянной массы. Далее образцы сополимеров и хитозана измельчали с KBr при соотношении 1/20. Смесь уплотнялась с помощью ИК-гидравлического пресса при давлении 400 кг/см².

После экстракции определяли эффективность (отношение массы привитого полимера к массе всего запolyмеризовавшегося мономера) и степени прививки (отношение массы привитого полимера к массе хитозана) АН на хитозан.

Молекулярно-массовые характеристики привитых цепей ПАН определяли методом гелепроникающей хроматографии (ГПХ) с использованием каскада колонок PSS GRAM, 30 Å и 1000 Å при 70 °С. Элюентом служил 0,01 М раствор LiBr в ДМФА. Калибровку проводили по узкодисперсным стандартам ПММА. Для анализа привитых цепей ПАН в сополимерах проводили деструкцию хитозана азотистой кислотой.

Исследовали физико-механические свойства (разрывную прочность σ и относительное удлинение ϵ) пленок сополимеров и хитозана на разрывной машине ZWIC Z005 (Германия) при скорости растяжения 50 мм/мин. Пленки готовили методом полива соответствующих растворов на лавсановую подложку в условиях равномерного испарения растворителя до постоянной массы при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Несмотря на многочисленные исследования по получению производных хитозана и успешной реализации полученных результатов, остается открытым вопрос о влиянии конформационного состояния макромолекул хитозана на процесс синтеза и свойства гибридных продуктов.

Хитозан модифицировали путем привитой полимеризации с АН в присутствии инициатора ДАК. Исследование кинетики сополимеризации проводили при различных конформационных состояниях макромолекул полисахарида – жесткого стержня (рН ~ 4,8) и клубка (рН ~ 3,3).

Глубина превращения мономера АН в процессе его привитой полимеризации на хитозан составила для конформации макромолекул полисахарида 74 % «жесткий стержень» и 81 % для конформации «клубок» (рис. 1).

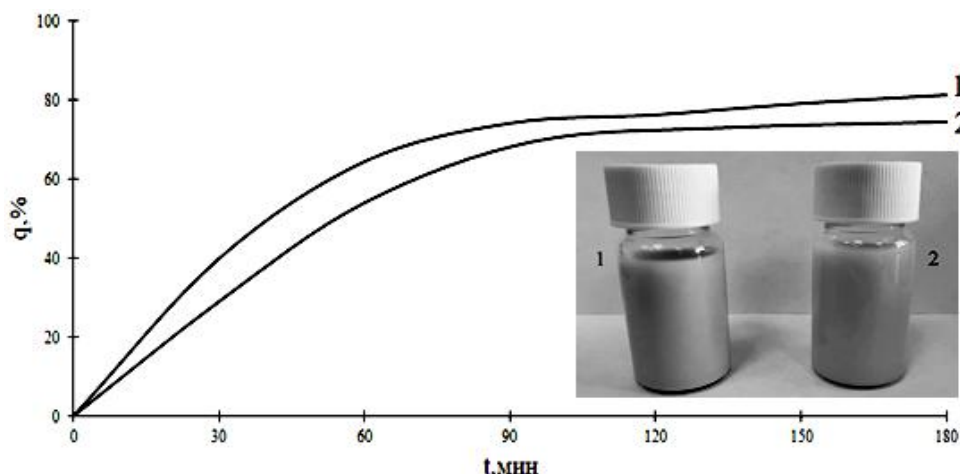


Рис. 1. Зависимость глубины превращения АН при его сополимеризации с хитозаном с различными конформациями макромолекул: 1 – клубок (рН = 3,3), 2 – жесткий стержень (рН = 4,8). Т=70 °С

Подтверждением образования привитого сополимера являются результаты ИК-спектроскопического исследования (рис. 2).

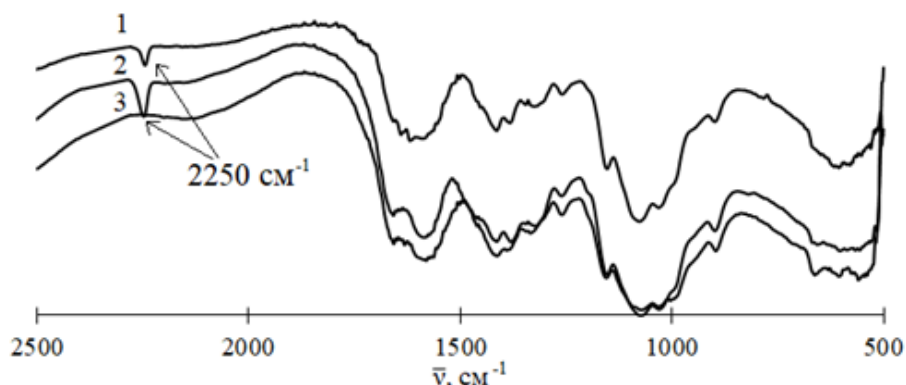


Рис. 2. ИК-спектры хитозана (3) и привитого сополимера хитозана с АН при рН среды 4,8 (2), 3,6 (1). Т=70 °С

В спектре исходного хитозана наблюдаются полосы, соответствующие валентным колебаниям функциональных групп полимера – амидные на 1643 см⁻¹. Кроме того, типичные полосы для сахаридов наблюдаются при 1149 см⁻¹, 1067 см⁻¹, 1054 см⁻¹ (группа С-О-С). Полосы при 1386 см⁻¹ относятся к колебаниям ацетамидных групп. В продукте синтеза, отмытого от гомополимера наблюдаются полосы, характерные как для АН, так и для хитозана. В спектрах сополимеров появляются полосы 2243 см⁻¹ и 2253 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям нитрильной группы (CN).

Таким образом, по результатам анализа ИК-спектра можно сделать вывод, что в отмытых от гомополимера образцах сополимера присутствуют звенья АН.

Характеристикой привитой полимеризации являются степень и эффективность прививки мономера. Наибольший выход полимеризации достигается в конформации макромолекул хитозана – жесткий стержень, эффективность прививки в этом синтезе составила 39 %, а СП – 64 % (табл. 1). Однако показано, что в обоих случаях образуется большой процент гомополимера ПАН – для конформации клубка 80 % от всего запполимеризовавшегося АН, и 61 % для жесткого стержня (табл. 1). Наглядно это проявляется в виде образования стабильного коллоидного раствора белого цвета, поскольку ПАН нерастворим в воде (рис. 1). Однако осадок не выпадает, т.к. цепи гомополимера стабилизируются сополимером хитозан-ПАН.

Таблица 1

Степень и эффективность прививки АН на хитозан

Конформация макромолекул	Глубина превращения, %	СП, масс. %	ЭП, масс. %
Жесткий стержень (рН=4,8)	74	64	39
Клубок (рН=3,3)	81	27	20

Молекулярная масса привитых цепей АН в сополимере по результатам гель-проникающей хроматографии составила $2,2 \times 10^5$ в растворе с рН среды $4,8 \times 10^5$ и $1,9 \times 10^5$ с рН среды 3,3.

Исходя из анализа литературных данных, полимеризация АН на хитозан идет по аминогруппе С-2 полисахарида. Это подтверждается более высокой степенью и эффективностью прививки АН на хитозан, макромолекулы которого находятся в конформации жесткого стержня, так как аминогруппы полисахарида в этом случае менее протонированны, чем в конформации макромолекул – клубок.

Были исследованы физико-механические свойства пленок сополимеров хитозан-ПАН в сравнении с исходным полисахаридом. Пленки сополимеров, полученные из растворов с исходной конформацией макромолекул хитозана – жесткий стержень, более прочные и эластичные, по сравнению с конформацией клубок (табл. 2).

Пленки сополимера обладают лучшими физико-механическими характеристиками по сравнению с исходным полисахаридом – в конформации клубка пленки прочнее на 63 %, в конформации стержня – на 33 %.

Таблица 2

Физико-механические свойства пленок сополимеров хитозан-ПАН

Состав пленок	Конформация макромолекул хитозана	σ , МПа	ε , %
Привитые сополимеры	Жесткий стержень (рН=4,8)	82,67	3,43
	Клубок (рН=3,3)	65,21	1,20
Хитозан	Жесткий стержень (рН=4,8)	54,92	2,12
	Клубок (рН=3,3)	24,47	1,48

Заключение

В результате исследования модификации хитозана путем привитой полимеризации с АН установлена зависимость глубины превращения, степень и эффективность прививки от конформационного состояния макромолекул полисахарида. Указанные характеристики в случае конформации макромолекул хитозана – жесткий стержень превышают соответствующие характеристики для конформации клубка при одинаковых условиях синтеза, по-видимому, из-за большего количества непротонированных аминогрупп в цепях полимера. Также наблюдается различие в молекулярных массах привитых цепей ПАН на хитозан: в случае конформации жесткий стержень – $2,2 \times 10^5$, в случае конформации клубок – $1,9 \times 10^5$.

Физико-механические свойства привитых сополимеров существенно выше, чем у хитозана. Разрывная прочность пленок привитых сополимеров АН на хитозан возрастает до 65,2–82,7 МПа в зависимости от конформационного состояния макромолекул полисахарида против 24,5–54,9 МПа для чистого хитозана.

Таким образом, для более высокого выхода продукта и получения лучших характеристик привитую полимеризацию целесообразно проводить, когда макромолекулы хитозана находятся в конформации жесткого стержня.

Работа осуществлена в Научно-исследовательской лаборатории химии природных соединений и их синтетических аналогов, созданной в рамках Государственного задания при НОЦ «Техноплатформа 2035».

Библиография

1. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. М.: Наука, 2002. 360 с.
2. Dash M., Chiellini F., Ottenbrite R.M., Chiellini E. Chitosan – a versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications // Progress in Polymer Science. 2011. V 36. P. 981–1014.
3. Kasaai M.R. Calculation of Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation viscometric constants for chitosan in any solvent-temperature system using experimental reported viscometric constants data // Carbohydrate Polymers. 2007. V. 68. P. 477–488.
4. Dimonie D, Dima S.O, Petrache M. Influence of centrifugation on the molecular parameters of chitosan solubilized in weakly acidic aqueous solutions // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. 2013. V. 8, N 4. P. 1799–1809.
5. Jenkins D.W., Hudson S.M. Review of vinyl graft copolymerization featuring recent advances toward controlled radical-based reactions and illustrated with chitin/chitosan trunk polymers // Chemical Reviews. 2001. V. 101. P. 3245–3274.
6. Chen T., Kumar G., Harris M.T., Smith P.J., Payne, G.F. Enzymatic grafting of hexyloxyphenol onto chitosan to alter surface and rheological properties // Biotechnol. Bioeng. 2000. V. 70. P. 564–573.
7. Semenistaya T.V. Polyacrylonitrile-based materials: properties, methods and application // Springer International Publishing Switzerland. 2016. P. 61–77.
8. Apryatina K.V., Tkachuk E.K., Smirnova L.A. Influence of macromolecules conformation of chitosan on its graft polymerization with vinyl monomers and the copolymer properties // Carbohydrate Polymers. 2020. V. 235. P. 115954.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТА БЕТОН-ПОЛИМЕРНЫЕ ОТХОДЫ-TiO₂

Сокольникова С.Р.*, Пузатова А.В.

Балтийский федеральный университет им. И. Канта

*sokolsofy@mail.ru

Проведены исследования прочности при изгибе и сжатии бетона с замещением 20 % объема песка на отходы из ПВХ панелей, испытания проводились на седьмые сутки твердения образцов в режиме изменения влажности от 90–95 % до 50–55 %. Исследовано влияние добавки ПВА в количестве 10 % от массы цемента на полученный композит. Фотокатализатор TiO₂ был нанесен на поверхность формы для получения бетона с фотокаталитическими свойствами, а также защиты от УФ-излучения.

Ключевые слова: полимербетон, отходы ПВХ, пластиковые отходы, фотокаталитический бетон, фотокатализатор, ПВА.

DEVELOPMENT OF COMPOSITE CONCRETE-POLYMER WASTE-TiO₂

Sokolnikova S.R., Puzatova A.V.

I. Kant Baltic Federal University

Studies of the flexural and compressive strength of concrete with the substitution of 20 % of the volume of sand for waste from PVC panels have been carried out, the tests were carried out on the seventh day of hardening of the samples in the mode of humidity change from 90–95 % to 50–55 %. The effect of the PVAc additive in the amount of 10 % by weight of cement on the resulting composite was investigated. The TiO₂ photocatalyst was applied to the surface of the mold to produce concrete with photocatalytic properties, as well as UV protection.

Keywords: polymer concrete, PVC waste, plastic waste, photocatalytic concrete, photocatalyst, PVAc.

Введение

В последние десятилетия изготавливается колоссальное количество полимерных продуктов. Потребление подобных продуктов каждый год растет, но до сих пор существует большая проблема утилизации пластиковых отходов и связанное с этим загрязнение окружающей среды. Во многих странах методы утилизации не соблюдаются, и пластиковые отходы вывозятся на свалку [1].

Одним из доступных методов повторного использования различных видов полимерных отходов является добавление в бетон. Конструкции из бетона имеют длительный срок службы и в дальнейшем могут быть переработаны и заново использованы как заполнитель [2].

На сегодняшний день проведено множество исследований по использованию отходов ПВХ, ПЭТ, ПЭВП, ПП и ПЭ в бетоне [3–6]. Однако нет подробных работ о совместном использовании склеивающих компонентов, таких как поливинилацетат (ПВА) и пластиковых отходов. ПВА отличается низкой стоимостью, более того в бетоне возможно использование отходов ПВА, которые образуются при производстве лаков и красок на водной основе [3]. Также известно, что добавление ПВА может увеличить прочность бетона, морозостойкость, стойкость к истираемости, сцепление и ударное сопротивление [7]. Одним из главных преимуществ бетонов с добавлением ПВА является увеличение прочности при выдерживании в сухих условиях. Данный композит при подборе оптимальной концентрации полимера достигает максимальных прочностных показателей при твердении в течение 1–2 суток во влажной среде и последующем твердением в сухой среде с относительной влажностью 30–60 % [7], что является важным преимуществом на практике.

В качестве частичной замены натуральных заполнителей в бетоне могут быть использованы отходы ПВХ из-за их физико-химических свойств и доступности в связи с высокой сложностью переработки. Опасность этого полимера для окружающей среды также выше, чем других полимеров из-за наличия хлора в структуре [3]. В связи с этим существует серьезная потребность в повторном использова-

нии отходов ПВХ. В качестве заполнителей могут быть использованы дробленые ПВХ панели, трубы, листы, двери, оконные профили, мебель, упаковки и другие изделия.

В работе [8] 5, 15, 30 и 45 % песка по объему были замещены дроблеными трубами ПВХ. При увеличении содержания ПВХ было установлено снижение прочности при сжатии на 5–50 %, снижение усадки на 18–72 % и снижение проницаемости ионов хлора на 12–36 %. В исследовании [3] были использованы измельченные листы ПВХ, которыми замещали 5, 15, 30, 45, 65 и 85 % мелких и крупных заполнителей. При замещении 5 % крупного заполнителя было зафиксировано увеличение прочности при сжатии на 12 %, в остальных случаях наблюдалось снижение на 4–80 %. Подвижность смеси при замещении до 15 % заполнителей не снижалась. Также авторы отмечают увеличение стойкости к истираемости до двух раз при замещении крупного заполнителя.

Снижение прочности бетона при добавлении отходов ПВХ связывают в первую очередь с низкой прочностью сцепления между гранулами ПВХ и цементом, а также быстрым образованием трещин при нагрузке вокруг частиц ПВХ из-за несоответствия модулей упругости [8]. Влияние данных факторов на прочность бетона может быть уменьшено при добавлении ПВА. При этом важно подобрать подходящую концентрацию связующего компонента и условия твердения полимербетона, так как при твердении только во влажных условиях прочность полимербетона может значительно снизиться [7].

Для придания бетону очищающих свойств используется фотокатализатор диоксид титана (TiO₂). При воздействии солнечного или искусственного света TiO₂ обладает способностью разлагать опасные для человека экотоксиканты до более безопасных веществ [9]. Ранее авторами были проведены исследования по разработке метода нанесения фотокатализатора на поверхность бетона. Был использован метод нанесения TiO₂ на форму для изготовления бетона, порошок фотокатализатора наносился на предварительно обработанную машинным маслом металлическую форму, затем в нее погружалась смесь и подвергалась вибрационному воздействию. Эффективность метода была оценена с помощью измерения концентраций растворов органических загрязнителей пирена и антрацена при УФ-излучении в присутствии бетонов с добавлением TiO₂ в состав смеси и с TiO₂, нанесенным на форму. Установлено, что эффективность фотодеградаций последних увеличивается на 10 % по сравнению с методом использования TiO₂ в составе бетона. Метод нанесения фотокатализатора на форму может быть использован при изготовлении тротуарной плитки, фасадных и дорожных панелей.

Также, TiO₂ способен отражать и поглощать УФ-свет, тем самым защищая материал от фотодеградаций [9]. Данное свойство может значительно продлить срок службы полимербетона при использовании материала при активном воздействии солнечного света.

В настоящей работе были изготовлены образцы бетона с замещением 20 % по объему песка на измельченные отходы ПВХ панелей. В состав смеси был добавлен ПВА в количестве 10 % от массы цемента. Перед изготовлением образцов на металлические формы для бетона был нанесен TiO₂ для придания фотокаталитических и фотозащитных свойств бетону.

Целью настоящей работы является исследование подвижности полученных смесей, прочности при изгибе и сжатии, а также оценка влияния ПВА на композит бетон-полимерные отходы-TiO₂ в начальные сроки твердения.

Методика эксперимента

Материалы. Были использованы портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (ООО «Петербургцемент», Россия), строительный песок по ГОСТ 8736-2014 и водопроводная вода.

Характеристика отходов ПВХ. Используемые в настоящей работе ПВХ отходы были получены из измельченных до размера 0,2–1,5 см панелей. На рис. 1 и 2 представлены панели до и после измельчения.

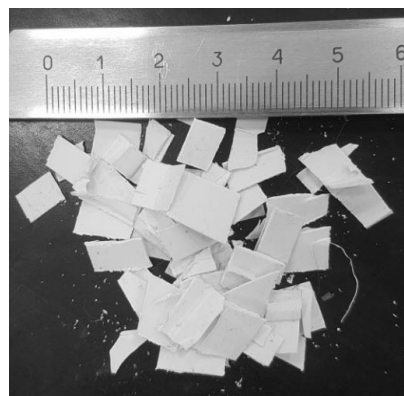
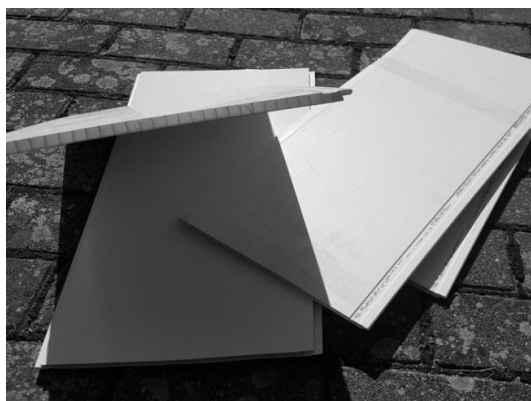


Рис. 1. Отходы из ПВХ панелей до измельчения Рис. 2. Измельченные отходы ПВХ панелей

Характеристика ПВА. Был использован поливинилацетатный клей (Боларс, Эй-джи строймаркет, Россия) ТУ 2242-033-56852407-09.

Характеристика TiO_2 . В настоящей работе был использован фотокатализатор TiO_2 (Промхим, Россия). Средний диаметр частиц составлял 21 ± 5 мкм. Фотокатализатор был нанесен на поверхность металлической формы для изготовления бетона, предварительно обработанный машинным маслом. Расход TiO_2 составлял 40 г на 1 м^2 .

Состав смеси и изготовление образцов. Использовались следующие соотношения: цемент/заполнитель=1/3, В/Ц=0,4 и ПВА/цемент=0,1. При этом отходы ПВХ заменяли 20 % песка по объему. Также при изготовлении образцов была учтена вода в составе ПВА. Компоненты смесей для изготовления трех образцов-балочек размерами $40 \times 40 \times 160$ мм представлены в табл. 1.

Таблица 1

Компоненты смесей для изготовления трех образцов-балочек

Состав, г	Маркировка состава			
	Контрольный	ПВА	отх. ПВХ	ПВА-отх. ПВХ
Цемент	500	500	500	500
Песок	1500	1500	1200	1200
Вода	200	180	180	180
ПВА	–	50	–	50
отх.ПВХ	–	–	58	58

Отходы ПВХ до добавления в бетонную смесь были предварительно перемешаны с ПВА. Последовательность изготовления смеси ПВА-отх.ПВХ указана в табл. 2.

Таблица 2

Последовательность изготовления смеси ПВА-отх.ПВХ

№	Действие
1	Смешивание цемента с песком
2	Добавление воды в цементно-песчаную смесь и перемешивание
3	Смешивание отходов ПВХ с ПВА
4	Смешивание смесей, полученных в п. 2 и 3

При изготовлении образцов ПВА (без ПВХ) связующий компонент ПВА был добавлен в воду и тщательно перемешан.

Время виброуплотнения смеси составляло 2 мин с амплитудой вертикальных колебаний $(0,35 \pm 0,03)$ мм и частотой 3000 в минуту.

Условия твердения. Первые двое суток твердение образцов происходило при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха 90–95 %. Затем в течение 5 дней образцы были выдержаны при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности 50–55 %.

Определение подвижности и прочности. Определение подвижности и прочности бетонных образцов проводилось в соответствии с ГОСТ 310.4-81. Измерение прочности при изгибе и сжатии проводилось на 7-ые сутки твердения бетонов с использованием испытательной машины ToniNorm (ToniTechnik, Германия).

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований подвижности смесей представлены на рис. 3. При замещении части песка отходами ПВХ происходит наибольшее снижение подвижности смеси, но при добавлении ПВА в отходы ПВХ происходит увеличение подвижности до минимального требуемого по ГОСТ 310.4-81 значения 106 мм. При этом стоит отметить снижение подвижности смеси при добавлении ПВА без ПВХ. Подобный эффект может быть связан с влиянием модификаторов, входящих в состав используемого в настоящем исследовании ПВА. В работе [7], напротив, авторы отмечают увеличение подвижности смеси при добавлении ПВА в количестве 10 и 20 % от массы цемента.

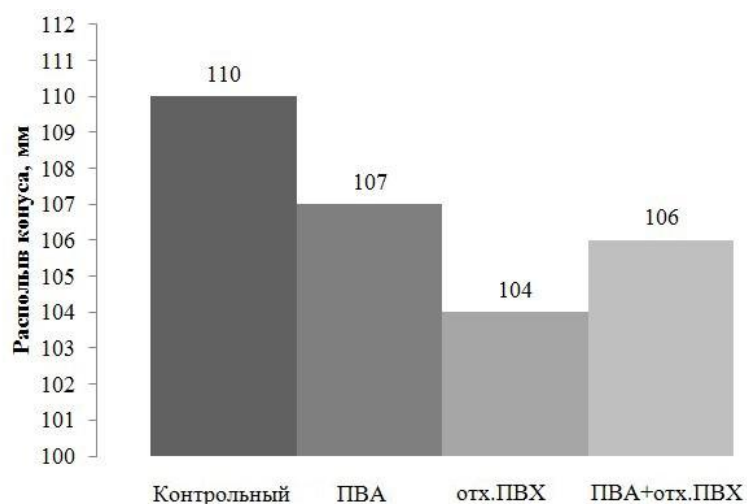


Рис. 3. Распływ конуса, мм

Измерения пределов прочности при изгибе представлены на *рис. 4*. Снижение прочности относительно контрольного образца не зафиксировано. Смеси с добавлением ПВА показали увеличение прочности на 8,3 и 6,3 % для образцов без отходов ПВХ и с отходами ПВХ соответственно.

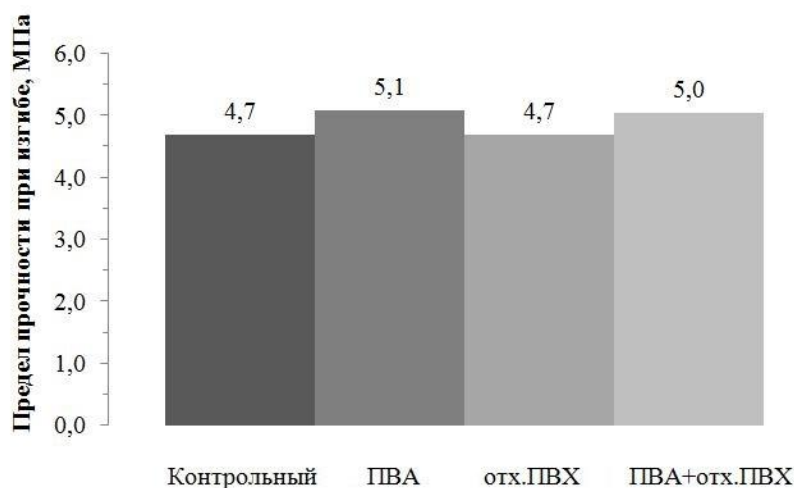


Рис. 4. Предел прочности при изгибе, МПа

Стоит отметить, что после испытания на изгиб образцы-балочки с добавлением ПВХ не распадалась на две части, так как пластинки отходов ПВХ сыграли роль армирующих компонентов (*рис. 5*). Для их разделения пришлось приложить дополнительное усилие около 100 Н.



Рис. 5. Неполное разрушение образцов с добавлением ПВХ

Поверхности разрушения образцов представлены на *рис. 6*. Отходы ПВХ, имеющие пластинчатую форму, были расположены параллельно продольной оси образца-балочки и большая часть пластинок

также параллельна горизонтальной плоскости образца. Подобная ориентация пластинок ПВХ может быть связана с вибрационным воздействием на образцы при их изготовлении. При этом отходы ПВХ имели достаточно равномерное распределение по сечению образца, несмотря на разность в плотности песка, цемента и ПВХ, расслоение смеси не произошло.



Рис. 6. Образцы после разрушения: слева две половинки – с отходами ПВХ, справа две половинки – с отходами ПВХ и добавлением ПВА

По исследованию поверхностей разрушенных образцов можно сделать вывод о недостаточной прочности сцепления отходов ПВХ и цемента, так как разрушения пластинок ПВХ не произошло, во всех образцах пластинки ПВХ были вырваны из бетона. Использование ПВА при данных условиях не привело к значительному увеличению сцепления между цементом и пластинками ПВХ, что может быть связано с недостаточным временем твердения полимера в сухих условиях и его недостаточной прочностью.

Результаты испытаний образцов при сжатии представлены на рис. 7. Зафиксировано снижение прочности для бетонов с добавлением отходов ПВХ на 21,7 %, а при добавлении в данную смесь ПВА прочность при сжатии снизилась на 34,6 % относительно прочности контрольного образца. Согласно методике ГОСТ 310.4-81 при испытании на сжатие, образцы-половинки балочек устанавливаются в пресс так, чтобы их горизонтальная плоскость (которая была горизонтальной при их изготовлении) была расположена вертикально при испытании на сжатие.

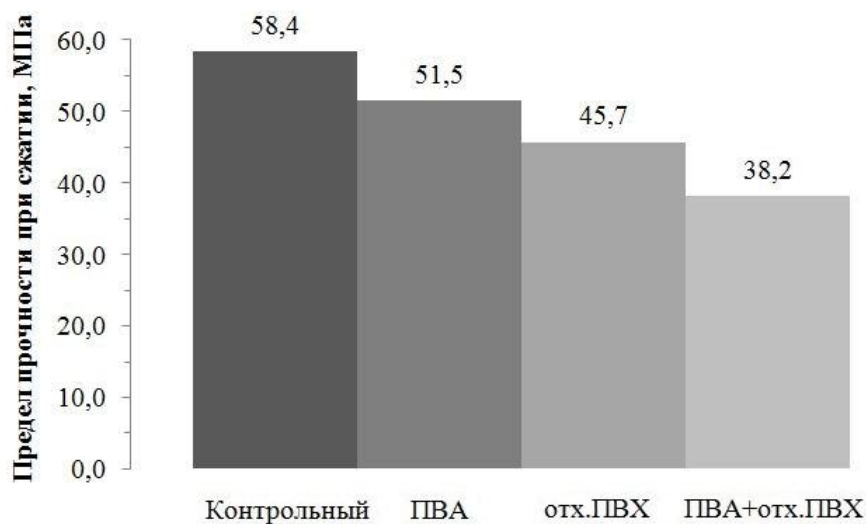


Рис. 7. Пределы прочности при сжатии

Как видно из рис. 8, большая часть пластинок ПВХ в составе бетона была также расположена вертикально, что создало большие концентрации напряжений в местах соединения краев ПВХ пластинок и цемента. Также стоит принять во внимание низкое сцепление пластинок ПВХ и цемента.



Рис. 8. Фотография сечения образца. Схема расположения отходов ПВХ в образце при испытании на сжатие

Добавление связующего компонента ПВА привело к снижению прочности при сжатии на 11,8 % на седьмые сутки твердения образцов. Известно [7], что ПВА заполняет пустоты между частицами цемента и образует непрерывную фазу вокруг некоторых отдельных или групп частиц цемента. В настоящей работе нельзя не учитывать тот факт, что в течение 5 дней твердения при относительной влажности 50–55 % ПВА в составе бетона мог не полностью затвердеть. Также авторы [7] отмечают, что полимер не заполняет поры, образующиеся в результате воздухововлечения из-за добавления ПВА в состав смеси. Избыточная пористость также оказывает влияние на прочность бетона.

Выводы

В настоящей работе были проведены исследования фотокаталитического бетона с замещением 20 % объема песка отходами ПВХ и влияния связующего компонента ПВА на изготовленный композит.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

1. Смесь с добавлением отходов ПВХ обладала меньшей подвижностью, расплыв конуса составлял 104 мм. При этом добавление ПВА позволило сделать смесь с отходами ПВХ более подвижной, расплыв конуса увеличился до 106 мм.

2. Установлено, что на 7-ые сутки твердения, из которых 2 дня при влажности воздуха 90–95 % и 5 дней при влажности 50–55 %, прочность при изгибе бетонов с отходами ПВХ не снижается. При этом добавление ПВА позволяет увеличить прочность композита при изгибе на 6,3 %.

3. Прочность при сжатии при аналогичных условиях твердения образцов с отходами ПВХ снижается на 21,7 %. Прочность при сжатии композита с отходами ПВХ снижается при добавлении ПВА на 34,6 %.

4. Частицы ПВХ были достаточно равномерно распределены по сечениям образцов-балочек. Примечательно, что большая часть пластинок ПВХ была параллельна горизонтальной плоскости образца, что может быть результатом вибрационного воздействия при его изготовлении.

Данная работа будет продолжена в области исследования прочности композитов при расположении образцов таким образом, чтобы плоскости пластинок ПВХ были перпендикулярны воздействию нагрузки. Также будет рассмотрен вопрос увеличения процента замещения отходов ПВХ.

При этом необходимо определить оптимальные условия твердения образцов с добавлением связующего компонента ПВА, с учетом того, что на практике представляется актуальным достижение достаточной прочности бетона в начальные сроки твердения при влажности воздуха 40–70 %.

Библиография

1. Sadat-Shojai M., Bakhshandeh G. Recycling of PVC wastes // *Polymer Degradation and Stability*. 2011. V. 96, N 4. P. 404–415.
2. Craciun V. Effect of Mixing Method and Polyvinyl Acetate Addition on the Mechanical Properties of Concretes with Recycled Concrete Aggregates // *Revista de Chimie*. 2017. V. 68, N 7. P. 1528–1531.

3. Mohammed A.A., Mohammed I.I., Mohammed S.A. Some properties of concrete with plastic aggregate derived from shredded PVC sheets // *Construction and Building Materials*. 2019. V. 201. P. 232–245.
4. Gu L., Ozbakkaloglu T. Use of recycled plastics in concrete: A critical review // *Waste Management*. 2016. V. 51. P. 19–42.
5. Sharma R., Bansal P.P. Use of different forms of waste plastic in concrete – a review // *Journal of Cleaner Production*. 2016. V. 112. P. 473–482.
6. Alfahdawi I., Osman S., Hamid R., Al-Hadithi A. Utilizing waste plastic polypropylene and polyethylene terephthalate as alternative aggregates to produce lightweight concrete: A review // *Journal of Engineering Science and Technology*. 2016. V. 11. P. 116–1173.
7. Geist J.M., Amagna S.V., Mellor B.B. Improved Portland Cement Mortars with Polyvinyl Acetate Emulsions // *Industrial & Engineering Chemistry*. 1953. V. 45, N 4. P. 759–767.
8. Kou S.C., Lee C.S., Poon W.L. Properties of lightweight aggregate concrete prepared with PVC granules derived from scraped PVC pipes // *Waste Management*. 2009. V. 29, N 2. P. 621–628.
9. Lee B.Y., Jayapalan A.R., Kurtis K.E. Effects of nano-TiO₂ on properties of cement-based materials // *Magazine of Concrete Research*. 2013. V. 65, N 21. P. 1293–1302.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА НА ВЯЗКОСТЬ ЕГО РАСТВОРА

¹Цурова А.Т.*, ²Шокумова М.У., ¹Саламов А.Х., ²Хаширова С.Ю.

¹Ингушский государственный университет

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

*tsurova.ashat@yandex.ru

В данной работе описан метод измерения вязкости раствора полиамида-6 и композита на его основе. Сущность метода заключается в измерении времени истечения раствора полимера через капилляр вискозиметра при постоянной температуре согласно ГОСТ 18249-72. Определена взаимосвязь между молекулярной массой полимера и его вязкостью.

Ключевые слова: вязкость, полимер, композит, раствор полимера.

DETERMINATION OF THE INFLUENCE OF THE MOLECULAR MASS OF A POLYMER ON THE VISCOSITY OF THE SOLUTION THEREOF

¹Tsurova. A.T., ²Shokumova M.U., ¹Salamov A.H., ²Khashirova S.Yu.

¹Ingush State University

²Kabardino-Balkarian State University

This paper describes a method for measuring the viscosity of a polyamide-6 solution and a composite based on it. The essence of the method is to measure the time of flow of the polymer solution through the viscometer capillary at a constant temperature according to GOST 18249-72. The relationship between the molecular weight of the polymer and its viscosity has been determined.

Keywords: viscosity, polymer, composite, polymer solution.

Введение

Молекулярная масса M , один из основных показателей вязкости полимерных растворов, в значительной степени зависит от размеров молекул. В целом существует довольно четкая корреляция между вязкостью и молекулярной массой. На этом основан один из методов определения молекулярной массы полимеров [1].

Растворы полимеров с большей молекулярной массой обладают более высокими значениями вязкости. Вязкость растворов полимеров и их поведение при воздействии механических нагрузок зависят от молекулярной массы и гибкости макромолекул [2].

Характерной особенностью растворов высокомолекулярных соединений является их высокая вязкость по сравнению с чистым растворителем даже при малых концентрациях. Особенно сильно это свойство проявляется у полимеров с длинными линейными макромолекулами, например, у полиамида. Растворы полимеров с той же молекулярной массой, но сферической формой молекул (глобулярные ВМВ) имеют меньшую вязкость. Отсюда следует, что вязкость растворов полимеров возрастает пропорционально асимметрии их молекул [3, 4]. При одинаковой химической структуре молекул вязкость закономерно возрастает с увеличением молекулярной массы. Вязкость зависит также от концентрации полимера и межмолекулярных сил взаимодействия [5].

По мере повышения температуры вязкость жидкости быстро уменьшается. Это происходит потому, что при повышении температуры увеличиваются средние расстояния между молекулами и ослабляется взаимное притяжение между ними (в ассоциированных жидкостях это сопровождается и уменьшением степени ассоциации). Для органических веществ вязкость растет с возрастанием молекулярного веса, с введением в молекулу полярных групп, особенно при наличии в молекуле циклов, чем и объяс-

няется высокая вязкость смазочных масел [6]. Вязкость композитов по всем данным зависит от среднего диаметра молекул. Поэтому вязкость жидкости сильно изменяется в присутствии небольших количеств коллоидов, частицы которых значительно больше молекул самого растворителя. Необходимо отметить, что в разбавленных суспензиях, эмульсиях и коллоидных растворах вязкость линейно возрастает с увеличением объемного заполнения $V_2/V_1=\omega$ среды и не зависит от размеров частиц (V_1 – объем дисперсионной среды, V_2 – объем дисперсной фазы).

В данной работе нами исследована вязкость образцов полимера полиамида-6 чистого и модифицированного монтмориллонитом [7].

Объекты и методы исследования

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Politest компании Ray-Rap при температуре 260 °С в Центре полимерных материалов и аддитивных технологий Кабардино-Балкарского государственного университета.

В качестве полимерной матрицы для получения полиамид/слоистосиликатных нанокомпозитов использовали полиамид-6 марки 210/310 производства ООО «Химволокно».

Нанокомпозиты получали путем смешения в расплаве полиамида-6 и монтмориллонита в количестве 3 % от массы ПА-6 на двухшнековом экструдере при температуре 220 °С. Использовали механически очищенный монтмориллонит месторождения Герпегеж.

Относительную вязкость полиамида-6 и нанокомпозитов на его основе, полученных методом смешения в расплаве, определяли согласно ГОСТ 11034-2018 на вискозиметре Уббелюде, типа ВПЖ-2 с постоянной $0,1 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ в растворе серной кислоты.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводились в водном термостате при температуре 25 °С.

Вискозиметр полностью погрузили (до метки) в воду и закрепили лапками в штативе. Приготовленный раствор полимера (в 20 мл растворителя полностью растворили 0,1 г образца) налили в установленный вискозиметр. Выдерживали вискозиметр с раствором в термостате 20 мин. Резиновой трубкой с помощью груши заполнили вискозиметр до середины верхнего шарика вискозиметра (рис. 1). Довели раствор до метки и отсчитали время истечения раствора. Повторили исследование три раза. Вычислили среднее значение. Таким же методом измеряли вязкость композита полиамида-6. Определение вязкости растворов полимеров основано на измерении времени истечения жидкостей из капилляра вискозиметра.



Рис. 1. Термостат с вискозиметром

Вязкость полученных образцов вычислялась по уравнению Пуазейля

$$\eta = \frac{\pi r^4 p g h \tau}{8 \nu L}.$$

Однако обычно при измерении вязкости растворов достаточно определить относительную вязкость раствора η – отношение вязкости раствора к вязкости растворителя

$$\eta_{\text{отн}} = \frac{\eta}{\eta_0}, \quad \eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}}^{-1} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad \eta_{\text{пр}} = \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}, \quad [\eta] = \left(\frac{\eta_{\text{уд}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{\ln \eta_{\text{отн}}}{c} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Результаты исследования приведены в *таблице*.

Таблица

Вязкость полиамида-6 и нанокompозита на его основе

Образец	Время истечения, с	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{вд}}, \text{С}$	$\eta_{\text{пр}}$
Серная кислота(конц.)	383, 53	—	—	—
Полиамид -6	424,17	1,10596	0,10596	0,2119
ПА-6+3 % ММТ	432,48	1,1276	0,1276	0,255

Как видно из результатов исследования, при добавлении 3 % монтмориллонита увеличивается вязкость полиамида. Следует отметить, что при добавлении такого количества монтмориллонита в полимерную матрицу увеличиваются физико-механические и термические свойства полиамида [7]. Необходимо отметить, что при этом не меняется молекулярная масса полимера.

Библиография

1. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 574 с.
2. Бреслер С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И., Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Издательство АН СССР, 1963. 335 с.
3. Масимов Э.А., Пашаев Б.Г., Гасанов Г.Ш., Гаджиева Ш.Н. Определение конформации и размеров макромолекул полиэтиленгликоля в водных растворах методом вискозиметрии // Журнал физической химии. 2019. Т. 93. № 6. С. 845–849.
4. Бабаевского П.Г. Практикум по полимерному материаловедению. М.: Химия, 1980. 255 с.
5. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1984. 627 с.
6. Тагер А.А. Растворы высокомолекулярных соединений. Л.: Наука, 1951. 207 с.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.
8. Цурова А.Т., Долбин И.В., Жанситов А.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Мамхегов М.М., Микитаев А.К. Исследование термических свойств и огнестойкости полиамида-6/слоистосиликатных нанокompозитов // Известия КБГУ. 2014. Т. IV, № 6. С. 48.

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНСУЛЬФИДЫ

¹Ялхороева М.А., ¹Парчиева М.М., ²Бажева Р.Ч.*, ²Хараев А.М., ¹Инаркиева З.И., ²Бесланеева З.Л.

¹*Ингушский государственный университет*

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

*r.bazheva@mail.ru

Представлены результаты исследования статистических сополиэфирсульфонсульфидов на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и сульфида натрия.

Ключевые слова: высокотемпературная поликонденсация, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, дихлорэтиленовая группа.

HALOGEN-CONTAINING COPOLYETHER SULPHONE SULFIDES

¹Yalkhoroeva M.A., ¹Parchieva M.M., ²Bazheva R.Ch., ²Kharaev A.M., ¹Inarkieva Z.I., ²Beslaneeva Z.L.

¹*Ingush State University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The results of a study of random copolyethersulfone sulfides based on 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene and sodium sulfide are presented.

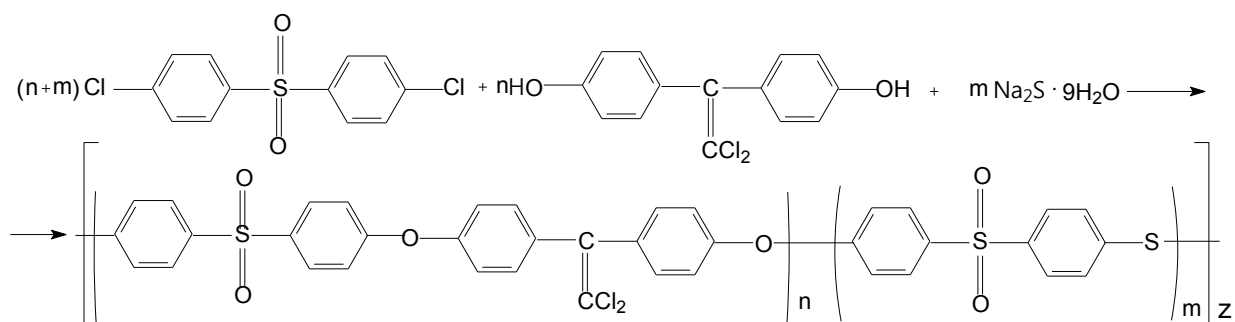
Keywords: high-temperature polycondensation, 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene, dichloroethylene group.

В настоящее время определенный интерес вызвали исследования в области получения полиариленсульфидсульфонов, как перспективных теплостойких конструкционных термопластов, обладающих высокой химической стойкостью, хорошей перерабатываемостью литьем под давлением. По этой характеристике полиариленсульфидсульфоны превосходят полисульфоны [1–8].

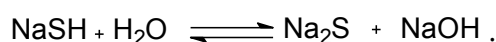
Успех полимерной химии зависит также от сырьевой базы, в частности, от используемых мономеров. Следует отметить, что количество используемых в настоящее время химической промышленностью мономеров даже в развитых странах весьма ограничено. В качестве сырьевой базы значительный интерес представляют галогенсодержащие мономеры, к которым, в частности, относятся бисфенолы 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2), 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБС-2), дигалогенид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этилена (ДДЕ), дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена и др. В данных мономерах в структуре заложены определенные свойства, в частности, наличие двух атомов хлора предполагает получение полимеров на их основе с высокой огнестойкостью, наличие двойной связи – возможность провести дополиконденсацию при определенной температуре, а также возможность осуществить сшивку полимера по месту раскрытия двойной связи. Это приводит, как было неоднократно доказано, к повышению многих эксплуатационных свойств – теплостойкости, термостойкости, механических характеристик [9–14].

В данной работе представлены результаты исследования статистических сополиэфирсульфонсульфидов на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и сульфида натрия.

Синтез сополиэфирсульфонсульфидов с различным соотношением звеньев полиэфирсульфона и полифениленсульфонсульфида проводили высокотемпературной поликонденсацией по реакции нуклеофильного замещения в среде N,N-диметилацетамида (ДММА) и использованием карбоната калия в качестве щелочного агента при температуре кипения ДММА (165–167 °С) по общей схеме.

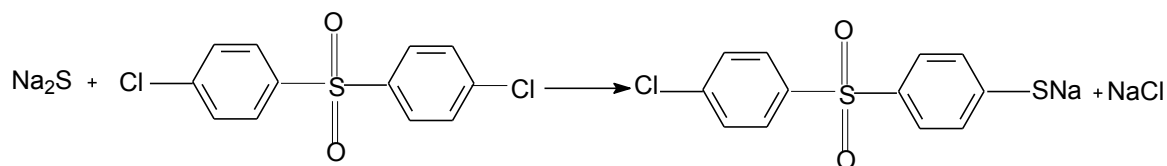
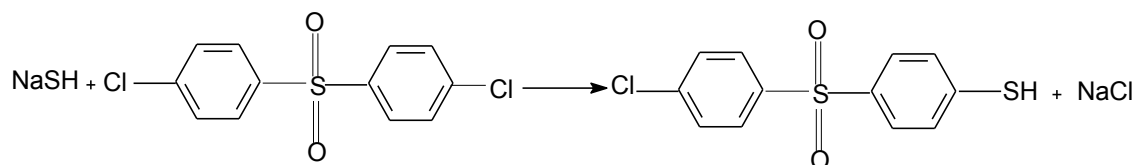


Известно, что процесс растворения сульфида натрия в водном растворе диметилсульфоксида сопровождается сольватацией и при невысоком содержании воды в реакционной системе данный процесс можно представить следующими уравнениями

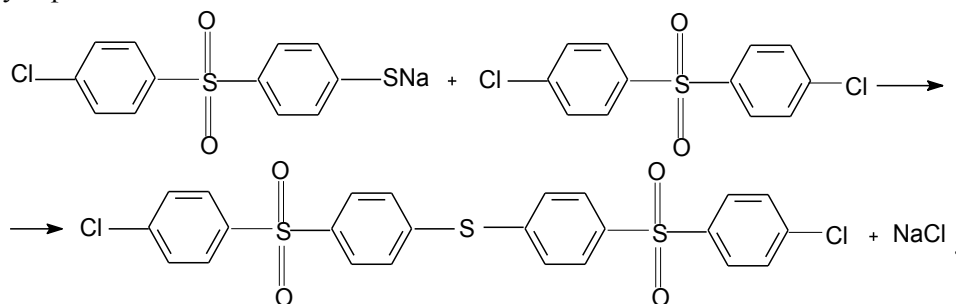


При небольших содержаниях воды в системе находится в основном NaSH.

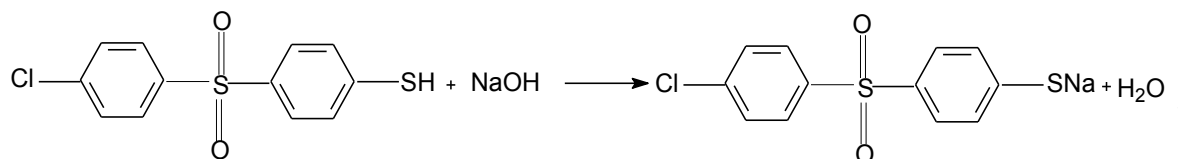
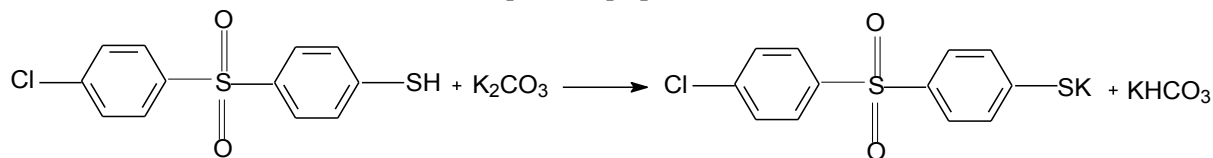
Образовавшийся NaSH и исходный сульфид натрия взаимодействуют с дихлордифенилсульфоном



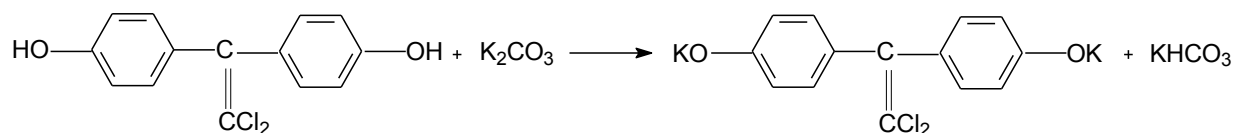
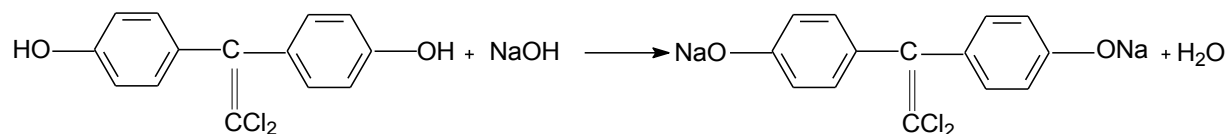
Далее продукты данных реакции взаимодействуют с карбонатом калия, гидроксидом натрия, дихлордифенилсульфоном



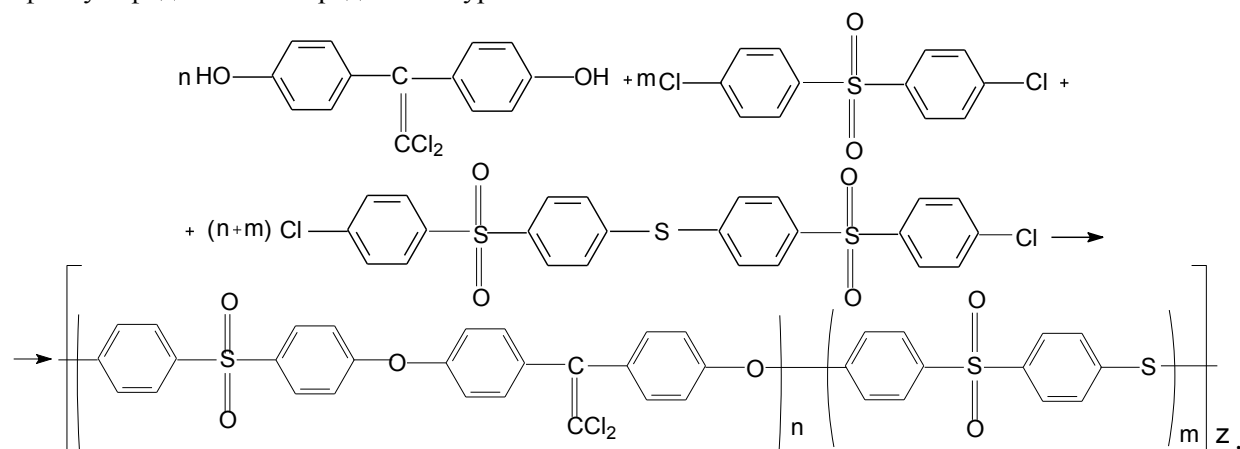
Образование 4,4'-бис(п-хлорфенилсульфонил)дифенилсульфида на этой стадии доказано авторами с помощью методов ЯМР и тонкослойной хроматографии [15–18].



Следует учесть, что для протекания указанной выше реакции берется избыток карбоната калия, уравнением образования натриевой соли бисфенола можно пренебречь, особенно в тех случаях, когда соотношение бисфенола >> Na₂S.



В дальнейшем в реакцию вступает калиевая соль бисфенола и общую схему синтеза полиэфирсульфонсульфидов можно представить уравнением



Изучение зависимости влияния используемого растворителя показало, что полимеры с высокой приведенной вязкостью получаются в N,N-диметилацетамиде, N,N-диметилформамиде, несколько хуже в диметилсульфиде (рис. 1).

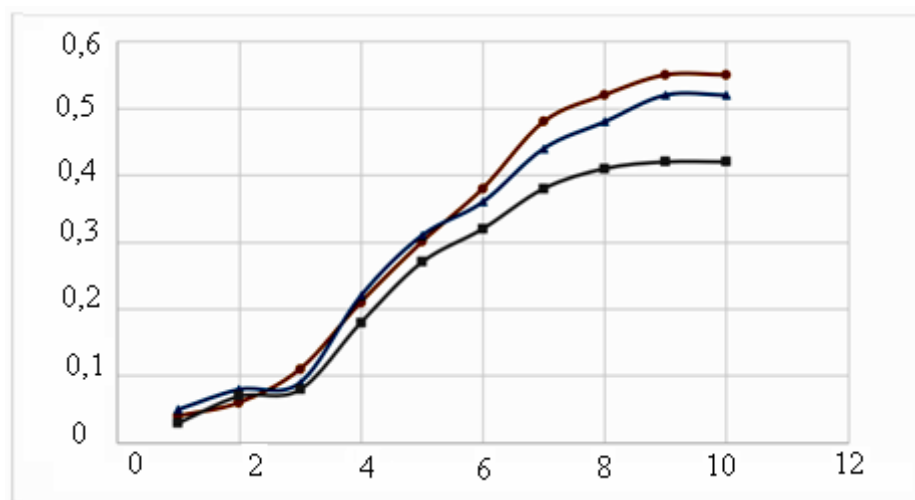


Рис. 1. Изменение приведенной вязкости ПЭСС-50 со временем в различных растворителях: ■ – ДМСО, ▲ – ДМФА, ● – ДММА

Как видно из рис. 1, ПЭСС с достаточно высокой молекулярной массой получаются в течение 6–10 часов синтеза. Причем существенное нарастание вязкости происходит в интервале от 4 до 7 часов. Неудовлетворительная растворимость ПЭСС в ДМСО делает невозможной фильтрацию его от образовавшейся в процессе синтеза соли, поэтому необходимо перерастворение реакционной массы в подходящем (ДММА) растворителе, в растворе которого осуществляется отмывка от ДМСО и соли. В случае использования амидных растворителей отгон воды можно проводить вплоть до кипения реакционной

массы. Существенно и то, что реакционные массы после синтеза, в отличие от сульфоксидных и сульфоновых растворителей, жидкие и позволяют отделять неорганические соли после синтеза простой фильтрацией.

В дальнейшем для синтеза ПЭСС использовали ДМАА в качестве растворителя.

Изучена также динамика роста приведенной вязкости ПЭСС в зависимости от соотношения сульфоновых и сульфидных групп (рис. 2).

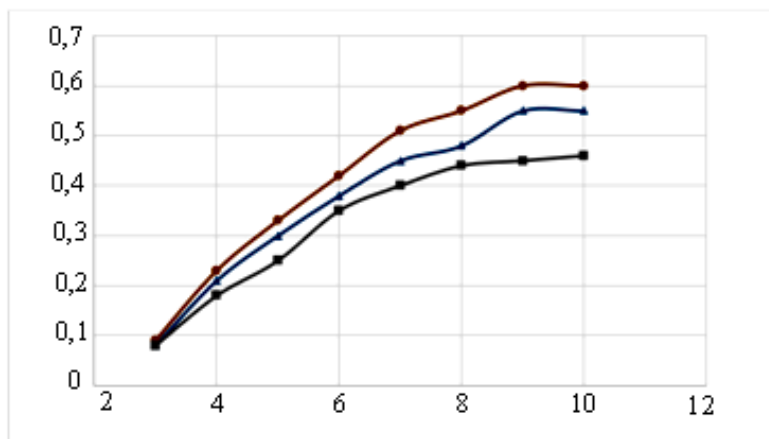


Рис. 2. Изменение приведенной вязкости ПЭСС со временем в зависимости от состава:

■ - ПЭСС-70, ▲ – ПЭСС-50, ●- ПЭСС-30

Как показали исследования, данный способ получения позволяет получать с большей молекулярной массой, когда в ПЭСС преобладают сульфоновые группы, что логично, поскольку такие ПЭСС обладают лучшей растворимостью в ДММА. Тем не менее ПЭСС с высокой вязкостью получаются и в высоких содержаниях сульфидных групп.

Известно, что сведения о растворимости полимера имеют важное значение при выборе способов переработки, особенно если это касается переработки через растворы. Кроме этого, необходимо знать устойчивость полимера к действию различных растворителей.

В таблице представлена растворимость ПЭСС в зависимости от состава.

Синтезированные ПЭСС, в зависимости от состава, хорошо растворимы во многих хлорированных углеводородах и амидных растворителях. Так, ПЭСС при содержании сульфидсульфоновых звеньев до 70 мол. % хорошо растворимы в таких растворителях как 1,2-дихлорэтан, хлороформ, дихлорметан, N,N-диметилацетамид, N,N-диметилформамид, диметилсульфоксид, N-метилпирролидон. Растворимость данных ПЭСС сравнима с растворимостью полисульфона. Растворимость ПЭСС с содержанием сульфидсульфоновых групп 90 мол. % и более близка к полифениленсульфиду. Однако следует отметить, что согласно работе авторов, растворы подобных полимеров нестабильны в амидных растворителях и способны к структурированию [16–18].

Таблица

Растворимость ПЭСС в зависимости от состава

Растворитель	Содержание сульфидсульфоновых групп, мол. %						
	0	10	30	50	70	90	100
1,2-дихлорэтан	Р	Р	Р	Р	Р	НБ	Н
Метилбензол	НБ	НБ	НБ	НБ	Н	Н	Н
Хлорбензол	Р	Р	РН	РН	НБ	НБ	Н
N,N-диметилацетамид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
N,N-диметилформамид	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Диметилсульфоксид	Р	Р	Р	Р	Р	НБ	НБ
N-метилпирролидон	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
1,2-дихлорэтан	Р	Р	Р	Р	Р	НБ	Н
Метилбензол	НБ	НБ	НБ	НБ	Н	Н	Н

Таким образом, получены новые полиэфирсульфонсульдные сополимеры с различным соотношением сульфоновых и сульфидных групп. Показано, что данные ПЭСС можно получать по способу аналогичному получению полисульфона на основе 2,2-бис(4-гидроксифенил) пропана, без использования ацетатов щелочных металлов. Найдено, что ПЭСС растворимы в широком круге растворителей, однако увеличение доли сульфидных групп способствует ухудшению растворимости.

Библиография

1. Шленский О.Ф., Минакова Н.В., Аристов В.М., Зеленев Ю.В., Быков Г.П. Структура и свойства ароматических полисульфонов // *Материаловедение*. 1999. № 6. С. 15–20.
2. Болотина Л.М., Чеботарев В.П. Развитие исследований в области химии и технологии ароматических полисульфонов // *Пластические массы*. 2003. № 11. С. 3–7.
3. Альперн В.Д., Каграманов З.Г. Сульфоновые полимеры фирмы SOLVAY. Свойства и применение // *Пластические массы*. 2006. № 11. С. 3–6.
4. Снесаревский В.П. Применение материалов фирмы «ПОЛИПЛАСТИК» в производстве автомобильного электрооборудования // *Пластические массы*. 2001. № 6. С. 36–38.
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.Ш. 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 полисульфона // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 11, № 5. С. 87–90.
8. Пексимов О.Е., Балабанова В.А., Динзбург И.Л., Казаков С.И. Термостойкие конструкционные термопласты – полисульфоны марки ПСФ-190, UDEL P-1700. Теплофизические, диэлектрические, физико-механические свойства в широком диапазоне температур и скоростей испытаний // *Пластические массы*. 2013. № 11. С. 20–21.
9. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)-Ethylene and 4,4'-dichlordiphenyl-sulphone obtained by high-temperature polycondensation // *Journal of the Ttibological Association*. 2010. V. 16, N 2. P. 284–287.
10. Sultigova Z., Inarkieva Z., Kharaev A., Bazheva R., Parchieva M. Synthesis of aromatic polyethersulfones // *Key Engineering Materials*. 2020. 869 KEM. P. 15–20.
11. Sultigova Z., Inarkieva Z., Bazheva R., Kharaev A., Yalkhoroeva M. High performance aromatic polyethersulfones // *Key Engineering Materials*. 2020. 869 KEM. P. 21–27.
12. Borodulin A.S., Nelyub V., Shaov A.K., Kharaev A.M., Bazheva R.C., Borukaev T.A. Study of low-molecular weight polyether ketones in relation to high-density polyethylene // *International Journal of Pharmaceutical Research*. 2020. V. 12, N 3. P. 2323–2328.
13. Kharaev A.M., Bazheva R.C., Begieva M.B., Nelyub V.A., Borodulin A.S. Polyethersulfones with Improved Thermophysical Properties // *Polymer Science – Series D*. 2019. V. 12, N 1. P. 24–28.
14. Borodulin A.S., Kalinnikov A.N., Bazheva R.C., Kharaev A.M., Beshtoev B.Z. Receipt and investigation of performance characteristics of super constructions polyesters // *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*. 2018. V. 9, N 13. P. 1117–1127.
15. Патент РФ № 2394848 C1. Способ получения ароматических полиэфиров / С.С. Ловков, В.П. Чеботарев. Опубликовано 20.07.2010 г.
16. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я., Чеботарев В.П., Ловков С.С., Сазиков В.И. Регулирование свойств полисульфонов за счет модификации // *Пластические массы*. 2010. № 12. С. 23–27.
17. Дорошенко Ю.Е., Ловков С.С., Чеботарев В.П. Исследование синтеза и свойств полиарилэнэфирсульфидсульфонов // *Пластические массы*. 2011. № 1. С. 35–39.
18. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Ловков С.С., Урман Я.Г., Чеботарев В.П. Синтез и свойства сополимеров поли(арилэнэфирсульфон-стат-арилэнсульфидсульфон) // *Пластические массы*. 2009. № 6. С. 18–23.

Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»

Для публикации в журнале «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» принимаются статьи на русском или английском языках, содержащие результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

1. Основные документы, необходимые для публикации

1.1. Один экземпляр статьи в бумажном виде и на электронном носителе отдельным файлом (на диске); на наклейке диска (дискеты) (обязательно!) указываются фамилия автора (авторов) и название статьи.

1.2. Полные сведения об авторе (авторах) на русском и английском языках в бумажном виде и в электронном варианте, оформленном отдельным от статьи файлом, который включает в себя следующие данные:

- фамилия, имя, отчество (полностью) каждого автора;
- место работы (наименование организации), ученая степень, ученое звание, должность каждого автора;
- контактные телефоны, почтовый индекс и адрес, адрес электронной почты (e-mail) каждого автора.

1.3. Сопроводительное письмо на бланке учреждения, где выполнена работа.

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

1.5. Акт экспертизы о возможности опубликования в открытой печати – для физико-математических, химических, биологических, технических, экономических наук и науки о земле.

1.6. Справка об учебе в аспирантуре или докторантуре для аспирантов и докторантов.

1.7. «Лицензионный договор» (один на авторский коллектив) в 2-х экз. Без Договора статья не будет опубликована. Текст Договора размещен на сайте журнала «Известия КБГУ».

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилию, 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;
- литературу (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: дисс... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Долбин Игорь Викторович**.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

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 0000000000000000000130

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. XII, 2022

А

- Аитова А.Н.**, см. Кудрявцева Е.В.
- Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Соколова Ю.А., Соколова А.Г.** № 4, с. 44–50
Влияние механомагнитной активации раствора суперпластификатора С-3 на процессы фазообразования в мелкозернистом бетоне
- Албагачиев Ш.И., Осмиев Р.М., Точиев Д.С., Хамчиев Б.А., Арчакова Р.Д., Темирханов Б.А.** № 2, с. 39–43
Спектрофотометрический анализ фуллеренсодержащей сажи, полученной методом электродугового синтеза
- Алоев В.З.**, см. Жирикова З.М.
- Алоев В.З.**, см. Жирикова З.М.
- Алоев В.З.**, см. Жирикова З.М.
- Алоев В.З.**, см. Жирикова З.М.
- Алтуева А.М.**, см. Балаева С.М.
- Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Карамурзов Б.С., Савинцев А.П.** № 4, с. 15–17
Памяти Х.Б. Хоконова
- Алчагиров Б.Б.**, см. Ахкубеков А.А.
- Апрятин К.В.**, см. Рожнова К.Р.
- Апрятин К.В.**, см. Смирнова Д.А.
- Архагова З.З.**, см. Бегиева М.Б.
- Арчакова Р.Д.**, см. Албагачиев Ш.И.
- Асуева Л.А.**, см. Хасбулатова З.С.
- Атлуханова Л.Б., Долбин И.В.** № 1, с. 1–11
Функционализация наноаполнителя в полимерных нанокомпозитах – влияние степени агрегации
- Атлуханова Л.Б., Долбин И.В.** № 2, с. 5–9
Влияние поверхностей раздела на структуру углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах
- Афаунов Ш.А., Ржевская Е.В., Хаширов А.А.** № 2, с. 44–48
Протонпроводящие мембраны на основе суперконструкционных полимерных материалов
- Ахкубекова С.Н., Беждугов А.С.** № 3, с. 5–8
Влияние примеси и электропереноса на структурообразование и микротвердость при формировании контактных прослоек в системе In – (Cd + 0,2 ат % Na)
- Ахкубеков А.А., Алчагиров Б.Б., Кунижев Б.И., Хоконов М.Х.** № 4, с. 13–14
К юбилею учителя
- Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Узденов Э.М.** № 4, с. 20–25
Фазовый состав и распределение компонентов в контактных прослойках при наличии электропереноса в системе Bi – (Sn + 3 ат. % In)
- Ахкубекова С.Н.**, см. Ахкубеков А.А.

Б

- Бажева Р.Ч.**, см. Ялхороева М.А.
- Базелюк А.Д., Соколик В.Н., Наумова Ю.А.** № 3, с. 34–39
Способы повышения сроков хранения наполненных резиновых смесей на основе силоксановых каучуков, вулканизуемых по аддиационному механизму

Балаева С.М., Беев А.А, Беева Д.А., Алтуева А.М. Синтез и свойства хлорсодержащих диоксисоединений на основе дифенолов и гесахлорэтана	№ 1,	с. 33–37
Бамбетова К.В., см. Кумыков Р.М.		
Банникова О.А., см. Кирш И.А.		
Барашев М.Н., см. Дышеков А.А.		
Барашев М.Н., см. Дышеков А.А.		
Батрева Т.Г., Генералова Ю.Э., Снетков П.П., Морозкина С.Н., Успенская М.В. Исследование свойств полимерной матрицы на основе гиалуроновой кислоты для доставки дифлунизала и тафамидиса	№ 4,	с. 55–62
Бахтин Д.С., см. Матвеев Д.Н.		
Бегиева М.Б., Гудова Ю.Х., Архагова З.З., Органокоева А.А., Бляшев А.В., Бегиева М.Х. Хараев А.М. Физико-химические свойства интерполиэлектrolитных комплексов на основе низкомолекулярного хитозана	№ 5,	с. 27–32
Бегиева М.Б., см. Джалилов А.Т.		
Бегиева М.Б., см. Малкандуев Ю.А.		
Бегиева М.Х., см. Бегиева М.Б.		
Беев А.А, см. Балаева С.М.		
Беев А.А., см. Шахмурзова К.Т.		
Беева Д.А., см. Балаева С.М.		
Безнаева О.В., см. Кирш И.А.		
Беждугов А.С., см. Ахкубекова С.Н.		
Бесланеева З.Л., см. Ялхороева М.А.		
Бляшев А.В., см. Бегиева М.Б.		
Болотников И.С., Косенко Е.А. Технологические особенности механической обработки полимерных композиционных материалов	№ 4,	с. 63–68
Большунова Е.А. см. Французова Ю.В.,		
Борукаев Т.А., Китиева Л.И., Маламатов А.Х. Термические свойства полибутилентерефталата, стабилизированного различными антиоксидантами	№ 3,	с. 40–46
Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Шаов А.Х. Физико-математические свойства композитов на основе ПЭНП и ПБТ, модифицированные органоглиной	№ 5,	с. 33–38
Борукаев Т.А., см. Кяров А.А.		
Бойцова Е.Л., см. Журавков С.П.		
Баранова Н.В., Пашина Л.А. Кислотно-основные параметры поверхности уретановых каучуков	№ 4,	с. 51–54
Бузаева М.В., см. Власов Р.Р.		
Буланаева-Климова Н.Ю., см. Когут Д.М.		
Буринская А.А., см. Кудрявцева Е.В.		
Брызгалов М.А. Нейломикрoфибра и нейлобетон	№ 5,	с. 39–43
Быков А.О., см. Гайтукиева З.Х.		
Быкова К., см. Лунева О.В.		

В

Василевский В.П., см. Матвеев Д.Н.
Вафина А.Р., см. Фазылова Д.И.

Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Калажоков З.Х., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А. Исследование спектральных и люминесцентных характеристик сцинтиллятора на основе синтина	№ 4,	с. 69–77
Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Калажоков З.Х., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А. Физико-химический анализ металлокомплексных соединений на основе неодима и полиэлектролитов для создания жидких органических сцинтилляторов	№ 4,	с. 78–84
Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Тегаев Р.И., Шабаетв А.С. Строение серпентинита и его технологическое применение	№ 1,	с. 38–42
Виндижева А.С., см. Хараева З.Ф.		
Варьян И.А., Колесникова Н.Н., Попов А.А. Биоразлагаемые композиции на основе полиолефинов и эластомеров	№ 6,	с. 17–22
Висханов С.С., Сапаев Х.Х., Слонов А.Л., Иванова Л.В., Шафенков М.Ю. Органомодификация и исследование свойств природного бентонита месторождения Чеченской Республики	№ 3,	с. 47–51
Власов Р.Р., Рябов С.А., Бузаева М.В. Синтез и исследование свойств нанокмпозиционных полиуретановых покрытий, модифицированных функционализированными многослойными углеродными нанотрубками	№ 5,	с. 44–48
Возняковский А.П., см. Французова Ю.В.		
Волков А.О., Наумова Ю.А., Козлова А.О., Коновалова К.Д., Ковалева Л.А., Дорохов А.В. Влияние оксида цинка, легированного алюминием, на свойства эластомерной композиции на основе бетадиен-нитрильного каучука	№ 5,	с. 49–53
Воронина С.Ю., см. Обверткин И.В.		
Г		
Гайтукиева З.Х., Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Быков А.О., Куготова А.М. Влияние различных нанодобавок на диэлектрические свойства композита из полиэтилена и каучука	№ 3,	с. 9–13
Гайтукиева З.Х., Кунижев Б.И., Кучменов М.А. Температурная зависимость функции грюнайзена для полиэтилена и полиметилметакрилата	№ 6,	с. 5–9
Гематдинова В.М., Канарская З.А., Канарский А.В., Зиганшина А.С., Дебердеев Т.Р., Хошимов С.Н. Свойства и применение арабиноксилана	№ 3,	с. 52–58
Генералова Ю.Э., см. Батрева Т.Г.		
Гринева Л.Г., см. Хараева З.Ф.		
Гришин Д.Ф. Синтез функциональных полимеров и макромолекулярных структур в условиях контролируемой радикальной полимеризации	№ 5,	с. 54–65
Гришин И.Д., см. Смирнова Д.А.		
Губанова М.И., см. Кириш И.А.		
Гудова Ю.Х., см. Бегиева М.Б.		

Д

- Давыдова В.В., см. Долбин И.В.
 Давыдова В.В., см. Долбин И.В.
 Дадашев Р.Х., см. Алчагиров Б.Б.
 Дебердеев Т.Р., см. Гематдинова В.М.
 Дебердеев Т.Р., см. Кирш И.А.
 Деунежев З.Н. № 1, с. 43–48
 Снижение тепловой нагрузки
 на полимерную матрицу алмазных шлифовальных кругов
 Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., № 4, с. 85–91
 Бегиева М.Б., Микитаев М.А.
 Полимеры на основе N,N-диметиламиноэтилметакрилата
 с арилсульфокислотами
 Джалилов А.Т., см. Малкандуев Ю.А.
 Долбин И.В., Дубовицкая Л.Л., Давыдова В.В., Козлов Г.В. № 3, с. 14–17
 Физический смысл изменения свойств полимерных
 нанокомпозитов у порога перколяции
 анизотропных наноаполнителей
 Долбин И.В., Доронкина И.Г., Дубовицкая Л.Л., Козлов Г.В. № 5, с. 5–9
 Структурные основы межфазной адгезии (наноадгезии)
 в дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитах
 Долбин И.В., Кудрова Е.Г., Давыдова В.В., Козлов Г.В. № 5, с. 10–13
 Эффективный модуль упругости тактоидов
 органолины в полимерных нанокомпозитах
 Долбин И.В., см. Атлуханова Л.Б.
 Долбин И.В., см. Атлуханова Л.Б.
 Долбин И.В., см. Магомедов Гас.М.
 Долбин И.В., см. Магомедов Гус.М.
 Долбин И.В., см. Магомедов М.А.
 Долбин И.В., см. Хаширова С.Ю.
 Доронкина И.Г., см. Долбин И.В.
 Дорохов А.В., см. Волков А.О.
 Дубовицкая Л.Л., см. Долбин И.В.
 Дубовицкая Л.Л., см. Долбин И.В.
 Дубовицкая Л.Л., см. Магомедов Гус.М.
 Дубовицкая Л.Л., см. Магомедов М.А.
 Дымицкий В.А., см. Кирш И.А.
 Дышеков А.А., Савинцев А.П., Барашев М.Н. № 2, с. 10–16
 Новый подход к описанию отражения и преломления элек-
 тромagnetных волн, излученных точечным источником. I.
 Основные уравнения и граничные условия
 Дышеков А.А., Савинцев А.П., Барашев М.Н. № 3, с. 18–23
 Новый подход к описанию отражения и преломления элек-
 тромagnetных волн, излученных точечным источником.
 II. Случаи плоских и цилиндрических волн

Е

- Есанкулова М.Х., см. Ошхунов М.М.
 Еселевич Д.А., см. Шевченко В.Г.

Ж

- Жанситов А.А., см. Слонов А.Л.**
- Жирикова З.М., Алоев В.З.** № 1, с. 12–16
Зависимость уровня межфазной адгезии от степени наполнения и геометрии углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных нанокомпозитах
- Жирикова З.М., Алоев В.З.** № 1, с. 17–23
Исследование изменений молекулярных и структурных характеристик аморфного полиарилата при твердофазной экструзии
- Жирикова З.М., Алоев В.З.** № 2, с. 17–22
Исследование механизмов структурных изменений сверхвысокомолекулярного полиэтилена при твердофазной экструзии
- Жирикова З.М., Алоев В.З.** № 3, с. 24–28
Влияние дисперсных наполнителей на структуру и механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена
- Журавков С.П., Бойцова Е.Л., Королев М.С.** № 3, с. 59–62
Стабилизация полипропилена производными фенотиазина

З

- Захарова Д.В., см. Локьяева З.А.**
- Зиганшина А.С., см. Гематдинова В.М.**
- Зиганшина А.С., см. Кирш И.А.**

И

- Иванова Л.В., см. Висханов С.С.**
- Иванова Л.В., см. Магомедов Гус.М.**
- Игнатов А.В., Сахапова Т.С.** № 3, с. 63–67
Теоретическое обоснование применения стеклопластика в емкостях фасонного профиля на основе расчета на прочность в программе Solidworks Simulation
- Игнатов А.В., Мозгин С.А.** № 6, с. 23–30
Направленное формирование комбинированного полимерного слоя при сборке вал-втулочных соединений деталей машин
- Игнатов А.В., см. Сахапова Т.С.**
- Иналова З.И., см. Кунижев Б.И.**
- Инаркиева З.И., см. Ялхороева М.А.**
- Игтиева А.Б., см. Кумыков Р.М.**
- Исупова З.Ю., Пшуков А.М.,** № 3, с. 68–71
Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А.
Получение комплексных соединений ионов неодима на основе полиметакрилата гуанидина для создания Nd-содержащих жидких органических сцинтилляторов
- Исупова З.Ю., см. Эльчепарова С.А.**
- Исупова З.Ю., см. Вересникова А.В.**
- Исупова З.Ю., см. Вересникова А.В.**

К

- Калажоков З.Х., см. Вересникова А.В.**
- Калажоков З.Х., см. Вересникова А.В.**
- Калмыкова Г.З., см. Шахмурзова К.Т.**
- Канаева Н.С., см. Низина Т.А.**

- Канарская З.А., см. Гематдинова В.М.
 Канарский А.В., см. Гематдинова В.М.
 Карамурзов Б.С., см. Алчагиров Б.Б.
 Кашурин А.И., см. Лунева О.В.
 Квашин Вад.А., см. Эльчепарова С.А.
 Квашин Вад.А., см. Эльчепарова С.А.
 Кирш А.В., см. Кирш И.А.
 Кирш И.А., Банникова О.А., Безнаева О.В., Губанова М.И., № 3, с. 72–78
 Тверитникова И.С., Новиков М.Н., Кирш А.В., Румянцев Н.В.,
 Дымицкий В.А., Зиганшина А.С., Дебердеев Т.Р.
 Исследование влияния ультразвуковой обработки
 на смеси вторичных полимеров
 Китиева Л.И., см. Борукаев Т.А.
 Ковалева Л.А., см. Волков А.О.
 Когут Д.М., Буланаева-Климова Н.Ю. № 6, с. 31–32
 Влияние технологического клея
 на тепловые свойства стеклопластиков
 Козлов Г.В., см. Долбин И.В.
 Козлов Г.В., см. Долбин И.В.
 Козлов Г.В., см. Долбин И.В.
 Козлова А.О., см. Волков А.О.
 Кокоева А.А., см. Джалилов А.Т.
 Кокоева А.А., см. Малкандуев Ю.А.
 Колесникова Н.Н., см. Варьян И.А.
 Коновалова К.Д., см. Волков А.О.
 Конюкова А.В., см. Шевченко В.Г.
 Косенко Е.А., см. Болотников И.С.
 Королев М.С., см. Журавков С.П.
 Котелкова Е.О., см. Французова Ю.В.
 Крамаренко Г.В., см. Магомедов М.А.
 Красильников В.Н., см. Шевченко В.Г.
 Крупкин Е.А., см. Феклисов П.Д.
 Кудрова Е.Г., см. Долбин И.В.
 Курданова Ж.И., см. Шахмурзова К.Т.
 Куготова А.М., см. Гайтукиева З.Х.
 Кудрявцева Е.В., Буринская А.А., Аитова А.Н. № 3, с. 79–83
 Модификация полимерных материалов
 биметаллическими наночастицами
 Кунижев Б.И., см. Ахкубеков А.А.
 Кунижев Б.И., см. Гайтукиева З.Х.
 Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., № 4, с. 26–30
 Полонкоева М.М., Иналова З.И.
 Уравнения состояния полимерных материалов
 Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., № 5, с. 14–18
 Полонкоева М.М., Куготова А.М.
 Теория лазерной абляции
 Куготова А.М., см. Кунижев Б.И.
 Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Кяров А.А., Бамбетова К.В. № 4, с. 92–96
 Новые полиэфирфталимиды, на основе бис (*n*-аминофеноксид)
 ариленов и бис (эфирофталевых ангидридов)
 Кунижев Б.И., см. Гайтукиева З.Х.

Кучменов М.А., см. Гайтукиева З.Х.		
Кяров А.А., Мукожева Р.А., Хочуев И.Ю.,	№ 6,	с. 33–37
Машуков Н.И., Борукаев Т.А. Использование проекции изобарно-политермической диаграммы растворимости $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4$ (Na_2MOO_4) – H_2O для разработки технологии регенерации соды из автоклавных растворов		
Кяров А.А., см. Кумыков Р.М.		
Л		
Липин В.А., Пошвина Т.А., Федорова К.А., Фадин А.Ф. Физико-химические свойства полиамфолитов на основе полиакриловой кислоты и алифатических диаминов и их комплексов С Cu(II)	№ 6,	с. 38–43
Локьяева З.А., Захарова Д.В., Эксакусто П.О.,	№ 4,	с. 97–105
Сторожук И.П., Полежаев А.В. Новые полиуретановые блок-сополимеры с самовосстанавливающимися свойствами		
Лунева О.В., Быкова К., Кашурин А.И.,	№ 4,	с. 106–112
Морозкина С.Н., Успенская М.В. Создание и исследование свойств таксифолин-содержащих коллаген-акриловых гидрогелей		
М		
Магомедов Гас.М., Долбин И.В. Сравнительный скейлинговый анализ усиления полиуретана графеном и углеродными нанотрубками	№ 6,	с. 10–12
Магомедов Гус.М., Дубовицкая Л.Л.,	№ 1,	с. 24–27
Иванова Л.В., Долбин И.В. Зависимость уровня межфазной адгезии от степени анизотропии наноапполннителя		
Магомедов М.А., Долбин И.В.,	№ 1,	с. 28–32
Дубовицкая Л.Л., Крамаренко Г.В. Сравнительный анализ эффекта наноадгезии в полимерных нанокомпозитах		
Маламатов А.Х., см. Борукаев Т.А.		
Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., Джалилов А.Т., Бегиева М.Б. Полимеризация винильных мономеров в присутствии аминированных полимеров	№ 5,	с. 66–69
Малкандуев Ю.А., см. Джалилов А.Т.		
Мамхегова М.Р., см. Мурзаканова М.М.		
Мамхегов Р.М., см. Мурзаканова М.М.		
Марков А.В., см. Феклисов П.Д.		
Матвеев Д.Н., Бахтин Д.С., Василевский В.П. Свойства плоских асимметричных мембран из полисульфона, полученных фазоинверсионным способом с использованием различных осадителей	№ 6,	с. 44–49
Машуков Н.И. Механизмы формирования термопластичных кристаллизующихся нанокомпозитов с адаптивными антиокислительными свойствами	№ 2,	с. 49–53

Машуков Н.И. Некоторые парадоксы нанотехнологии в полимерном материаловедении	№ 3,	с. 84–88
Машуков Н.И. , см. Кяров А.А.		
Мдиванова И.Р. , см. Тлупов А.Ф.		
Микитаев М.А. , см. Джалилов А.Т.		
Мозгин С.А. , см. Игнатов А.В.		
Московский М.Н. , см. Подзорова М.В.		
Морозкина С.Н. , см. Батрева Т.Г.		
Морозкина С.Н. , см. Лунева О.В.		
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Мамхегова М.Р., Хаширова С.Ю. Полиэтилентерефталат, синтез, свойства, применение	№ 2,	с. 54–60
Мукожева Р.А. , см. Кяров А.А.		
Мусов И.В. , см. Слонов А.Л.		
Мусов И.В. , см. Тлупов А.Ф.		
Мусов Х.В. , см. Слонов А.Л.		
Мусов Х.В. , см. Тлупов А.Ф.		
Мустафаев Г.А. , см. Черкесова Н.В.		
Мустафаев Г.А. , см. Черкесова Н.В.		
Мустафаев Г.А. , см. Черкесова Н.В.		
Мустафаев Г.А. , см. Черкесова Н.В.		

Н

Наумова Ю.А. , см. Базелюк А.Д.		
Наумова Ю.А. , см. Волков А.О.		
Наумова Ю.А. , см. Феклисов П.Д.		
Неверовская А.Ю. , см. Французова Ю.В.		
Низин Д.Р. , см. Низина Т.А.		
Низина Т.А., Низин Д.Р., Селяев В.П., Канаева Н.С. Моделирование влияния длительности натурального экспонирования и интенсивности актинометрических параметров на изменение физико-механических показателей эпоксидных полимеров с учетом их влагосодержания	№ 5,	с. 19–26
Новиков М.Н. , см. Кириш И.А.		

О

Осмиев Р.М. , см. Албагачиев Ш.И.		
Обверткин И.В., Пасечник К.А., Воронина С.Ю. Исследование объемной химической усадки модифицированных эпоксидных смол	№ 4,	с. 113–117
Органокова А.А. , см. Бегиева М.Б.		
Ошхунов М.М., Есанкулова М.Х. О моделировании температурных режимов в трубопроводах с использованием греющихся кабельных сетей	№ 6,	с. 13–16

П

Парчиева М.М. , см. Ялхороева М.А.		
Пасечник К.А. , см. Обверткин И.В.		
Пашина Л.А. , см. Баранова Н.В.		
Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Московский М.Н. Фотодеградация композиционных материалов полилактид – натуральный каучук	№ 4,	с. 118–123
Полежаев А.В. , см. Локьяева З.А.		

Полонкочева М.М., см. Кунижев Б.И.		
Полонкочева М.М., см. Кунижев Б.И.		
Попов А.А., см. Варьян И.А.		
Пошвина Т.А., см. Липин В.А.		
Пузатова А.В., см. Сокольников С.Р.		
Пшуков А.М.	№ 2,	с. 23–31
О возможности применения низкофонового германиевого полупроводникового гамма-детектора для подбора низкофоновых конструкционных материалов, применяемых в современных больших подземных детекторах нейтрино		
Пшуков А.М.	№ 4,	с. 31–38
Низкофоновый сцинтилляционный гамма-спектрометр на основе щелочно-галлоидных кристаллов NaI (Tl)		
Пшуков А.М., см. Вересникова А.В.		
Пшуков А.М., см. Вересникова А.В.		
Пшуков А.М., см. Исупова З.Ю.		
Пшуков А.М., см. Эльчепарова С.А.		

Р

Ржевская Е.В., см. Афаунов Ш.А.		
Рожнова К.Р., Апрятина К.В., Смирнова Л.А.	№ 6,	с. 50–56
Синтез хитозан-стабилизированных наночастиц меди и свойства их композитов		
Румянцев Н.В., см. Кирш И.А.		
Рябов С.А., см. Власов Р.Р.		

С

Савинцев А.П., см. Алчагиров Б.Б.		
Савинцев А.П., см. Дышеков А.А.		
Савинцев А.П., см. Дышеков А.А.		
Савинцев А.П., см. Гайтукиева З.Х.		
Саламов А.Х., см. Борукаев Т.А.		
Саламов А.Х., см. Цурова А.Т.		
Саломатина Е.В., Смирнова Л.А.	№ 4,	с. 124–129
Наносистема TiO ₂ /Au, иммобилизованная в матрицу хитозана, и ее фотокаталитические свойства		
Сапаев Х.Х., см. Висханов С.С.		
Сахапова Т.С., Игнатов А.В.	№ 3,	с. 89–95
Создание средств производства для изготовления сложнопрофильных полимерных емкостей		
Сахапова Т.С., см. Игнатов А.В.		
Селяев В.П., см. Низина Т.А.		
Слизнева Т.Е., см. Акулова М.В.		
Слонов А.Л., Мусов И.В., Жанситов А.А., Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Хаширова С.С.	№ 2,	с. 61–66
Исследование влияния олигомерных добавок на свойства угленаполненного полифенилсульфида		
Слонов А.Л., см. Висханов С.С.		
Слонов А.Л., см. Шахмурзова К.Т.		
Смирнова Д.А., Апрятина К.В., Гришин И.Д., Смирнова Л.А.	№ 6,	с. 57–61
Модификация хитозана привитой сополимеризацией с акрилонитрилом		
Смирнова Л.А., см. Саломатина Е.В.		

Смирнова Л.А., см. Смирнова Д.А.		
Смирнова Л.А., см. Рожнова К.Р.		
Снетков П.П., см. Батрева Т.Г.		
Соколик В.Н., см. Базелюк А.Д.		
Соколова А.Г., см. Акулова М.В.		
Соколова Ю.А., см. Акулова М.В.		
Сокольникова С.Р., Пузатова А.В.	№ 6,	с. 62–68
Разработка композита бетон-полимерные отходы-TiO ₂		
Соловьев А.А.	№ 5,	с. 70–74
Исследование тепловых потоков в закрытой камере FDM 3D-принтера с кинематикой DELTA BOT		
Сторожук И.П., см. Локьяева З.А.		
Сулейманова М.Д., Шарафутдинов Р.Ф.	№ 2,	с. 32–38
О моделировании термогидродинамических процессов в неоднородных нефтегазовых пластах		

Т

Татрокова А.А., см. Эльчепарова С.А.		
Татрокова А.А., см. Эльчепарова С.А.		
Татрокова И.А., см. Эльчепарова С.А.		
Татрокова И.А., см. Эльчепарова С.А.		
Тверитникова И.С., см. Кирш И.А.		
Тегаев Р.И., см. Виндижева А.С.		
Темирханов Б.А., см. Албагачиев Ш.И.		
Тертышная Ю.В., см. Подзорова М.В.		
Тимошина Ю.А.	№ 5,	с. 75–78
Применение плазменной модификации для повышения свободной поверхностной энергии и адгезионных свойств полимерных материалов		
Тлупов А.Ф., Мдиванова И.Р., Мусов Х.В., Мусов И.В., Хаширов А.А.	№ 1,	с. 49–52
Исследование физико-механических свойств композицион- ных материалов на основе полипропилена, суперконцентра- тов слоистосиликатных наночастиц и углеродных нанотру- бок в циклическом бутилентерефталате		
Тлупов А.Ф., см. Слонов А.Л.		
Торшхоева З.С., см. Кунижев Б.И.		
Торшхоева З.С., см. Кунижев Б.И.		
Точиев Д.С., см. Албагачиев Ш.И.		

У

Узденов Э.М., см. Ахкубеков А.А.
Успенская М.В., см. Батрева Т.Г.
Успенская М.В., см. Лунева О.В.

Ф

Фадин А.Ф., см. Липин В.А.		
Фазылова Д.И., Вафина А.Р.	№ 3,	с. 96–98
Полимерные композиции медицинского назначения		
Федорова К.А., см. Липин В.А.		

Федосеев В.Б. Оценка фрактальной размерности пористой структуры при перколяции слоя конечной толщины	№ 5,	с. 79–83
Федосеев В.Б., Федосеева Е.Н. Динамика контракции микронных капель растворов молочной кислоты при поликонденсации	№ 3,	с. 99–104
Федосеева Е.Н., см. Федосеев В.Б. Феклисов П.Д., Шуваева А.В., Крупкин Е.А., Наумова Ю.А., Марков А.В. Анализ макрокинетики вспенивания эластомерных материалов	№ 5,	с. 84–89
Французова Ю.В., Возняковский А.П., Неверовская А.Ю., Котелкова Е.О., Большунова Е.А. Влияние 2D-наноуглеродов на теплостойкость силиконовых резин	№ 5,	с. 90–93

X

Хамчиев Б.А., см. Албагачиев Ш.И. Хараев А.М., см. Бегиева М.Б. Хараев А.М., см. Ялхороева М.А. Хараева З.Ф., Хаширова С.Ю., Виндижева А.С., Гринева Л.Г. Перспективы применения полимеров и полимерных композиционных материалов в реконструктивной хирургии	№ 3,	с. 105–111
Хасбулатова З.С., Асуева Л.А. Способы синтеза полиэфиров и их свойства	№ 5,	с. 94–97
Хаширов А.А. см. Афаунов Ш.А. Хаширов А.А., см. Тлупов А.Ф. Хаширов А.А., см. Эльчепарова С.А. Хаширова С.С., см. Слонов А.Л. Хаширова С.С., см. Эльчепарова С.А. Хаширова С.С., см. Эльчепарова С.А. Хаширова С.Ю. Становление и развитие органической химии в Кабардино-Балкарском государственном университете	№ 4,	с. 5–12
Хаширова С.Ю., Долбин И.В. Наш учитель (Памяти А.К. Микитаева)	№ 4,	с. 18–19
Хаширова С.Ю., см. Вересникова А.В. Хаширова С.Ю., см. Вересникова А.В. Хаширова С.Ю., см. Виндижева А.С. Хаширова С.Ю., см. Исупова З.Ю. Хаширова С.Ю., см. Мурзаканова М.М. Хаширова С.Ю., см. Хараева З.Ф. Хаширова С.Ю., см. Цурова А.Т. Хаширова С.Ю., см. Шахмурзова К.Т. Хоконов М.Х., см. Ахкубеков А.А. Хочуев И.Ю., см. Кяров А.А. Хошимов С.Н., см. Гематдинова В.М.		

Ц

Цурова А.Т., Шокумова М.У., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Определение влияния молекулярной массы полимера на вязкость его раствора	№ 6,	с. 69–71
---	------	----------

Ч

- Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.** № 3, с. 29–33
Межсоединения с пониженной интенсивностью
к электромиграции для многокристалльных интегральных структур
- Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г.** № 4, с. 39–43
Исследование влияния температуры отжига пленок силицидов
тугоплавких металлов на атомное отношение Si/металл

Ш

- Шабаетов А.С., см. Виндижева А.С.**
- Шабаетов А.Х., см. Борукаев Т.А.**
- Шарафутдинов Р.Ф., см. Сулейманова М.Д.**
- Шафенков М.Ю., см. Висханов С.С.**
- Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Калмыкова Г.З.,** № 2, с. 67–74
Слонов А.Л., Беев А.А., Хаширова С.Ю.
Модификация поверхности стекловолокна
высокотемпературными аппретирующими веществами
- Шевченко В.Г., Красильников В.Н.,** № 5, с. 98–101
Еселевич Д.А., Конюкова А.В.
Роль неорганических полимеров оксидов ванадия
в процессе получения композиционных материалов
на основе алюминия
- Шокумова М.У., см. Цурова А.Т.**
- Шуваева А.В., см. Феклисов П.Д.**

Э

- Эксакусто П.О., см. Локьяева З.А.**
- Эльчепарова С.А., Хаширова С.С.,** № 2, с. 75–79
Квашин Вад.А., Татрокова И.А., Татрокова А.А.
Комплексы европия с нолицином в мицеллярной среде
- Эльчепарова С.А., Квашин Вад.А.,** № 2, с. 80–87
Хаширов А.А., Татрокова И.А., Татрокова А.А.
Люминисцентные свойства ионов комплекса
лантанид-фторхинолон
- Эльчепарова С.А., Исупова З.Ю.,** № 3, с. 112–115
Пшуков А.М., Хаширова С.С.
Исследование комплексообразования ионов самария
с полиметакрилатом гуанидина
- Эльчепарова С.А., см. Вересникова А.В.**
- Эльчепарова С.А., см. Вересникова А.В.**
- Эльчепарова С.А., см. Исупова З.Ю.**

Я

- Ялхороева М.А., Парчиева М.М., Бажева Р.Ч.,** № 6, с. 72–76
Хараев А.М. Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л.
Галогенсодержащие сополиэфирсульфонсульфиды

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XII, № 6, 2022

Редактор *Л.М. Хакулова*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 22.12.2022. Формат 60х84 ¹/₈.
10,69 усл.п.л. 11,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 26.12.2022.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 495

Адрес типографии: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173,
Кабардино-Балкарский государственный университет.
Производственно-техническое управление. Полиграфический участок