

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ XIV, № 1, 2024

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., Дышеков А.А., Киреев В.В.,
Койфман О.И., Кушхов Х.Б., Ломоносов И.В., Ляхов Н.З., Мазуров В.Д., Махнев А.А.,
Музафаров А.М., 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, 2024

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2024

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., Dyshekov A.A., Kireev V.V.,
Койфман О.И., Kushkhov Kh.B., Lomonosov I.V., Lyakhov N.Z., Mazurov V.D., Makhnev A.A.,
Muzafarov A.M., 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, 2024

© Kabardino-Balkarian State University, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФИЗИКА

Гурьева С.А., Марихин В.А., Власова Е.Н. Особенности полиморфизма n-алканов при температурных фазовых переходах	5
Долбин И.В., Давыдова В.В., Кудрова Е.Г., Солодовник С.Г. Определение плотности углеродных нанотрубок	11
Магомедов Гус.М., Долбин И.В., Кудров Ю.В., Кочеткова Я.А. Структурная интерпретация степени агрегации нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/графен.....	15
Павлов А.А., Борисова М.Э., Камалов А.М., Кызыюров С.А., Диденко А.Л. Абсорбционные и низкочастотные характеристики полиимидов с разной жесткостью молекул.....	20
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Влияние концентрации фосфора и давления пара газовой среды на степень оплавления фосфоросиликатного стекла.....	26
Шабарин А.А., Кузьмин А.М. Построение математической модели плоскощелевой экструзионной головки типа «рыбий хвост»	30

ХИМИЯ

Абушахманова З.Р., Масталыгина Е.Е., Пантюхов П.В., Попов А.А. Деформационно-прочностные свойства при растяжении смесей поли(ε-капролактона) и поли(этилена) в широком диапазоне составов.....	37
Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т. Использование агроотхода – скорлупы арахиса в качестве наполнителя в полимерных композитах на основе полиэтилена низкой плотности ...	41
Зимнуров А.Р., Гришин Р.А., Козлова О.В., Санжеева Е.Б. Полимерное покрытие для камуфляжа с эффектом ИК-ремиссии.....	46
Кокоева А.А., Гавашели Г.Ш., Фиапшева С.А., Вариева Д.М., Мазлоева Ф.М. Исследование зависимости выхода облепихового масла от способов получения	50
Малахова Ю.Н., Бартенева В.М., Ступников А.А., Ягудаева Е.Ю., Зубов В.П. Структурообразование электропроводящих полианилина и тетраанилина в мономолекулярных слоях на поверхности жидкости.....	53
Маряшевская А.В., Анохин Д.В., Баринов Н.А., Клинов Д.В., Иванов Д.А. Исследование процессов самоорганизации в супрамолекулярных комплексах полиоснований и низкомолекулярных клиновидных амфифилов.....	58
Мельниченко В.Э., Будаев А.В., Коротковский В.И., Кудрявцева Т.Н., Емельянов Н.А., Ступакова Д.А. Синтез полианилина, допированного терефталевой кислотой, и создание полностью органического мемристора на его основе.....	63
Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. Исследование процесса деструкции в воде композиционных материалов на основе полилактида и натурального каучука.....	68
Радайкина Е.А., Кузьмин А.М., Конаков А.В. Влияние лужки подсолнечника на свойства пленок поливинилового спирта.....	73
Сербин А.В., Егоров Ю.А., Алиханова О.Л. Полиэлектролитные системы комбинированного противодействия вирусам – био-нано-композитным генетическим паразитам	77
Черезова Е.Н., Накып А.М., Карасева Ю.С. Порошковые карбоксилированные лигноцеллюлозы в качестве наполнителей набухающих резин.....	84
Чуприкова А.А., Завражин Д.О., Баронин Г.С. Разработка технологического регламента получения изделий из фторопластов объемным пластическим деформированием и оценка их технических характеристик.....	90
Шабаев А.С., Гедуев А.А., Слонов А.Л., Мусов И.В., Савин А.В., Молоканов Г.О., Хаширова С.Ю. Влияния наполнителей различной природы и формы на процесс термической деструкции композитных материалов на основе полиэфиркетонов.....	96
Шамарина М.А., Квашин В.А., Жаникаева З.А. Исследование химического состава аллювиальных отложений на пойменном участке реки малка в нижнем течении.....	101

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Тхабисимова М.М., Бечелова А.Р., Исакова М.М., Медалиева Р.Х., Тхабисимова И.К. Решение нелинейных задач для некоторых процессов переноса	106
Абрегов М.Х., Нахушева Ф.М., Бицуев А.Б. Краевая задача для уравнения теплопроводности с нелинейной нагрузкой	108
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	110

CONTENTS

PHYSICS

Gureva S.A., Marikhin V.A., Vlasova E.N. Features of n-alkane polymorphism during temperature phase transitions	5
Dolbin I.V., Davydova V.V., Kudrova E.G., Solodovnik S.G. The definition of carbon nanotubes density	11
Magomedov Gus.M., Dolbin I.V., Kudrov Yu.V., Kochetkova Ya.A. The structural interpretation of aggregation degree of nanofiller for nanocomposites polymer/graphene	15
Pavlov A.A., Borisova M.E., ¹Kamalov A.M., Kyzuyurov S.A., Didenko A.L. Absorption and low-frequency properties of polyimides with different molecular rigidity	20
Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G. The effect of phosphorus concentration and gas medium vapor pressure on the melting degree of phosphorosilicate glass	26
Shabarin A.A., Kuzmin A.M. Construction of a mathematical model of a flat-slot extrusion head of the «fishtail» type.....	30

CHEMISTRY

Abushakhmanova Z.R., Mastalygina E.E., Pantyukhov P.V., Popov A.A. Tensile strength properties of poly(ϵ -caprolactone) and poly(ethylene) blends in a wide composition range.....	37
Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T. Use of agro waste – peanut shell as filler in polymer composites based on low density polyethylene	41
Zimnurov A.R., Grishin R.A., Kozlova O.V., Sanzheeva E.B. Polymer coating for camouflage with the effect of IR-emission.....	46
Kokoeva A.A., Gavasheli G.S., Fiapsheva S.A., Varieva D.M., Mazloeva F.M. Investigation of the dependence of the yield of sea buckthorn oil on the methods of production.....	50
Malakhova Yu.N., Barteneva V.M., Stupnikov A.A., Yagudaeva E.Yu., Zubov V.P. Structure formation of electrically conductive polyaniline and tetraaniline in monomolecular layers on a liquid surface.....	53
Maryasevskaya A.V., Anokhin D.V., Barinov N.A., Klinov D.V., Ivanov D.A. Self-assembly of supramolecular complexes of polybases and low-molecular-weight wedge-shaped amphiphiles	58
Melnichenko V.E., Kudryavtseva T.N., Budaev A.V., Korotkovskii V.I., Emelianov N.A., Stupakova D.A. Synthesis of polyaniline doped with terohatlic acid and the creation of a fully organic memristor on its basis.....	63
Podzorova M.V., Tertysnaya Yu.V. Investigation of polylactide/natural rubber composites degradation in water.....	68
Radaikina E.A., Kuzmin A.M., Konakov A.V. Influence of sunflower hush on the properties of polyvinyl alcohol films.....	73
Serbin A.V., Egorov Yu.A., Alikhanova O.L. Polyelectrolyte systems for combined counteraction to viruses – the bio-nano-composite genetic parasites.....	77
Cherezova E.N., Nakyp A.M., Karaseva Yu.S. Powder carboxylated lignocelluloses as fillers for swelling rubbers.....	84
Chuprikova A.A., Zavrazhin D.O., Baronin G.S. Development of technological regulations for obtaining products from fluoroplasts by volume plastic deformation and evaluation of their technical characteristics.....	90
Shabaev A.S., Geduev A.A., Slonov A.L., Musov I.V., Savin A.V., Molokanov G.O., Khashirova S.Yu. Influence of fillers of different nature and form on the process of thermal destruction of composite materials based on polyetherketones.....	96
Shamarina M.A., Kvashin V.A., Zhanikaeva Z.A. Investigation of the chemical composition of alluvial sediments on the floodland section of the malka river in the lower route.....	101

BRIEF MESSAGES

Thabisimova M.M., Bechelova A.R., Isakova M.M., Medalieva R.Kh., Thabisimova I.K. Solution of nonlinear problems for some transfer processes	106
Abregov M.Kh., Nakhusheva F.M., Bitsuev A.B. Boundary value problem for the equation in heat conduction with nonlinear load	108
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	110

ФИЗИКА

УДК 538.913

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМОРФИЗМА n-АЛКАНОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

¹Гурьева С.А.*, ¹Марихин В.А., ²Власова Е.Н.

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

*swet.gurjewa@gmail.com

Методом ИК Фурье – спектроскопии исследованы различия кинетики полиморфного превращения кристаллографических фаз n-алканов разной чётности: трикозана C₂₃H₄₈ и тетракозана C₂₄H₅₀. Установлено, что структурный фазовый переход I рода происходит с изменением типа симметрии исходных орторомбических или триклинных суб-ячеек на гексагональные посредством формирования ряда промежуточных ротационных фаз (R_β, R_{II}, R_V) в зависимости от симметрии молекул (цис- или транс-).

Ключевые слова: n-алкан, ламель, фазовый переход, ротационная фаза, ИК-спектроскопия.

FEATURES OF n-ALKANE POLYMORPHISM DURING TEMPERATURE PHASE TRANSITIONS

¹Gureva S.A., ¹Marikhin V.A., ²Vlasova E.N.

¹A.F. Ioffe Physico-Technical Institute RAS

²Institute of Macromolecular Compounds

Differences in the kinetics of polymorphic transformation of crystallographic phases of different parity n-alkanes: tricosane C₂₃H₄₈ and tetracosane C₂₄H₅₀ were studied by FTIR spectroscopy. It has been established that a first-order structural phase transition occurs with a change in the symmetry type of the initial orthorhombic or triclinic sub-cells to hexagonal ones through the formation of a number of intermediate rotator phases (R_β, R_{II}, R_V) depending on the symmetry of the molecules.

Keywords: n-alkane, lamella, phase transition, rotator phase, IR-spectroscopy.

Нормальные алканы (с общей формулой CH₃(CH₂)_{n-2}CH₃) являются представителями семейства длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) с наиболее простой химической структурой. В настоящее время удаётся промышленно синтезировать n-алканы с n от 10 до 60 с необычайно высокой степенью чистоты и монодисперсностью > 97 %, что свидетельствует о сохранении в молекулах образца определённого количества атомов углерода с точностью до одной C–C связи. Кроме того, отсутствие структурных и конформационных дефектов позволяет рассматривать n-алканы в качестве удобных моделей для описания фазовых переходов (ФП) и установления закономерностей «структура-свойства» на количественном уровне.

Известно [1], что переход из твёрдого состояния в жидкое в ДМК происходит в 2 основных этапа: сначала «разрыхляется» кристаллическая решётка, т. е. увеличиваются расстояния между молекулами в одной ламели и между соседними ламелями в стопках, но сохраняется кристаллографическая упорядоченность в укладке молекул (ФП-1); затем кристаллическая решётка полностью разрушается, т. е. происходит плавление кристалла (ФП-2).

Выявление особенностей полиморфного перестроения кристаллической структуры ДМК *n*-алканов при температурных ФП вызывает потребность в тщательных фундаментальных исследованиях вследствие недостатка данных. Для установления поэтапного механизма структурных превращений проводятся исследования кинетики развития твердофазного перехода I рода (ФП-1) [2–4]. В настоящей работе повышенное внимание уделяется сравнению кинетики протекания ФП-1 в *n*-алканах разной симметрии.

Монодисперсные *n*-алканы кристаллизуются из растворов или расплавов в виде стопок наноламелей, толщина которых сопоставима с длиной молекулы. При этом цепи с чётным числом метиленовых групп $6 \leq n \leq 26$ образуют в сердцевинах ламелей триклинные суб-ячейки, а с $28 \leq n \leq 36$ – моноклинные основные ячейки с орторомбическими суб-ячейками, тогда как с нечётным $9 \leq n \leq 45, 61, 65, 69$ и чётным $n \geq 38$ – чисто орторомбические структуры [5, 6]. Чётно-нечётные различия связаны с типом симметрии молекул (транс или цис), что существенно проявляется в упаковке концевых CH_3 групп и приводит к появлению наклонных фаз, которые более энергетически выгодны именно для чётных цепей. Наряду с этим у *n*-алканов около точки плавления проявляются либо истинная гексагональная фаза, что было замечено уже в ранних работах [7], либо её искажённые модификации. Важной особенностью гексагональной фазы является заторможенное вращение молекул вокруг своих осей.

Особый интерес представляет изучение природы происхождения структурного перехода I рода (ФП-1) в кристаллах *n*-алканов, обусловленного изменением типа кристаллографической симметрии решётки. Как отмечалось ранее, в большинстве случаев исходные суб-ячейки при нагревании переходят в гексагональные [2]. Важной задачей для нас является изучение зависимости развития ФП от исходной структуры кристалла.

В ранних работах [7] по структурному полиморфизму *n*-алканов было введено понятие ротационных фаз (rotator phases, *R*), т. е. промежуточных состояний между кристаллом и изотропной жидкостью, связанных с вращением молекул вокруг их главной оси. В дальнейших исследованиях [8] было установлено существование пяти возможных ротационных *R* фаз в процессе охлаждения *n*-алканов из состояния жидкости до полностью закристаллизованного состояния. Это более тонкие этапы реструктуризации *n*-алканов, возникающие при протекании ФП-1. Показано [8], что комбинация из пяти фаз должна реализовываться в следующем порядке при увеличении температуры: $R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow R_{III} \rightarrow R_{IV}$. Однако не известно ни одного *n*-алкана, в котором наблюдалась бы подобная полная последовательность фаз.

Особенности *R* фаз можно определить следующим образом. В структуре R_I молекулы вертикальны, а решётка является искажённой гексагональной (или гранецентрированной орторомбической) при двухслойной последовательности укладки ламелей АВВВ. Фаза R_{II} характеризуется также вертикально расположенными молекулами в ламелях с трёхслойной укладкой АВС и истинной гексагональной (ромбоэдрической) симметрией упаковки молекул. Фазы R_{II} и R_{IV} имеют триклинную и моноклинную структуры, соответственно, при почти гексагональной упаковке молекул в ламелях, уложенных одна на другую (ААА). Фаза R_V обладает такими же искажениями, что и R_I , но ламели располагаются, как в моноклинной структуре с укладкой АВВВ.

Общими фазами для *n*-алканов с длинами цепей $n < 27$ атомов углерода являются: кристалл $\rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow$ жидкость. В цепях с $n \geq 27$ осуществляются переходы между фазами: кристалл $\rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow$ жидкость. В алканах с $n = 23–27$ выделяют дополнительно фазу R_V , которая появляется сразу после перехода из кристаллического состояния. *n*-алканы с длиной цепи $n \geq 31$ образуют только фазу R_{II} . Возникновение той или иной ротационной *R* фазы определяется энергетической выгодой перестроения исходной кристаллографической ячейки *n*-алкана в новую, являющуюся следующим этапом на пути к расплаву.

Таким образом, при нагревании *n*-алканов должны происходить переходы между промежуточными фазами с сохранением пространственно-периодической ламеллярной структуры. Потенциальные барьеры вращения молекул в таких фазах оказываются малыми по сравнению с энергией решётки, поэтому даже при небольшом повышении температуры достигается состояние, в котором молекулы, хорошо упорядоченные в трансляционном направлении, становятся неупорядоченными по азимутальной ориентации из-за вращения. Это приводит к более дефектному упорядочению в *R* фазах и возможности появления конформационных гош-дефектов. Нужно отметить, что в *R* фазах вращение заторможено и ограничено дискретными поворотами вокруг оси цепи. Так, в фазе R_I возможны четыре ориентации молекул (точечная группа D_{2h}) [9], а в наиболее неупорядоченной фазе R_{II} – шесть (D_{3d}) [10].

Наиболее удобными объектами исследования структурных превращений являются монодисперсные *n*-алканы: трикозан $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ (С23) и тетракозан $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ (С24) (Sigma-Aldrich), обладающие уникальным свойством, связанным со значительным разделением по температуре твердофазного ФП-1 и ФП-2 типа порядок-беспорядок (плавление/кристаллизация) [1], что позволяет исследовать структурные трансформации молекул в двух основных переходах независимо.

Высокой чувствительностью к малейшим структурным трансформациям при нагревании и изменению типа симметрии элементарных суб-ячеек в n-алканах обладает ИКС, поскольку частоты и интенсивности колебаний различных функциональных групп существенно зависят от окружения молекул.

Образцы микрометровой толщины готовились путём нанесения хлопьев n-алканов на пластины NaCl. Затем осуществлялось их плавление и последующее медленное охлаждение до получения равновесной кристаллической структуры. Запись спектров поглощения проводилась в области $\nu = 400\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ на ИК Фурье – спектрометре Bruker IFS-88 с разрешением 2 см^{-1} . Число сканов составляло 50.

Сканирование спектров поглощения проводилось в интервале от T_{room} до температуры плавления T_m образцов при ступенчатом повышении на $\Delta T = 2\text{--}3\text{ }^\circ\text{C}$. В области ФП-1 измерения проводились более детально с шагом $\Delta T = 0,1\text{--}0,3\text{ }^\circ\text{C}$. Кроме того, образцы на каждом шаге выдерживались при определённой температуре в течение 10 мин для достижения равновесного состояния. Если фиксировались значительные спектральные изменения, то при одной температуре в течение 10 мин записывалось несколько (3–10) спектров с целью изучения динамики во времени. Измерение температуры осуществлялось с точностью $\Delta T = \pm 0,05\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью дифференциальной ТХК. Разложение спектров из налагающихся полос и последующий анализ проводились в программе Fituk 1.3.1 с помощью функции Pearson VII.

Известно [11], что существует корреляция между положениями фундаментальных полос поглощения в областях маятниковых ($\nu \sim 720\text{ см}^{-1}$) и ножничных ($\nu \sim 1470\text{ см}^{-1}$) (деформационных) колебаний CH_2 групп и типом суб-ячейки, образованной из метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердечниках ламелей. Связь обусловлена преимущественно ван-дер-ваальсовым межмолекулярным взаимодействием. Следовательно, любые изменения укладки молекул в сердечниках ламелей приведут к сдвигам частот полос деформационных колебаний в ИК спектрах относительно их исходных значений. Таким образом, ИК спектроскопия оказывается весьма чувствительной при изучении кинетики трансформаций молекул при ФП-1.

На рис. 1 и 2 представлены серии ИК спектров в области деформационных колебаний, позволяющие на основе существенных температурных изменений выявить кинетику полиморфных превращений в n-алканах разной чётности.

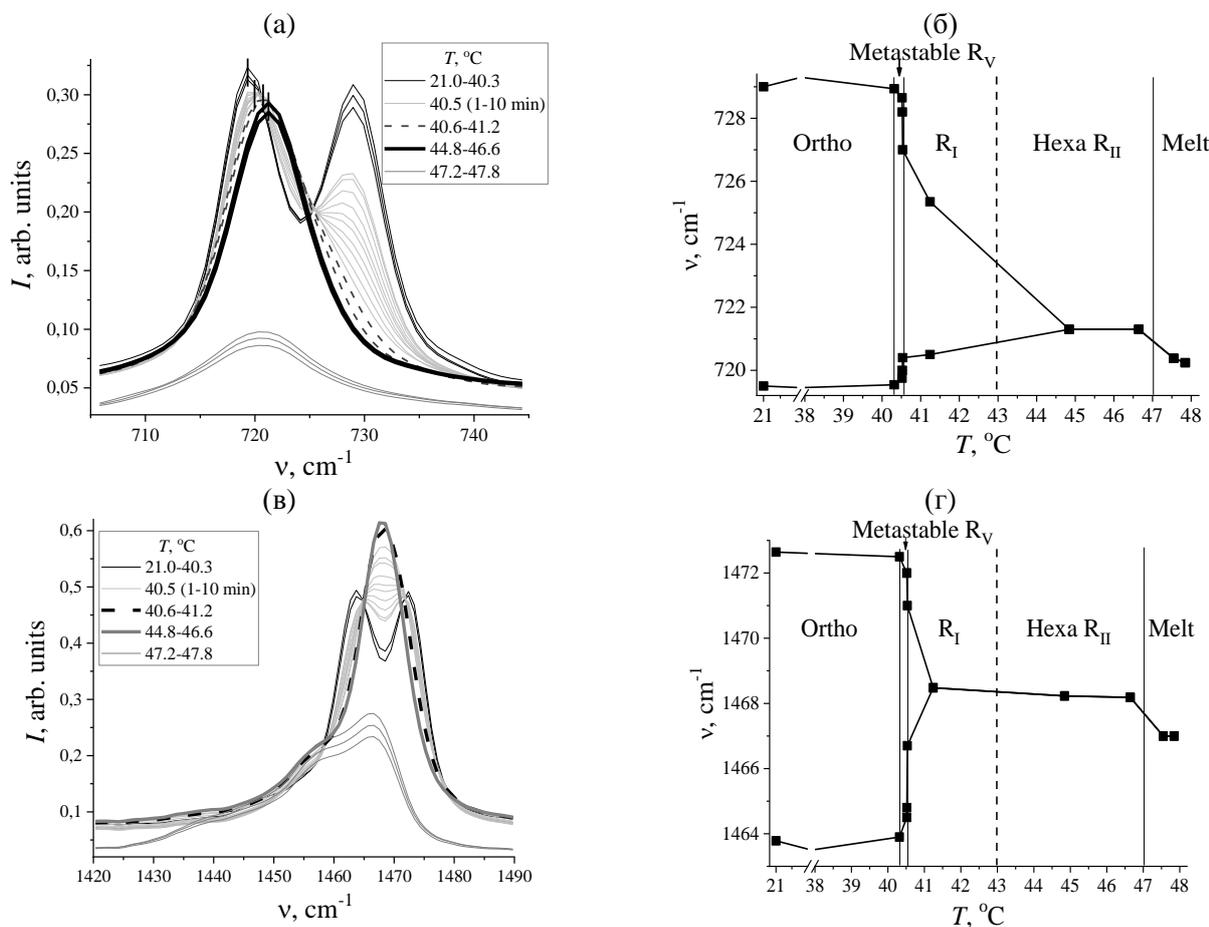


Рис. 1. Температурные изменения в области (а, б) маятниковых и (в, г) ножничных колебаний CH_2 групп трикозана $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$

При T_{room} в области деформационных колебаний ИК спектра C23 имеются интенсивные дублеты характеристических полос $\nu = 719,5/729,2$ и $1463,7/1472,6 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1), что свидетельствует об образовании суб-ячеек орторомбической симметрии, состоящих из двух эффективных молекул. Аналогичные полосы поглощения C24 $\nu = 717,0$ и $1471,4 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2) соответствуют суб-ячейкам триклинной симметрии (с одной молекулой на суб-ячейку). Появление мультиплетов в спектрах молекулярных кристаллов носит название Давыдовского расщепления [12]. Эффект связан с образованием молекулярных экситонов, если суб-ячейка содержит идентичные молекулы, ориентированные под углом $\sim 90^\circ$ друг к другу, при этом число соответствующих полос в спектре равно числу молекул в суб-ячейке.

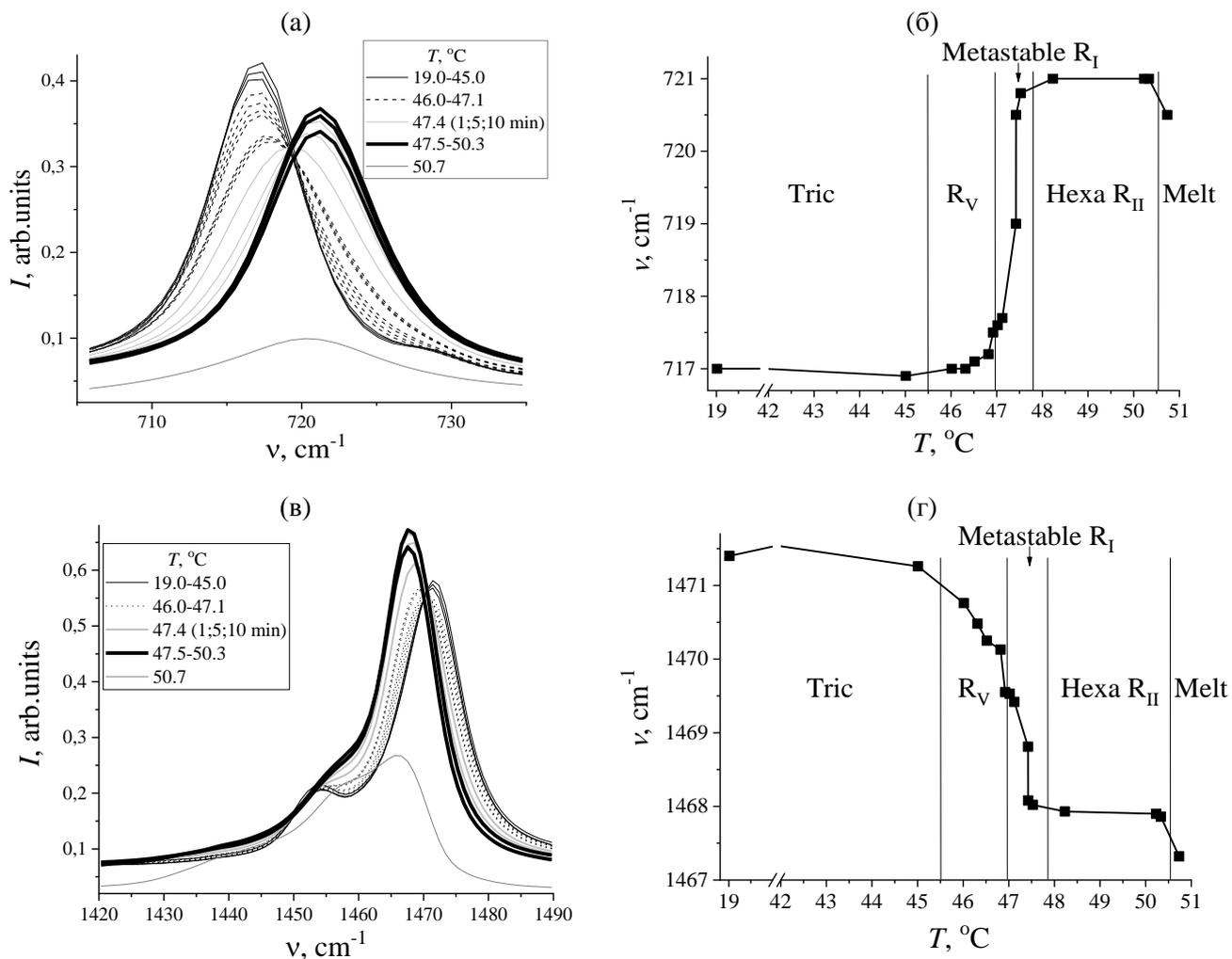


Рис. 2. Температурные изменения в области (а, б) маятниковых и (в, г) ножничных колебаний CH₂ групп тетракозана C₂₄H₅₀

Из рис. 1 следует, что при повышении температуры в орторомбических суб-ячейках C23 в интервале $\Delta T = 21,0\text{--}40,3 \text{ }^\circ\text{C}$ дублеты полос сохраняются при некотором уменьшении интенсивности. Оказалось, что в очень узком интервале $\Delta T = 40,3\text{--}40,6 \text{ }^\circ\text{C}$ происходят радикальные изменения наблюдаемых спектров: исходные полосы в дублетах смещаются так, что возникают одиночные асимметричные полосы $\nu = 720,4$ и $1466,7 \text{ см}^{-1}$ с выраженными перегибами при $\nu = 727,0$ и $1471,0 \text{ см}^{-1}$. При дальнейшем повышении температуры $\Delta T = 40,6\text{--}41,2 \text{ }^\circ\text{C}$ частоты полос продолжают смещаться, и остаются едва заметные плечи. Далее, в интервале $\Delta T = 44,8\text{--}46,6 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаются интенсивные симметричные полосы $\nu = 721,3$ и $1468,2 \text{ см}^{-1}$, характерные для гексагональных суб-ячеек (R_I) [13]. Наконец, в интервале $\Delta T = 47,2\text{--}47,8 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит плавление n-алкана, и полосы существенно расширяются и уменьшаются по интенсивности.

В этих исследованиях нам впервые удалось проследить за динамикой трансформаций при постоянной температуре $T = 40.5$ °С в течение 10 мин. Было получено 10 спектров с интервалом в 1 мин, показавших, что для дублетов характерно различное поведение: высокочастотная полоса в дублете маятниковых колебаний постепенно исчезает, оставляя плечо (рис. 1(а)), одновременно дублет ножничных колебаний сливается в одну асимметричную полосу (рис. 1(в)). Можно утверждать, что это проявление релаксации некоторой промежуточной фазы к более энергетически выгодной при данной T .

Для выявления специфики влияния симметрии молекул *n*-алканов (цис/транс) на кинетику температурных изменений деформационных колебаний проведены аналогичные исследования на примере С24 (рис. 2). Оказалось, что исходная триклинная суб-ячейка сохраняется при нагревании в интервале $\Delta T = 19,0\text{--}45,0$ °С. Далее, при $\Delta T = 46,0\text{--}47,1$ °С одиночные полосы начинают смещаться и уменьшаются по интенсивности, при этом появляются слабые плечи, возрастающие с температурой. Как и в случае С23, при $T = 47,4$ °С удалось выявить динамику изменения фазового состояния во времени, при котором наблюдаются большие смещения частот и постепенное уменьшение асимметрии полос с соответствующим увеличением их интенсивности. И, наконец, при $T = 47,5$ °С происходит переход к истинной гексагональной фазе R_I , сохраняющейся вплоть до $T = 50,3$ °С, с симметричными полосами $\nu = 721,0$ и $1468,0$ см⁻¹. Плавление С24 наблюдается при $T = 50,7$ °С, сопровождающееся существенным уширением полос и уменьшением их интенсивности.

При интерпретации полученных данных мы полагаем, что появление слабых плечей у полос деформационных колебаний *n*-алканов свидетельствует о возникновении специфических дублетов от орторомбических суб-ячеек в ротационных фазах R_I и R_V в температурных интервалах: R_I при $\Delta T = 40,6\text{--}41,2$ °С для С23 и R_V при $\Delta T = 46,0\text{--}47,1$ °С для С24 (рис. 1(б, г) и 2(б, г)). Результат того, что колебания расщепляются на две компоненты в R фазах, указывает на сохранение ближней корреляции во взаимных ориентациях молекул даже при отсутствии дальнего порядка. Можно утверждать, что фазы R_I и R_V состоят из локальных доменов с орторомбическими суб-ячейками. Поскольку вследствие теплового расширения кристаллов межмолекулярное взаимодействие уменьшается, а вращение цепей изменяет углы ориентации молекул в суб-ячейках, величина Давыдовского расщепления постепенно уменьшается до нуля, и все молекулы оказываются кристаллографически эквивалентными (фаза R_I). Кроме того, проведение эксперимента уникальным образом позволило впервые обнаружить возможность развития во времени метастабильных ротационных фаз: R_V при $\Delta T = 40,3\text{--}40,6$ °С для С23 и R_I при $\Delta T = 47,1\text{--}47,5$ °С для С24. Существование подобных фаз рассматривалось в [14].

Таким образом, впервые методом ИК Фурье – спектроскопии обнаружены различия кинетики полиморфного превращения исходной кристаллографической фазы в истинную гексагональную для *n*-алканов различной симметрии (эффект чётности) в узком интервале $\Delta T \leq 3$ °С.

Библиография

1. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Анализ процесса образования нанозародышей при структурном фазовом переходе в молекулярных кристаллах нормальных алканов // ФТТ. 2021. Т. 63, № 3. С. 406–412.
2. Марихин В.А., Дороватовский П.В., Зубавичус Я.В., Байдакова М.В., Иванькова Е.М., Мясникова Л.П. Исследование кинетики твердофазного перехода в тетракозане $C_{24}H_{50}$ методом высокоразрешающей синхротронной рентгеновской порошковой дифракции // ФТТ. 2019. Т. 61, № 6. С. 1190–1196.
3. Blázquez-Blázquez E., Barranco-García R., Cerrada M.L., Martínez J.C., Pérez E. Synchrotron and Raman study of the rotator phases and polymorphism in tricosane paraffin // Polymers. 2020. V. 12, N 6. P. 1341.
4. Cholakova D., Tsvetkova K., Tcholakova S., Denkov. Rheological properties of rotator and crystalline phases of alkanes // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2022. V. 634. P. 127926.
5. Broadhurst M.G. An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins // J. Res. Natl. Bur. Stand. 1962. V. 66A, N 3. P. 241–249.
6. Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Dirand M. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous *n*-alkane series (C_{18} to C_{38} and C_{41} , C_{44} , C_{46} , C_{50} , C_{54} , and C_{60}) // J. Chem. Eng. Data. 2003. V. 48, N 3. P. 497–513.
7. Müller A. An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points // Proc. Royal Soc. A. 1932. V. 138, N 836. P. 514–530.

8. Sirota E.B., King H.E., Singer D.M., Shao H.H. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study // J. Chem. Phys. 1993. V. 98, N 7. P. 5809–5824.
9. Ungar G., Masic N. Order in the rotator phase of n-alkanes // J. Chem. Phys. 1985. V. 89, N 6. P. 1036–1042.
10. Cho Y., Kobayashi M., Tadokoro H. Raman band profiles and mobility of polymethylene chains // J. Chem. Phys. 1986. V. 84, N 8. P. 4636–4642.
11. Snyder R.G. Vibrational spectra of crystalline n-paraffins: Part II. Intermolecular effects // J. Mol. Spectroscopy. 1961. V. 7, N 1-6. P. 116–144.
12. Давыдов А.С. Теория молекулярных экситонов // УФН. 1964. Т. 82. С. 393–448.
13. Casal H.L., Mantsch H.H., Cameron D.G. Interchain vibrational coupling in phase II (hexagonal) n-alkanes // J. Chem. Phys. 1982. V. 77, N 6. P. 2825–2830.
14. Sirota E.B., Herhold A.B. Transient phase-induced nucleation // Science. 1999. V. 283, N 5401. P. 529–532.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

¹Долбин И.В.*, ²Давыдова В.В., ²Кудрова Е.Г., ²Солодовник С.Г.

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

²*Российский государственный университет туризма и сервиса*

*i_dolbin@mail.ru

Выполнено сравнение двух разных методов определения плотности углеродных нанотрубок, которое показало существенное различие величин плотности (трехкратное). Такое различие обусловлено отсутствием учета реальной (фрактальной) структуры поверхности этого нанонаполнителя согласно общепринятой методике, что дает завышенные значения плотности и влияет на объемное содержание нанонаполнителя. Такое большое различие определяет погрешность при аналитической оценке свойств полимерных нанокомпозитов.

Ключевые слова: нанокомпозит, углеродные нанотрубки, плотность, прогнозирование, свойства.

THE DEFINITION OF CARBON NANOTUBES DENSITY

¹Dolbin I.V., ²Davydova V.V., ²Kudrova E.G., ²Solodovnik S.G.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Russian State University of Tourism and Service*

The comparison of two different methods of definition carbon nanotubes density was performed, which shows essential difference density values (a three times). Such distinction is due to absence of consideration of real (fractal) structure of this nanofiller surface structure according to the generally accepted methodics, that gives overstated density magnitudes and influences on nanofiller volume content. Such large distinction defines error at analytical estimation of polymer nanocomposites properties.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, density, prediction, properties.

Введение

Определение плотности нанонаполнителя является одним из основополагающих понятий в теории нанокомпозитов, поскольку оцениваемое с помощью этого параметра объемное содержание нанонаполнителя входит практически во все соотношения для определения структуры и свойств этих наноматериалов [1]. Однако, по крайней мере, для углеродных нанотрубок величина их плотности принимается достаточно произвольно в интервале 1150–2150 кг/м³ [2]. При этом предполагается, что однослойные углеродные нанотрубки, имеющие малый диаметр, имеют плотность, близкую к нижнему пределу, а многослойные нанотрубки с относительно большим диаметром – к верхнему. Очевидно, что такое произвольное определение плотности углеродных нанотрубок будет оказывать существенное влияние на аналитическую оценку свойств полимерных нанокомпозитов, наполненных этим нанонаполнителем. Поэтому целью настоящей работы является сравнение разных методов оценки плотности углеродных нанотрубок и описание их влияния на прогнозирование свойств нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки.

Методическая часть

Авторы [3] обнаружили линейную зависимость толщины стенки углеродной нанотрубки (УНТ) от ее внешнего диаметра $D_{\text{УНТ}}$. На основании этой зависимости они рассчитали плотность УНТ $\rho_{\text{УНТ}}$, моделируя углеродную нанотрубку полым цилиндром с гладкими внутренней и наружной поверхностями, и обнаружили повышение $\rho_{\text{УНТ}}$ от 1300 до 2150 кг/м³ по мере увеличения $D_{\text{УНТ}}$ в интервале 10–60 нм. В работе [1] было предложено следующее эмпирическое уравнение для оценки плотности наночастиц вообще и УНТ, в частности:

$$\rho_{\text{УНТ}} = 188(D_{\text{УНТ}} - d_{\text{УНТ}})^{1/3}, \quad \text{кг/м}^3, \quad (1)$$

где $d_{\text{УНТ}}$ – внутренний диаметр углеродной нанотрубки, а $D_{\text{УНТ}}$ и $d_{\text{УНТ}}$ даются в нанометрах.

Предложенные в работах [1] и [3] методики оценки величины $\rho_{\text{УНТ}}$ дают сильно различающиеся количественно (более чем в три раза), но сходные качественно зависимости $\rho_{\text{УНТ}}$ от диаметра УНТ $D_{\text{УНТ}}$. Так, оценки согласно уравнению (1) показали вариацию $\rho_{\text{УНТ}}$ в интервале 343–674 кг/м³ для $D_{\text{УНТ}}=10\text{--}60$ нм. Из приведенных значений $\rho_{\text{УНТ}}$ нетрудно видеть, что оба метода оценки этого параметра предполагают его увеличение в 1,7–1,8 раза в интервале $D_{\text{УНТ}}=10\text{--}60$ нм. Поэтому на рис. 1 приведены зависимости относительной плотности УНТ $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{отн}}$ как функции $D_{\text{УНТ}}$ для обоих методов расчета $\rho_{\text{УНТ}}$, где $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{отн}}$ определена как отношение $\rho_{\text{УНТ}}/\rho_{\text{УНТ}}^{\text{max}}$. Величина максимальной плотности углеродных нанотрубок $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{max}}$ при расчете согласно уравнению (1) принята равной значению $\rho_{\text{УНТ}}$ при $D_{\text{УНТ}}=70$ нм, а при расчете согласно методике [3] – равной плотности исходного плотноупакованного материала (графита), для которого $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{max}}=2250$ кг/м³ [3, 4]. Как следует из данных рис. 1, наблюдается симбатное изменение обеих зависимостей, а среднее расхождение результатов расчета обоими методами составляет ~ 10 %.

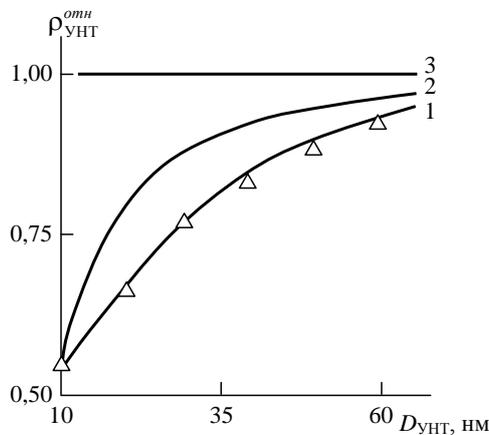


Рис. 1. Зависимости относительной плотности УНТ $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{отн}}$, рассчитанной согласно уравнению (1) (1) и методике [3] (2) от диаметра УНТ $D_{\text{УНТ}}$. Прямая 3 дает предельное значение $\rho_{\text{УНТ}}^{\text{отн}}=1,0$

Трехкратное различие абсолютных величин $\rho_{\text{УНТ}}$, рассчитанных согласно методикам [3] и [1], обусловлено тем, что первая из указанных методик не учитывает реальную структуру поверхности углеродных нанотрубок, полагая ее совершенно гладкой, т. е. имеющей размерность 2. Как известно [1], размерность поверхности d_n углеродных нанотрубок можно определить с помощью уравнения

$$S_u = 1400 \left(\frac{D_{\text{УНТ}}}{2} \right)^{d_n - d}, \quad (2)$$

где S_u – удельная поверхность углеродной нанотрубки, которая дается в м²/г, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

Оценки согласно уравнению (2) показали, что величина $d_n=2,954$ для однослойных углеродных нанотрубок с $S_u=1300$ м²/г и $D_{\text{УНТ}}=10$ нм, $d_n=2,569$ для многослойных нанотрубок с $S_u=300$ м²/г и $D_{\text{УНТ}}=60$ нм и $d_n=2,01$ для углеродных микроволокон с $S_u=1$ м²/г и $D_{\text{УНТ}}=3000$ нм. Это означает, что поверхность однослойных УНТ имеет предельно высокую шероховатость (напомним, что для реальных твердых тел максимальная фрактальная размерность в трехмерном евклидовом пространстве равна 2,95 [5]), многослойные УНТ обладают промежуточной, но все еще высокой степенью шероховатости, тогда как гладкие поверхности с размерностью, близкой к евклидовой ($d=2$), имеют только микроволокна с диаметром микронного масштаба. Поэтому методика [3], предполагающая гладкую поверхность УНТ ($d_n=d=2$), т. е. плотное заполнение объема нанотрубки углеродом, дает завышенные значения ее плотности.

На рис. 2 представлено схематическое изображение продольного сечения углеродной нанотрубки, имеющей гладкую (евклидову) и шероховатую (фрактальную) поверхность. Эта схема наглядно демонстрирует различие в заполнении объема нанотрубки составляющим ее материалом (углеродом) и следующее отсюда различие плотности нанотрубки в предположении разной структуры ее поверхности.

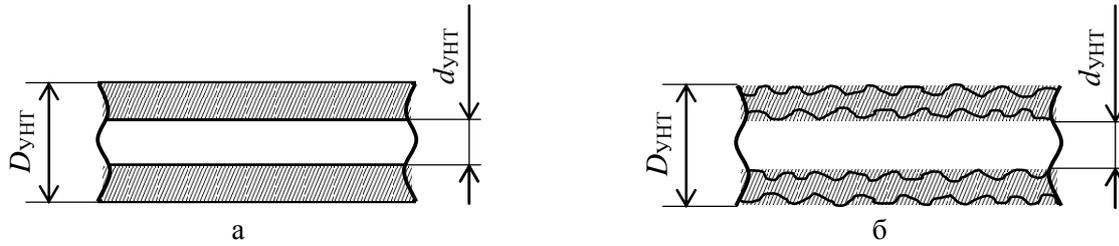


Рис. 2. Схематическое изображение продольного сечения углеродной нанотрубки с гладкой (евклидовой) (а) и шероховатой (фрактальной) (б) поверхностью

Авторы [6] предложили следующее уравнение для определения удельной поверхности частиц S_u :

$$S_u = \frac{6}{\rho_c D_c}, \quad (3)$$

где ρ_c и D_c – плотность и диаметр частицы, соответственно.

Расчет величины S_u согласно уравнению (3) при использовании значений $\rho_{УНТ}$, определенных согласно формуле (1), дал следующие результаты: $S_u=1667 \text{ м}^2/\text{г}$ для однослойных УНТ, $S_u=146 \text{ м}^2/\text{г}$ для многослойных УНТ и $S_u=0,86 \text{ м}^2/\text{г}$ для углеродных микроволокон. Использование этого же уравнения и величин $\rho_{УНТ}$, определенных согласно методике [3], дал следующие величины: $S_u=462, 46$ и $0,89 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно. Авторы [7] привели следующие типичные значения S_u для указанных наполнителей: $S_u=1300 \text{ м}^2/\text{г}$ для однослойных УНТ, $S_u=200 \text{ м}^2/\text{г}$ для многослойных УНТ и $S_u < 1 \text{ м}^2/\text{г}$ для углеродных микроволокон. Нетрудно видеть, что цитируемые величины S_u гораздо лучше согласуются с расчетом согласно уравнению (3) при использовании величины $\rho_{УНТ}$, определенной согласно формуле (1), чем оцененной с применением методики [3].

И в заключение рассмотрим влияние метода оценки величины $\rho_{УНТ}$ на точность определения свойств нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки. Авторы [8] предложили следующее уравнение для описания свойств полимерных нанокompозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 2\alpha\varphi_n, \quad (4)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокompозита и исходного матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокompозита), α – реальное аспектное отношение нанонаполнителя, φ_n – его объемное содержание.

В свою очередь, авторы [9] моделировали кольцеобразные структуры, формируемые УНТ в полимерной матрице нанокompозита, как макромолекулярные клубки разветвленного полимера, что позволило получить величину α для нанокompозитов полипропилен/углеродные нанотрубки (ПП/УНТ). На рис. 3 приведено сравнение полученной экспериментально и рассчитанных согласно уравнению (4) зависимостей степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПП/УНТ. Величина φ_n рассчитывалась согласно хорошо известной формуле [1]

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_{УНТ}}. \quad (5)$$

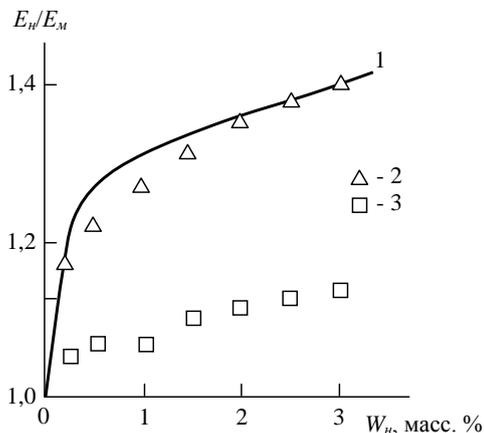


Рис. 3. Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанных согласно уравнению (4) (2, 3) зависимостей степени усиления E_n/E_m от массового содержания нанонаполнителя W_n для нанокompозитов ПП/УНТ. Величины φ_n рассчитаны согласно уравнению (5) с использованием величин $\rho_{УНТ}$, определенных согласно формуле (1) (2) и методике [3] (3)

Из графика рис. 3 следует, что при расчете φ_n согласно уравнению (5) с использованием опреде-

ленной из уравнения (1) плотности УНТ $\rho_{\text{УНТ}}$ получено хорошее соответствие теории и эксперимента, тогда как этот же метод, применяющий оценку $\rho_{\text{УНТ}}$ согласно методике [3], дает заниженные значения степени усиления по сравнению с полученными экспериментально.

Выводы

Таким образом, сравнение двух методов расчета плотности углеродных нанотрубок показало их существенно количественное (примерно в три раза) различие. Это различие обусловлено непринятием в расчет реальной структуры поверхности углеродных нанотрубок согласно методике [3], что дает завышенные значения плотности и, следовательно, заниженные величины объемного содержания этого нанонаполнителя при его одинаковом массовом содержании. Столь большое различие абсолютных величин плотности может существенно сказываться при аналитическом описании свойств полимерных нанокомпозитов.

Библиография

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
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, N 12. P. 4405–4420.
3. Thostenson E.T., Chou T.W. On the elastic properties of carbon nanotube-based composites: modeling and characterization. // *J. Phys. D*. 2003. V. 36, N 5. P. 573–582.
4. Свойства углерода. Электронный ресурс <http://chem100.ru/elem.php?n=6>.
5. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. 404 с.
6. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
7. Gojny F.H., Wichmann M.H.G., Fiedler B., Schulte K. Influence of different carbon nanotubes on the mechanical properties of epoxy matrix composites – a comparative study // *Composites Sci. Techn.* 2005. V. 65, N 10. P. 2300–2313.
8. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Моделирование углеродных нанотрубок (нановолокон) как макромолекулярных клубков // *Известия ВУЗов. Физика*. 2015. Т. 58, № 8. С. 3–7.

СТРУКТУРНАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СТЕПЕНИ АГРЕГАЦИИ НАНОПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ГРАФЕН

¹Магомедов Гус.М., ²Долбин И.В.*, ³Кудров Ю.В., ³Кочеткова Я.А.

¹Дагестанский государственный педагогический университет

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

³Российский государственный университет туризма и сервиса

*i_dolbin@mail.ru

Выполнен аналитический структурный анализ степени агрегации нанополнителя в нанокompозитах полимер/графен. Он показал, что этот показатель при фиксированном содержании нанополнителя определяется только структурой агрегатов (тактоидов) графена в полимерной матрице, характеризующей ее фрактальной размерностью. Зависимость степени агрегации от размерности тактоидов нанополнителя сильнее, чем от его содержания. Это обстоятельство позволяет предложить новый вариант перколяционного соотношения для определения степени усиления полимерных нанокompозитов, которое подтвердило постулат о зависимости свойств этих наноматериалов от структуры агрегатов нанополнителя. Сама структура нанополнителя контролируется условиями формирования нанокompозитов, что позволяет прогнозировать их свойства.

Ключевые слова: нанокompозит, графен, агрегация, структура, степень усиления, перколяция, фрактальный анализ.

THE STRUCTURAL INTERPRETATION OF AGGREGATION DEGREE OF NANOFILLER FOR NANOCOMPOSITES POLYMER/GRAPHENE

¹Magomedov Gus.M., ¹Dolbin I.V., ²Kudrov Yu.V., ²Kochetkova Ya.A.

¹Dagestan State Pedagogical University

²Kabardino-Balkarian State University

³Russian State University of Tourism and Service

The analytical structural analysis of aggregation degree of nanofiller in nanocomposites polymer/graphene. It has been shown that this parameter at fixed content of nanofiller is determined by structure of aggregates (tactoids) of graphene in polymer matrix only, characterized by its fractal dimension. The dependence of aggregation degree on dimension of nanofiller tactoids is stronger, than on its content. This circumstance allows to proposed a new variant of percolation relationship for determination of reinforcement degree of polymer nanocomposites, which was confirmed the postulate about dependence of properties of these nanomaterials on structure of nanofiller aggregates. The nanofiller structure itself is defined by formation conditions of nanocomposites, that allows to predict their properties.

Keywords: nanocomposite, graphene, aggregation, structure, reinforcement degree, percolation, fractal analysis.

Введение

В настоящее время хорошо известно [1-4], что основным отрицательным фактором, влияющим на свойства полимерных нанокompозитов вообще и нанокompозитов полимер/графен, в частности, является агрегация исходных частиц наполнителя любого типа. Этот эффект определяется сильными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между наночастицами [1] и связан с их высокой удельной поверхностью S_u порядка нескольких тысяч $\text{м}^2/\text{г}$ [4]. Авторы [5] получили следующее соотношение между параметром агрегации $k(\rho)$ и S_u :

$$k(\rho) = 7,5 \times 10^{-3} S_u,$$

где S_u дается в единицах $\text{м}^2/\text{г}$.

Наилучшие свойства, в том числе и механические, демонстрируют полимерные нанокомпозиты, наполненные диспергированным и гомогенно распределенным (неагрегированным) нанонаполнителем [2]. Однако исследование процесса агрегации нанонаполнителей в настоящее время ведется на качественном уровне в основном с использованием методов электронной микроскопии. Авторы [6] предложили первое аналитическое соотношение для учета влияния агрегации исходных наночастиц на механические свойства полимерных нанокомпозитов:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\varphi_n}{\chi} \right)^{1,7}, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, χ – параметр агрегации, определяемый следующим образом [6]:

$$\chi = \frac{\varphi_n}{\varphi_n + \varphi_{if}}, \quad (2)$$

где φ_{if} – относительное объемное содержание межфазных областей.

Уравнение (1) позволяет достаточно точно описать зависимость степени усиления E_n/E_m от содержания нанонаполнителя φ_n [6], но применение формулы (2) не дает возможности прогнозировать и выполнить структурный анализ параметра χ и, следовательно, E_n/E_m . Поэтому целью настоящей работы является получение аналитической взаимосвязи между структурой нанонаполнителя в полимерной матрице нанокомпозита и параметром агрегации для нанокомпозитов полимер/графен.

Методика эксперимента

В качестве матричного полимера использован линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) промышленного производства марки Affinity EG-8200, поставленный фирмой Dow Chemical Co. И имеющий плотность 870 кг/м³ с показателем текучести расплава 5 г/10 мин. Кроме того, для функционализации нанонаполнителя использована эта же марка ЛПЭНП, привитая малеиновым ангидридом (МА) – EG-8200-МА с содержанием МА 0,8 масс. %. В качестве нанонаполнителя применялся термически восстановленный графен (ТВГ), полученный из хлопьевидного графита, производства фирмы Alfa Aesar [3].

Смешивание компонент нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ и ЛПЭНП-МА/ТВГ с содержанием ТВГ 0-3 масс. % в расплаве выполнено на коническом двухшнековом экструдере модели Microcompounder производства фирмы DACA Instruments (США) при температуре 473 К в атмосфере азота в течение 8 мин при скорости вращения шнека 360 об/мин. Из этого экструдата получены образцы для испытаний в виде пленок толщиной ~ 0,1 мм методом горячего прессования при давлении 0,25 МПа и температуре 453 К [3].

Смешивание в растворе выполнено с применением 1,2-дихлорбензола в качестве растворителя при перемешивании в течение 2 дней. Образцы нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученные указанным способом, сформированы повторным растворением в 1,2-дихлорбензоле и последующим поливом на подогретую до 328 К стеклянную подложку. Изготовленные указанным способом пленки сушились при 323 К под вакуумом в течение 48 час до полного удаления растворителя [3].

Испытания на растяжение выполнены на пленочных образцах нанокомпозитов шириной 3-4 мм методом динамического механического анализа (ДМА) с использованием прибора Rheometrics Solid Analyzer II при скорости деформации $5 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [3].

Результаты и их обсуждение

Для вывода аналитического соотношения с целью расчета параметра агрегации χ сделаем два предположения. Во-первых, достаточно очевидно, что увеличение содержания нанонаполнителя φ_n при прочих равных условиях должно привести к усилению его агрегации. В работе [7] было показано, что в случае дисперсно-наполненных полимерных композитов степень агрегации наполнителя повышается пропорционально $\varphi_n^{1/2}$. Во-вторых, другой вариант перколяционного соотношения (1) имеет следующую форму [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1/D_f}, \quad (3)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегата частиц нанонаполнителя, которая физически строго характеризует указанную структуру.

Сравнение соотношений (1) и (3) демонстрирует, что при условии $\varphi_n = \text{const}$ повышение размерности D_f увеличивает степень усиления нанокompозита E_n/E_m и, следовательно, снижает степень агрегации χ . Поэтому, исходя из двух рассмотренных выше постулатов, можно предположить следующее соотношение для аналитического определения величины χ (χ_1):

$$\chi_1 \sim \frac{\varphi_n^{1/2}}{D_f}. \quad (4)$$

Другой способ определения этой же величины (χ_2) предоставляет соотношение (1).

Рассмотрим методы оценки размерности D_f для рассматриваемых нанокompозитов на основе ЛПЭНП. Как хорошо известно [9], агрегаты частиц нанонаполнителя, включая 2D-нанонаполнители (органоглина, графен, нитрид бора и т. п.) представляют собой фрактальные объекты. В силу этого обстоятельства их размерность D_f определяется размерностью евклидова пространства d , в котором эти агрегаты формируются. Наиболее простое соотношение между d и D_f имеет следующий вид [10]:

$$D_f(d) = \frac{d^2 + 1}{d + 1}. \quad (5)$$

При переработке расплава нанокompозита в экструдере создается его принудительное одностороннее движение через фильеру, позволяющее предположить для этого способа получения нанокompозитов $d=1$ и, согласно уравнению (5), $D_f=1,0$. Для нанонаполнителя в растворе вследствие его низкой вязкости и перемешивания создается максимально свободная диффузия частиц нанонаполнителя без ограничения направления, что позволяет предположить в этом случае $d=3$ и, согласно уравнению (5), $D_f=2,5$. И, наконец, в случае нанокompозитов ЛПЭНП-МА/ТВГ агрегаты нанонаполнителя формируются по механизму химически ограниченной агрегации, что предполагает для них $D_f=2,11$ [11]. Нетрудно видеть, что предложенная градация структуры агрегатов (тактоидов) графена, характеризуемой их фрактальной размерностью D_f , создает предпосылки для прогнозирования степени усиления нанокompозитов полимер/2D-нанонаполнитель в зависимости от способа их получения.

На рис. 1 приведено сравнение величин степени агрегации нанонаполнителя (χ_1 и χ_2), рассчитанных указанными выше методами, для трех серий рассматриваемых нанокompозитов на основе ЛПЭНП. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие величин χ_1 и χ_2 (их среднее расхождение составляет менее 5 %, что обусловлено погрешностью эксперимента [3]). Это означает практическое равенство параметров χ_1 и χ_2 , что позволяет заменить знак пропорциональности в предполагаемом соотношении (4) на знак равенства и записать следующее уравнение:

$$\chi = \frac{\varphi_n^{1/2}}{D_f}. \quad (6)$$

Важно отметить, что уравнение (6) не содержит каких-либо постоянных коэффициентов или подгоночных параметров.

Сочетание уравнений (1) и (6) позволяет получить следующее перколяционное уравнение (напомним, что показатель 1,7 в уравнении (1) является стандартным перколяционным индексом [8]) для расчета степени усиления E_n/E_m полимерных нанокompозитов следующего вида:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n^{1/2} D_f)^{1,7}. \quad (7)$$

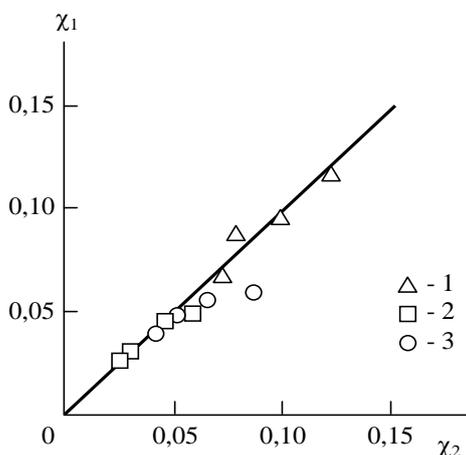


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (6) χ_1 и уравнению (1) χ_2 величин степени агрегации нанонаполнителя для нанокompозитов ЛПЭНП/ТВГ, полученных смешиванием в расплаве (1) и растворе (2) и ЛПЭНП-МА/ТВГ (3). Прямые линии на рис. 1 и 2 указывают соотношение 1:1

На рис. 2 приведено сравнение полученных экспериментально [3] и рассчитанных согласно уравнению (7) величин степени усиления E_n/E_m для трех серий, рассматриваемых нанокомпозитов. Как следует из этого сравнения, получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет $\sim 7\%$). Отметим, что теоретические значения E_n/E_m по существу являются их предсказанием с учетом изложенного выше способа оценки размерности D_f . Кроме того, уравнение (7) подтверждает хорошо известный постулат [13] – при фиксированном содержании нанонаполнителя, т. е. при условии $\varphi_n = \text{const}$, степень усиления нанокомпозита определяется только структурой агрегатов нанонаполнителя в полимерной матрице, характеризуемой размерностью D_f [8].

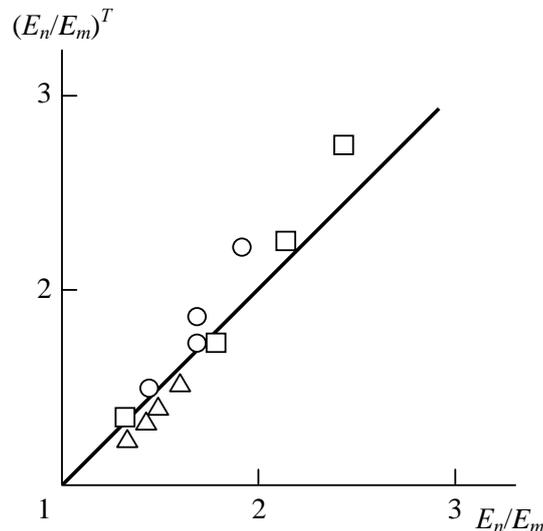


Рис. 2. Сравнение рассчитанных согласно уравнению (7) $(E_n/E_m)^T$ и полученных экспериментально E_n/E_m значений степени усиления для нанокомпозитов ЛПЭНП/ТВГ и ЛПЭНП-МА/ТВГ. Обозначения те же, что и на рис. 1

И в заключение отметим один методологический аспект. Величина φ_n определялась согласно хорошо известной формуле [3, 5]

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n},$$

где W_n и ρ_n – массовое содержание и плотность нанонаполнителя, соответственно.

Литературные данные о плотности графена варьируются в достаточно широком диапазоне – от 1600 кг/м^3 [13] до 2500 кг/м^3 [3]. Поэтому в настоящей работе была выбрана ее средняя величина, а именно, 2000 кг/м^3 .

Заключение

Таким образом, в настоящей работе получено аналитическое соотношение, которое демонстрирует, что степень агрегации нанонаполнителя (графена) определяется двумя факторами: содержанием нанонаполнителя и структурой его агрегатов, характеризуемой ее фрактальной размерностью. Подтвержден постулат, предполагающий, что степень усиления нанокомпозитов при фиксированном содержании нанонаполнителя контролируется только структурой нанонаполнителя в полимерной матрице. В силу фрактальной природы агрегатов нанонаполнителя их размерность определяется механизмом агрегации (кластеризации) отдельных пластин исходного нанонаполнителя. Такая трактовка позволяет прогнозирование степени усиления полимерных нанокомпозитов как функции содержания нанонаполнителя.

Библиография

1. Thostenson E.T., Li C., Chou T.-W. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale // Composites Sci. Techn. 2005. V. 65, N 3. P. 491–516.
2. Šupova M., Martynkova G.S., Barabaszova K. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review // Sci. Adv. Mater. 2011. V. 3, N 1. P. 1–25.

3. Kim H., Kobayashi S., AbdurRahim M.A., Zhang M.J., Khusainova A., Hillmyer M.A., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polyethylene nanocomposites: effect of polyethylene functionalization and blending methods // *Polymer*. 2011. V. 52, N 5. P. 1837–1846.
4. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/polymer nanocomposites // *Macromolecules*. 2010. V. 43, N 16. P. 6515–6530.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные наноккомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
6. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в наноккомпозитах полимер – углеродные нанотрубки // *Прикладная механика и техническая физика*. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.
7. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстраснатом, 2008. 363 с.
8. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления наноккомпозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // *ФТТ*. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.
9. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
10. Hentschel H.G.E., Deutch J.M. Flory-type approximation for the fractal dimension of cluster-cluster aggregates // *Phys. Rev. A*. 1984. V. 29, N 3. P. 1609–1611.
11. Brown D.W., Ball R.C. Computer simulation of chemically limited aggregation // *J. Phys. A: Math. Gen.* 1985. V. 18, N 9. P. L517-L521.
12. Schaefer D.W., Zhao J., Dowty H., Alexander M., Orler E.B. Carbon Nanofibre reinforcement of soft materials // *Soft Matter*. 2008. V. 4, N 10. P. 2071–2079.
13. Xu Y., Hong W., Bai H., Li C., Shi G. Strong and ductile poly(vinyl alcohol)/graphene oxide composite films with a layered structure // *Carbon*. 2009. V. 47, N 15. P. 3538–3543.

АБСОРБЦИОННЫЕ И НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДОВ С РАЗНОЙ ЖЕСТКОСТЬЮ МОЛЕКУЛ

¹Павлов А.А.*, ¹Борисова М.Э., ^{1,2}Камалов А.М., ¹Кызыюров С.А., ²Диденко А.Л.

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

*pavlov.aa.hv@mail.ru

В данной работе изучены абсорбционные характеристики полиимидов ДФ-Б, ДФ-пФ, ДФО-ДАДФЭ, Р-СОД, обладающих разной жесткостью молекул, в интервале температур 25–175 °С. Получены зависимости удельной проводимости от температуры, рассчитаны коэффициенты абсорбции и частотные характеристики $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ в области 10^{-1} – 10^{-3} Гц. Экспериментальные данные дают основание полагать, что накопление заряда в пленках обусловлено поляризацией Максвелла–Вагнера. Взаимосвязь между жесткостью молекул полиимидов и их электрическими и диэлектрическими характеристиками не установлена.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, схема замещения, проводимость, полиимид, фактор диэлектрических потерь.

ABSORPTION AND LOW-FREQUENCY PROPERTIES OF POLYIMIDES WITH DIFFERENT MOLECULAR RIGIDITY

¹Pavlov A.A., ¹Borisova M.E., ^{1,2}Kamalov A.M., ¹Kyzyurov S.A., ²Didenko A.L.

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

²Institute of macromolecular compounds RAS

This work focuses on the absorption characteristics of polyimides with different molecular rigidity in the temperature range of 25–175 °C. The temperature dependences of conductivity were obtained, the absorption coefficients, dielectric characteristics $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ in the range of 10^{-1} – 10^{-3} Hz were calculated. Experimental data suggest that charge accumulation in the films is caused by Maxwell-Wagner polarization. The dependency between the polyimide rigidity and electrical and dielectric characteristics was not found.

Keywords: dielectric permittivity, equivalent circuit, conductivity, polyimide, dielectric loss factor.

Введение

Полиимид (ПИ) находит широкое применение в изоляционной технике, в авиационной и космической отраслях. В последние годы полиимид используется в области биологии при определении оптимальных условий выращивания клеток [1]. С учетом высокой стоимости и повышенной гигроскопичности этого материала, в настоящее время уделяется большое внимание термопластичным полиимидам, изучению электрофизических свойств этих материалов. Целью данной работы является установление взаимосвязи между жесткостью макромолекул и абсорбционными характеристиками полиимидов.

Материалы и методы

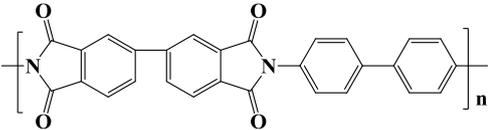
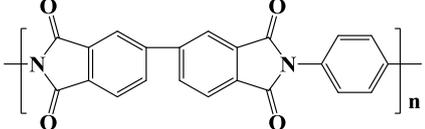
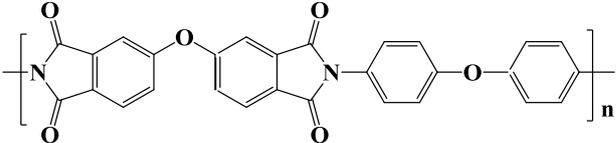
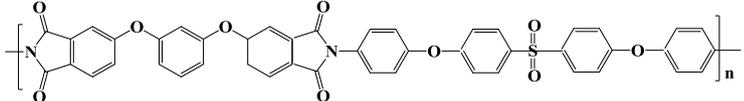
Исследуемые образцы пленок полиимида

Полиимидные пленки были получены лабораторией ИВС РАН «Синтез высокотермостойких полимеров». Растворы полиамидкислоты (ПАК) получались поликонденсацией смеси диангида и диамина в растворителе диметилацетамиде (ДМАА). Полиимидные пленки толщиной ~60 мкм получены поливом на стекле 10–20 %-ного раствора ПАК с последующей его сушкой при 60 °С в течение суток. Термическую циклизацию полученных таким образом пленок ПАК для перевода их в полиимид проводили на стекле в режиме ступенчатого прогрева при температурах 100 °С, 200 °С, 300 °С в течение 1 часа и 360 °С – 15 минут. Жесткоцепную пленку ДФ-пФ прогревали до 450 °С для достижения полной имидизации.

В табл. 1 приведены формулы и параметры исследуемых ПИ.

Таблица 1

Сведения об исследуемых материалах

ПИ	Формула	$T_g, ^\circ\text{C}$	Сегмент Куна [2], Å
ДФ-Б		>450	148
ДФ-пФ		340	120
ДФО-ДАДФЭ		250	38
Р-СОД		220	20

Измерение токов зарядки

Для измерения токов зарядки образцов применялась установка, состоящая из двухэлектродной ячейки, термошкафа и пикоамперметра А2-4 [3]. Пленки предварительно прогревались при 200 °С в течение 30 мин. Показания амперметра регистрировались в течение 10 минут после подачи постоянного напряжения 10 В на электроды. Измерения проводились в изотермическом режиме при температурах от 25 до 175 °С.

Расчет абсорбционных характеристик на основе эквивалентной схемы Фойгта

Используя зависимость $I_{зар}(t)$, можно рассчитать всю совокупность абсорбционных характеристик: коэффициент абсорбции k_a , напряжение саморазряда $U_c(t)$ и восстановленное напряжение $U_g(t)$ [3].

Анализ кривой тока зарядки производится на основе эквивалентной схемы Фойгта, приведенной на рис. 1. Схема описывает модель диэлектрика с набором поляризационных составляющих.

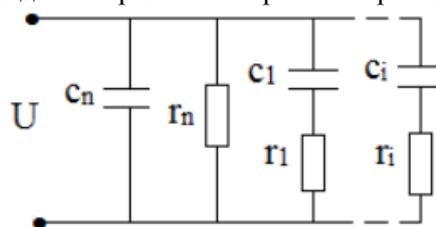


Рис. 1. Эквивалентная схема Фойгта

Полученные кривые токов зарядки описываются суммой двух экспонент. С учетом такого описания, были определены параметры эквивалентной схемы Фойгта. Выбранная схема содержит 6 элементов: безинерционные составляющие c_n , r_n и релаксационные – c_1 , c_2 и r_1 , r_2 . Ниже приведены формулы для расчета параметров схемы (1, 2).

$$I_{зар}^\phi(t) - I_{сквоз}^\phi = I_{сквоз}^\phi \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_n}{r_i} \exp\left(-\frac{t}{\theta_i}\right), \quad (1)$$

$$I_{сквоз}^\phi = \frac{U}{r_n}; c_n = \frac{\epsilon_0 \epsilon_m S}{h}; \theta_n = c_n r_n; c_i = \frac{\theta_i}{r_i}; r_i = \frac{\theta_i}{c_i}. \quad (2)$$

Коэффициент абсорбции k_a , который рассчитывается согласно выражениям 3, является технической характеристикой, позволяющей определять степень старения изоляции или скорректировать выбор материала в зависимости от условий эксплуатации.

$$Q_a(t) = \int_0^{\infty} I_{\text{раз}}(t) dt; c_a = \frac{Q}{U}; k_a = \frac{c_a}{c_a + c_n}. \quad (3)$$

Частотные характеристики ϵ' , ϵ'' рассчитываются по формулам 4 и 5.

$$\epsilon'(\omega) = \frac{c_n}{c_0} + \frac{c_1}{c_0(1 + \omega^2\theta_1^2)} + \frac{c_2}{c_0(1 + \omega^2\theta_2^2)}, \quad (4)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{1}{r_n\omega c_0} + \frac{\omega^2\theta_1^2}{r_1\omega c_0(1 + \omega^2\theta_1^2)} + \frac{\omega^2\theta_2^2}{r_2\omega c_0(1 + \omega^2\theta_2^2)}. \quad (5)$$

Результаты и обсуждение

Проводимость пленок полиимида

На рис. 2 приведены зависимости удельной проводимости от температуры исследуемых образцов, рассчитанные из $I_{\text{зар}}(t)$ [4].

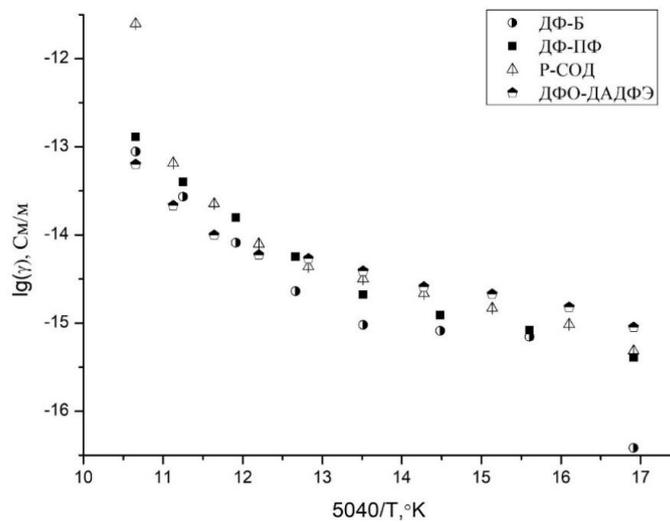


Рис. 2. Зависимости удельной проводимости ПИ от температуры

Установлено, что у всех исследуемых материалов температурные зависимости проводимости в области ниже температуры стеклования имеют криволинейный характер. С учетом характера полученных зависимостей, их можно аппроксимировать двумя прямолинейными отрезками, по наклону которых определяются значения энергии активации W (табл. 2). Из табл. видно, что в области относительно низких температур (<130 °С) значения W_1 близки и составляют 0,18–0,23 эВ. Выше ~ 130 °С возрастает интенсивность активационных процессов, значения W_2 в этой области температур составляют 0,66–0,82 эВ.

Таблица 2

Энергии активации ПИ

Материал; W	ДФ-Б	ДФ-пФ	ДФО-ДАДФЭ	Р-СОД
W_1 , эВ	0,18	0,21	0,19	0,23
W_2 , эВ	0,82	0,69	0,66	0,70

Криволинейный характер зависимости удельной проводимости от температуры отличается от данных, приведенных в литературе для значительного числа полимеров [5]. Из данных на рис. 2 и в табл. 2 можно сделать вывод, что взаимосвязь между жесткостью макромолекул и проводимостью данных материалов в области температур ниже температуры стеклования не установлена.

Абсорбционные характеристики пленок полиимида

В табл. 3 приведены рассчитанные параметры схем замещения Фойгта для ДФ-Б. Аналогичные данные получены для остальных образцов.

Параметры схемы замещения Фойгта для ДФ-Б

Температура Параметры схемы	25	50	75	100	125	150	175
c_1 , пФ	2,69	9,86	5,78	7,50	15,97	29,35	10,76
c_2 , пФ	1,77	3,08	2,91	2,53	6,79	6,51	13,39
r_1 , 10^{12} Ом	87	37	33	26	32	14	14
r_2 , 10^{12} Ом	14	12	9,9	7,4	7,4	2,9	1,4
r_n , 10^{17} Ом	7,1	5,3	9,2	4,7	2,5	0,8	0,2

Из зависимостей тока от времени рассчитывались коэффициенты абсорбции (рис. 3).

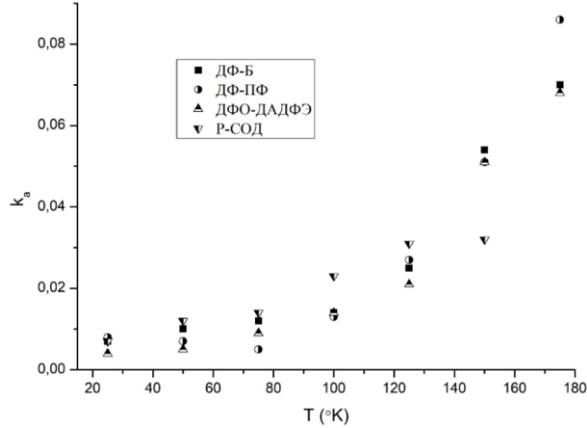


Рис. 3. Зависимости коэффициента абсорбции от температуры

Полученные значения коэффициентов абсорбции увеличиваются с ростом температуры, причем зависимость k_a от T носит нелинейный характер. Значения k_a , полученные для всех исследуемых образцов, отличаются незначительно.

Символическим методом были рассчитаны частотные характеристики $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ в области 10^{-1} – 10^{-3} Гц. Зависимости приведены на рис. 4 и 5, соответственно.

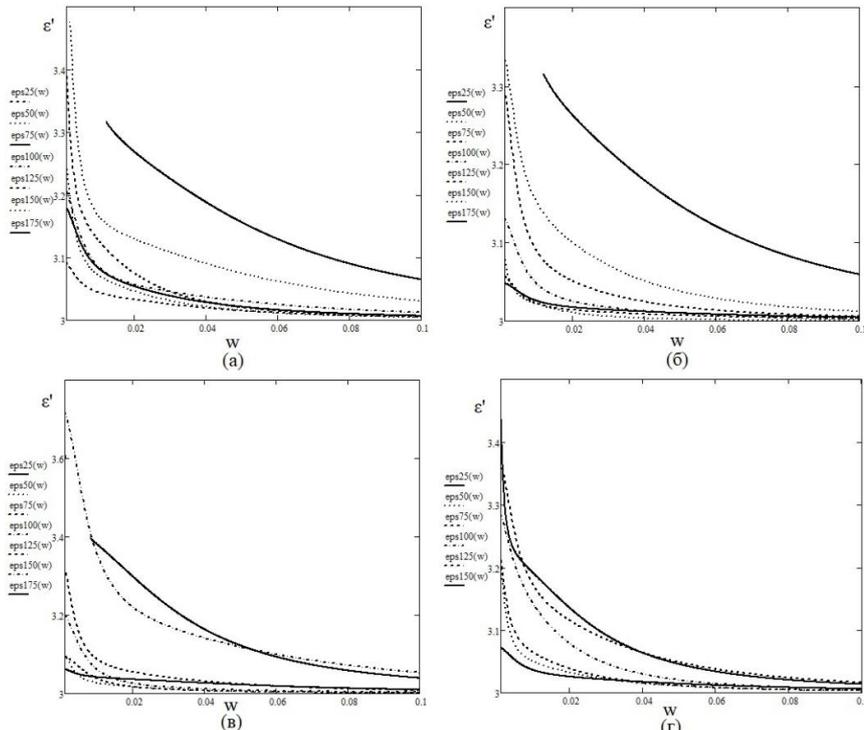


Рис. 4. Зависимости $\epsilon'(\omega)$ ДФ-Б (а), ДФ-пФ (б), ДФО-ДАДФЭ (в), Р-СОД (г) в температурном диапазоне 25–175 °С

Зависимость $\epsilon''(\omega)$ описывается спадающими кривыми. С увеличением температуры величина ϵ'' возрастает, причем область дисперсии ϵ'' смещается в сторону более высоких частот.

Величина $\epsilon''(\omega)$ в интервале частот 10^{-1} – 10^{-3} Гц описывается кривой с максимумом, что соответствует области дисперсии ϵ'' . Такой характер зависимостей $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ характерен для релаксационной поляризации, при которой максимум фактора потерь смещается в область более высоких частот с ростом температуры [4].

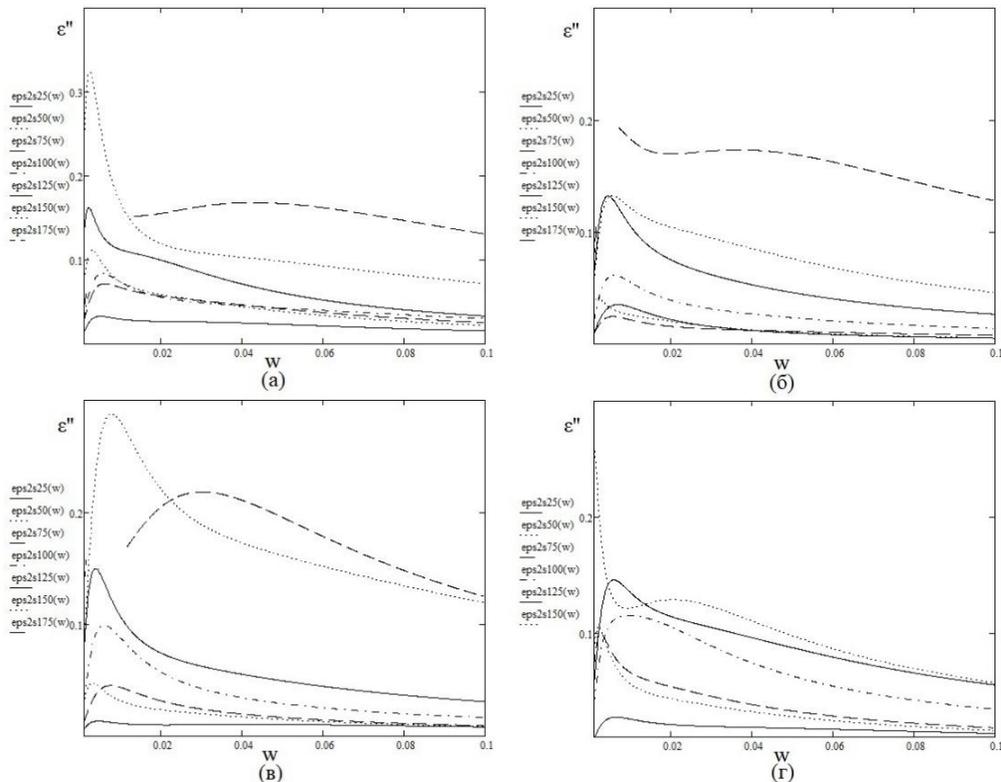


Рис. 5. Зависимости $\epsilon''(\omega)$ ДФ-Б (а), ДФ-пФ (б), ДФО-ДАДФЭ (в), Р-СОД (г) в температурном диапазоне 25–175 °С

Для определения природы процессов, происходящих в диэлектрике, необходимо установить механизм поляризации. Информацию об этом можно получить измеряя знак заряда, накопленного в диэлектрике. Природа и знак заряда определялись методом компенсации [6]. Для сохранения заряда в образце отрыв электрода проводился при наличии напряжения на электродах. Было установлено, что в образце при напряженности 10^5 В/м накапливался гомозаряд, что свидетельствует о том, что рассчитанные диэлектрические характеристики обусловлены поляризацией Максвелла-Вагнера при повышенной проводимости приповерхностного слоя, что характерно для полимерных пленок [7]. Повышенная проводимость обусловлена технологией производства материала, окислением поверхности диэлектрика и изменением его надмолекулярной структуры [8].

Выводы

В данной работе изучены абсорбционные характеристики полиимидов ДФ-Б, ДФ-пФ, ДФО-ДАДФЭ, Р-СОД, обладающих разной жесткостью молекул, в интервале температур 25–175 °С. Напряженность поля в образцах составляла 10^5 В/м. Получены зависимости γ от температуры и рассчитаны коэффициенты абсорбции, частотные характеристики $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ в области 10^{-1} – 10^{-3} Гц.

Установлено, что в области температур меньше T_g величины удельной проводимости от температуры практически совпадают. Коэффициенты абсорбции для всех материалов отличаются незначительно. Полученные зависимости $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ характерны для релаксационной поляризации в полимерных диэлектриках. Экспериментальные данные дают основание полагать, что накопление заряда в пленках обусловлено поляризацией Максвелла-Вагнера.

Взаимосвязь между жесткостью молекул полиимидов и их электрическими и диэлектрическими характеристиками не установлена.

Благодарность

Исследование профинансировано Министерством науки и высшего образования РФ в рамках Программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» (соглашение 075-15-2023-380 от 20 февраля 2023 г.).

Библиография

1. Kamalov A., Smirnova N., Kolbe K. et al. Activation of R-BAPB polyimide with cold plasma dielectric barrier discharge for improvement of cell-material interaction // *Journal of Applied Polymer Science*. 2022. V. 139, N 42. P. 1–9.
2. Назарычев В.М. Полноатомное компьютерное моделирование термопластичных полиимидов с варьируемой структурой диаминовых фрагментов: дисс. канд. физ.-мат. наук. СПб., 2015. 147 с.
3. Борисова М.Э. Галюков О.В., Цацынкин П.В. Физика диэлектрических материалов. Электроперенос и накопление заряда в диэлектриках. СПб.: СПбГПУ, 2004. 106 с.
4. Борисова М.Э., Койков С.Н. Физика диэлектриков. Л.: ЛГУ, 1979. 240 с.
5. Поплавко Ю.М., Переверзева Л.П., Раевский И.П. Физика активных диэлектриков. Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2009. 480 с.
6. Pavlov A., Borisova M., Kamalov A. et al. The effect of hydroxyapatite on the electrical properties of a polylactide-based composite // *Proceedings of 2020 IEEE EConRus*. 2020. P. 1042–1044.
7. Борисова М.Э. Физика диэлектриков. Физические основы активных диэлектриков. СПб.: СПбПУ, 2014. 120 с.
8. Журков С.Н., Ветегрень В.И., Новак И.И., Кашинцева К.Н. Изучение механически напряженных связей в полимерах методом инфракрасной спектроскопии // *Докл. АН. СССР. ЖЗ*. 1976. Т. 176. С. 623–626.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРА И ДАВЛЕНИЯ ПАРА ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СТЕПЕНЬ ОПЛАВЛЕНИЯ ФОСФОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

¹Черкесова Н.В.*, ¹Мустафаев Г.А., ²Мустафаев А.Г.

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

²*Дагестанский государственный университет народного хозяйства*

*natasha07_2002@mail.ru

Проведена оценка влияния концентрации фосфора, температуры и давления пара на степень оплавления фосфоросиликатного стекла. Показано, что скорость оплавления растет с повышением температуры и увеличением концентрации фосфора, а длительность и скорость оплавления зависят от газовой среды, в которой проводится оплавление. Показано, что эффективность оплавления уменьшается в ряду: пирогенный пар, влажный O₂, сухой O₂, сухой N₂. Показано, что одним из путей решения проблем понижения температуры технологических процессов является проведение процесса оплавления при повышенном давлении газовой среды.

Ключевые слова: планаризация, межслойная изоляция, скорость оплавления, концентрации, адсорбция, поликремний, стекло, диффузия, нитрид кремния, давления газовой среды.

THE EFFECT OF PHOSPHORUS CONCENTRATION AND GAS MEDIUM VAPOR PRESSURE ON THE MELTING DEGREE OF PHOSPHOROSILICATE GLASS

¹Cherkesova N.V., ¹Mustafaev G.A., ²Mustafaev A.G.

¹*Kabardino-Balkarian State University named after Kh.M. Berbekov*

²*Dagestan State University of National Economy*

The effect of phosphorus content, temperature, and vapor pressure on the melting temperature of phosphorosilicate glass was investigated. It is demonstrated that the melting rate increases with increasing temperature and phosphorus concentration, and that the length and speed of melting are affected by the gas medium in which the melting occurs. The reflow efficiency declines in the following order: pyrogenic steam, wet O₂, dry O₂, dry N₂. It is demonstrated that one method for addressing the problem of lowering the temperature of technological processes is to conduct the melting process at elevated gas medium pressure.

Keywords: planarization, interlayer insulation, melting rate, concentrations, adsorption, polysilicon, glass, diffusion, silicon nitride, gas medium pressure.

Введение

Тенденция увеличения степени интеграции ИС в направлении создания ультрабольших ИС (УБИС) характеризуется топологической нормой 6–25 нм, таких как динамические и статические ОЗУ и связана с разработкой новых технологических методов их изготовления и соответствующих материалов [1–4]. Достигнута однородность пленок по толщине $\pm 1,5$ % на пластине диаметром 150 мм и ее воспроизводимость $\pm 1,1$ % в партии пластин. Уровень легирования полученных пленок позволяет проводить их повторное расплавление, в результате которого осуществляется планаризация конформным диэлектрическим слоем.

Результаты и обсуждение

Фосфоросиликатные стекла (ФСС) широко применяются для межслойной изоляции, пассивации полупроводниковых приборов, геттерирования щелочных ионов, улучшения механической прочности пленок. Для планаризации слоя ФСС, повышающей надежность межслойной изоляции, проводят оплавление ФСС при высокой температуре. Как известно [5, 6], длительность и скорость оплавления зависят от газовой среды, в которой проводится оплавление. Повышение концентрации фосфора в ФСС

приводит к нежелательным последствиям: разрушению металлизации из-за образования фосфорной кислоты при реакции $P_2O_5 \cdot H_2O$, сильному смещению порогового напряжения МДП-приборов. Типичная температура оплавления составляет $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и ее повышение приводит к нежелательной диффузии легирующей примеси. Повышение степени интеграции ИС требует понижения температуры технологических процессов [1, 2]. Одним из путей решения проблем является проведение процесса оплавления при повышенном давлении газовой среды.

Степень оплавления ФСС оценивалась на структурах, состоящих из островков поликремния толщиной $0,18\text{ }\mu\text{m}$ и шириной $1\text{ }\mu\text{m}$ с расстоянием между островками $1\text{ }\mu\text{m}$. Слой поликремния осаждался на кремниевые пластины со слоем термического окисла толщиной 35 nm . Островки с вертикальными боковыми стенками формировались с помощью реактивного ионного травления. Затем наносился слой нитрида кремния толщиной 100 nm , защищающий островки поликремния и кремниевую пластину от газовой среды при оплавлении.

Слои ФСС толщиной $1,0\text{ }\mu\text{m}$ наносились методом ПФХО из газовой смеси SiH_4 , PH_3 , O_2 и N_2 при температуре $430\text{ }^\circ\text{C}$. Изменяя отношение SiH_4/PH_3 , формировали ФСС-слои с разной концентрацией фосфора. Концентрацию фосфора определяли абсорбциометрическим методом по глубокой линии молибдена. Оплавление проводили при высоком давлении. Оплавление ФСС проводилось в пироженном паре, во влажном O_2 , сухом O_2 или сухом N_2 при давлении $1 \times 10^5 - 1 \times 10^6\text{ Pa}$ и температурах $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$. Степень планаризации оплавления определялась измерением угла между плоской и скошенной частями поверхности слоя ФСС на поликремниевых областях с применением растрового электронного микроскопа. После осаждения ФСС угол был равен 80° . В процессе оплавления угол уменьшался и становился равным 0° при достижении полной планарности слоя ФСС. Характеристики ФСС-слоя после воздействия отжига определялись методом ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье.

Для изучения влияния газовой среды оплавление ФСС-слоев, содержащих фосфор с концентрацией $8,0\text{ вес. \%}$, проводили при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 90 min , атмосферном давлении в средах сухого N_2 , сухого O_2 , влажного O_2 , пирогенного пара (при мольном отношении H_2/O_2 , равном $1,9$). Наибольшее оплавление наблюдалось в среде пирогенного пара или увлажненного O_2 .

Зависимости скорости оплавления от температуры в диапазоне температур $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$ приведены на рис. 1. Из этого рисунка видно, что скорость оплавления растет с увеличением температуры. Эффективность оплавления уменьшается в ряду: пирогенный пар, влажный O_2 , сухой O_2 , сухой N_2 . Различия в скоростях оплавления в пирогенном паре и во влажном O_2 может быть вызвано разными парциальными давлениями кислорода (соответственно $1 \times 10^5\text{ Pa}$ и $6 \times 10^5\text{ Pa}$). Таким образом пирогенная газовая среда более всего подходит для уменьшения температуры и времени оплавления ФСС.

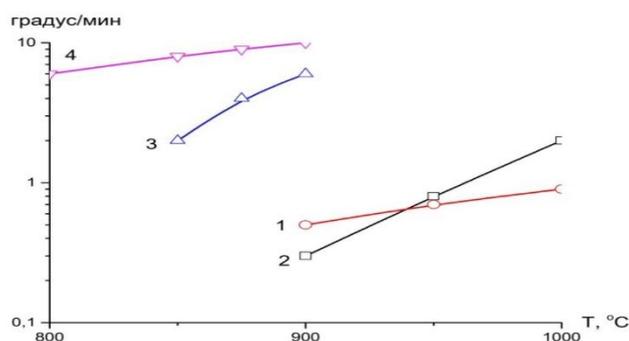


Рис. 1. Зависимость скорости оплавления от температуры в диапазоне температур $800-1000\text{ }^\circ\text{C}$:
 1 – отжиг в сухом N_2 , 2 – отжиг в сухом O_2 , 3 – отжиг во влажном O_2 , 4 – отжиг в пирогенном паре.

Результаты исследования зависимости угла оплавления от давления для ФСС-слоев с концентрацией фосфора $8,0\text{ вес. \%}$, отожженных при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в пирогенном паре, приведены на рис. 2. Время отжига составляло 90 min , при этом время выдержки при максимальном давлении равнялось 30 min . Величина угла оплавления от давления для ФСС-слоев с концентрацией фосфора $8,0\text{ вес. \%}$, отожженных при $900\text{ }^\circ\text{C}$ практически не зависела от давления сухого N_2 и сухого O_2 . При отжиге в пирогенном паре, угол значительно уменьшался с ростом давления. Ускорение оплавления ФСС в пирогенном паре с повышением давления связано с диффузией H_2O в слой ФСС и реакцией между H_2O (или OH -) и SiO_2 с разрушением связи $Si-O$ и уменьшением вязкости стекла, с ростом давления газовой среды становится более интенсивной диффузия в слое ФСС.

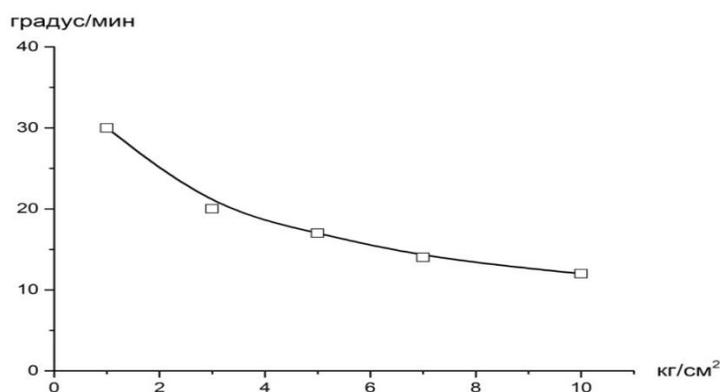


Рис. 2. Зависимость угла оплавления θ от давления для ФСС-слоев с концентрацией фосфора 8,0 вес. %, отожженных при 900 °С в пирогежном паре

На рис. 3 приведены результаты измерения зависимости угла от давления пара при разной концентрации фосфора в ФСС. Видно, что при одной и той же степени оплавления ФСС, можно понизить температуру процесса на 90 °С при увеличении парциального давления с 1×10^5 Па до 1×10^6 Па. Степень увеличения планарности слоя ФСС с ростом концентрации фосфора не зависит от давления пара. При парциальном давлении 1×10^6 Па концентрацию фосфора в ФСС можно уменьшить до 2 вес. % без ухудшения планарности слоя ФСС.

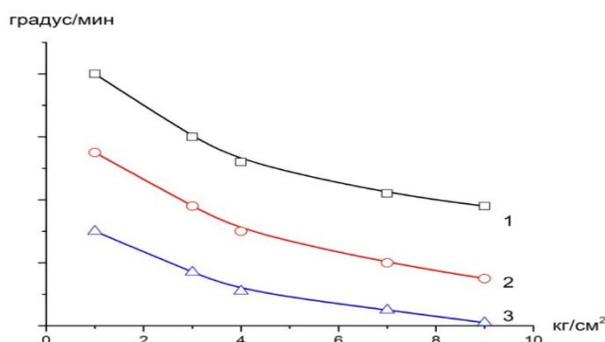


Рис. 3. Зависимости угла оплавления от давления пара при разной концентрации фосфора в ФСС: 1 – 8,0 вес. %, 2 – 8,5 вес. %, 3 – 10,0 вес. %

Структура ФСС-слоев, после осаждения и отжига при высоком давлении пара и отжига при атмосферном и повышенном давлении сухого O_2 анализировались методом ИК- спектроскопии. Спектр ФСС-слоев, отожженных при высоком давлении O_2 почти не отличается от спектра слоев – отожженных при атмосферном давлении O_2 . Линия 1095 см^{-1} , соответствующая связи Si-O, сдвигается в сторону уменьшения, а линия 805 см^{-1} также соответствующая Si-O-связи в сторону увеличения волновых чисел, если оплавление проводится при высоком давлении пара. Это свидетельствует о том, что структура ФСС-слоя, отожженного при высоком давлении пара, отличается от исходной структуры и структуры слоя ФСС, оплавленного в сухом O_2 .

Известно, что влага диффундирует в слое ФСС в виде ионов OH^- в связи с этим изменяется структура слоя и снижается содержание фосфора. Если отжиг проводится при атмосферном давлении пара, стекло становится менее вязким, а образующиеся в структуре поры облегчают испарение P_2O_5 . Поэтому, с увеличением давления пара увеличивается количество H_2O в слое ФСС, ускоряется оплавление стекла и уменьшается концентрация фосфора. Появление пинии 3400 см^{-1} , соответствующее связи Si-O в спектре ФСС-слоев, отожженных в сухом O_2 вызвано абсорбцией (или адсорбцией) H_2O слоем ФСС во время осаждения, отжига или в процессе измерений. Все образцы перед анализом выдерживались при температуре 25 °С и в среде, с влажностью 60 % в течение 24 часа. Линия 3400 см^{-1} не обнаруживалась в слое ФСС, отожженном при высоком давлении пара (возможно, из-за испарения P_2O_5 из слоя ФСС в процессе отжига). Меньшая абсорбция H_2O снижает коррозию алюминиевой металлизации, что делает процесс оплавления ФСС при повышенном давлении пара подходящим для изготовления полупроводниковых приборов.

Процесс оплавления ФСС слоя при давлении пара 1×10^6 Па в течение 30 мин был успешно применен в работе при изготовлении СБИС, содержащей МОП-приборы. Слой ФСС толщиной 1 мкм нанесли методом ПФХО при атмосферном давлении и содержал 8 вес. % фосфора. Слой металлизации осаждался на планаризованную в результате оплавления поверхность ФСС [7].

Выводы

Показано, что одним из путей решения проблем понижения температуры технологических процессов является проведение процесса оплавления при повышенном давлении газовой среды. Эффективность оплавления уменьшается в ряду: пироженный пар, влажный O_2 , сухой O_2 , сухой N_2 . Различие в скоростях оплавления в пироженном паре и во влажном O_2 может быть вызвано разными парциальными давлениями кислорода. Ускорение оплавления ФСС в пироженном паре, с повышением давления, связано с диффузией H_2O в слой ФСС и реакцией между H_2O (или $-OH$) и SiO_2 с разрушением связи $Si-O$ и уменьшением вязкости стекла, т.к. с ростом давления газовой среды становится более интенсивной диффузия в слое ФСС. С увеличением давления пара увеличивается количество H_2O в слое ФСС, ускоряется оплавление стекла и уменьшается концентрация фосфора. что делает процесс оплавления ФСС при повышенном давлении пара подходящим для изготовления полупроводниковых приборов.

Библиография

1. Мустафаев Г.А., Черкесова Н.В. Трехмерные интегральные схемы: учебное пособие. Нальчик: КБГУ, 2016. 89 с.
2. Красников Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. М.: Техносфера, 2011. 799 с.
3. Зятков И.И., Кривошеева А.Н. Базовые процессы планарной технологии: электрон. учеб. пособие. СПб.: «ЛЭТИ», 2018. 1 эл.-опт. диск (CD-ROM).
4. Громов Д.В., Краснюк А.А. Материаловедение для микро- и нанoeлектроники: учебное пособие. М.: МИФИ, 2008. 156 с.
5. Пирс К. Технология СБИС: в 2 кн. / пер. с англ. В.М. Звероловлева. М.: Мир, 1986. 404 с.
6. Могэб К. Технология СБИС: в 2 кн. / пер. с англ. В.Н. Лейкина. М.: Мир, 1986. 453 с.
7. Mustafaev G.A., Mustafaev A.G., Cherkesova. N.V. Thin Layers of Oxide Coating in Very-Large-Scale Integration // AER-Advances in Engineering Research. 2018. V. 177. P. 377–379.

ПОСТРОЕНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПЛОСКОЩЕЛЕВОЙ ЭКСТРУЗИОННОЙ ГОЛОВКИ ТИПА «РЫБИЙ ХВОСТ»

¹Шабарин А.А., ^{1,2}Кузьмин А.М.*

¹Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва

²Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

*kuzmin.a.m@yandex.ru

Экструзионные головки с плоскощелевым поперечным сечением на выходе используются для производства изделий с большим значением отношения ширины к толщине, такие как плоские пленки, листы, покрытия. В работе была использована программная система КОМПАС-3D для построения принципиальной схемы плоскощелевой головки. Для конструирования математической модели был использован программный комплекс ANSYS модуль Polyflow. Разработана математическая модель процесса экструзии термопластичных полимерных материалов через плоскощелевую экструзионную головку с коллекторами типа «рыбий хвост». Для оценки однородности распределения скорости расплава полимера по ширине формирующего канала головки введен коэффициент качества распределения, характеризующий разброс значений выходных скоростей расплава по ширине формирующего канала головки относительно среднего значения.

Ключевые слова: математическая модель, полимерный композит, экструзия, расплав, экструзионная головка, коэффициент консистенции.

CONSTRUCTION OF A MATHEMATICAL MODEL OF A FLAT-SLOT EXTRUSION HEAD OF THE «FISHTAIL» TYPE

¹Shabarin A.A., ^{1,2} Kuzmin A.M.

¹Mordovia State University

²G.V. Plekhanov Russian University of Economics

Extrusion dies with flat slot exit cross-section are used for the production of products with a large width to thickness ratio, such as flat films, sheets, coatings. In the work, the KOMPAS-3D software system was used to construct a schematic diagram of a flat slot head. To construct a mathematical model, the ANSYS software package, the Polyflow module, was used. A mathematical model of the process of extrusion of thermoplastic polymeric materials through a flat-slot extrusion head with fishtail collectors has been developed. To assess the homogeneity of the distribution of the polymer melt velocity over the width of the forming channel of the head, a distribution quality factor was introduced that characterizes the spread of the values of output melt velocities along the width of the forming channel of the head relative to the average value

Keywords: mathematical model, polymer composite, extrusion, melt, extrusion head, consistency coefficient.

Введение

Экструзия является одним из самых распространенных методов получения полимерных материалов различного назначения. Исследование влияния различных параметров экструзионных головок, температуры [1], давления [2] является важной технологической и экономической задачей.

Экструзионные головки с плоскощелевым поперечным сечением на выходе используются для производства изделий с большим значением отношения ширины к толщине, такие как плоские пленки, листы, покрытия. Основной задачей проектирования системы каналов плоскощелевых экструзионных головок является получение равномерного распределения скоростей по всей ширине выходного сечения [3, 4]. При этом важной задачей является получение равнотолщинной пленки [5].

Экструзионные головки можно разделить на несколько групп по конфигурации систем каналов: головки с «Т-образным» коллектором, «V-образным» коллектором (типа «рыбий хвост») и с коллектором типа «вешалка». Головки с коллектором типа «вешалка» при правильно сконструированной системе каналов обеспечивают лучшее распределение расплава по ширине выходного отверстия. Основным их недостаток – высокие затраты на изготовление из-за сложной геометрической конфигурации.

Головки Т-образного типа имеют довольно простую конструкцию и обходятся дешевле в изготовлении. Головки типа «рыбий хвост» занимают промежуточное положение между двумя рассмотренными выше типами. Для равномерного распределения расплава в Т-образных головках и головках типа «рыбий хвост» используют дополнительные встроенные элементы [4, 6–9].

Целью настоящей работы является построение математической модели плоскощелевой экструзионной головки типа «рыбий хвост», исследование влияния реологических и конструктивных характеристик на распределение скоростей расплава экструдата на выходе из данной головки.

Расплавы термопластов относятся к классу неньютоновских жидкостей, эффективная вязкость η , которых является функцией скорости сдвига dy/dt [10–13]. Расчет течения таких жидкостей выполняется путем решения системы уравнений, описывающих наиболее общий случай движения жидкой среды. Системы уравнений, описывающие при математическом моделировании процессы течения неньютоновской жидкости, должны включать также реологические уравнения, характеризующие связь деформаций (скоростей деформаций) с напряжениями. В реологические уравнения в качестве необходимого элемента входят реологические параметры материала в виде материальных констант или функций.

Существуют два способа конструирования плоскощелевых экструзионных головок – аналитический и численный [4, 11, 14]. Численное проектирование имеет следующие преимущества:

- проектирование головок любой указанной геометрии, например, широкощелевых экструзионных головок с переменной высотой щели в формующей зоне;
- возможность указать любое распределение объемного расхода на выходе, что позволяет проектировать головки с заведомо неравномерным распределением объемного расхода;
- возможность дополнительно учесть потери давления на входе при перетекании расплава из распределительного канала в формующую щель;
- точное определение потерь давления при известной геометрии головки и заданной объемной скорости расплава на входе в головку [15].

Эксперимент

Одним из самых распространенных программных комплексов сегодня является программа ANSYS, использующая метод конечных элементов [16, 17]. После построения геометрической модели во встроенном в ANSYS модуле *Design Modeler*, экструзионная головка разбивается на сегменты (конечные элементы), для каждого из которых вычисляются значения объемного расхода и перепады давления.

В работе была использована программная система КОМПАС-3D для построения принципиальной схемы плоскощелевой головки. Для конструирования математической модели был использован программный комплекс ANSYS модуль Polyflow [18, 19]. При исследовании влияния реологических характеристик на распределение расплава в плоскощелевой головке использовали коэффициенты консистенции следующих материалов, полученных в работах [20–22]:

- полиэтилен марки ПЭНД 273-83 с коэффициентом консистенции $k = 25113 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$, индексом течения $n = 0,445$ (при температуре $160 \text{ }^\circ\text{C}$);
- композиция 1 (ПЭНД 273-83) (74 %) функционализированный методом щелочного алкоголиза севилен (СЭВА 12206-007 (Ф)) (10 %), полиэтиленгликоль (ПЭГ) (1%), пивная дробина (15 %) с коэффициентом консистенции $k = 36224$, индексом течения $n = 0,4441$ (при температуре $160 \text{ }^\circ\text{C}$);
- композиция 2 (ПЭНД 273-83 (37 %); ПЭВД 15303-003 (37 %); СЭВА (Ф) 12206-007 (10 %); ПЭГ (1 %); измельченный свекловичный жом (15 %) с коэффициентом консистенции $k = 31569 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$, индексом течения $n = 0,359$ (при температуре $160 \text{ }^\circ\text{C}$).

На рис. 1 представлена схема одной из наиболее распространенных в промышленности конструкций плоскощелевых головок с коллектором типа «рыбий хвост», построенная в программной системе КОМПАС-3D.

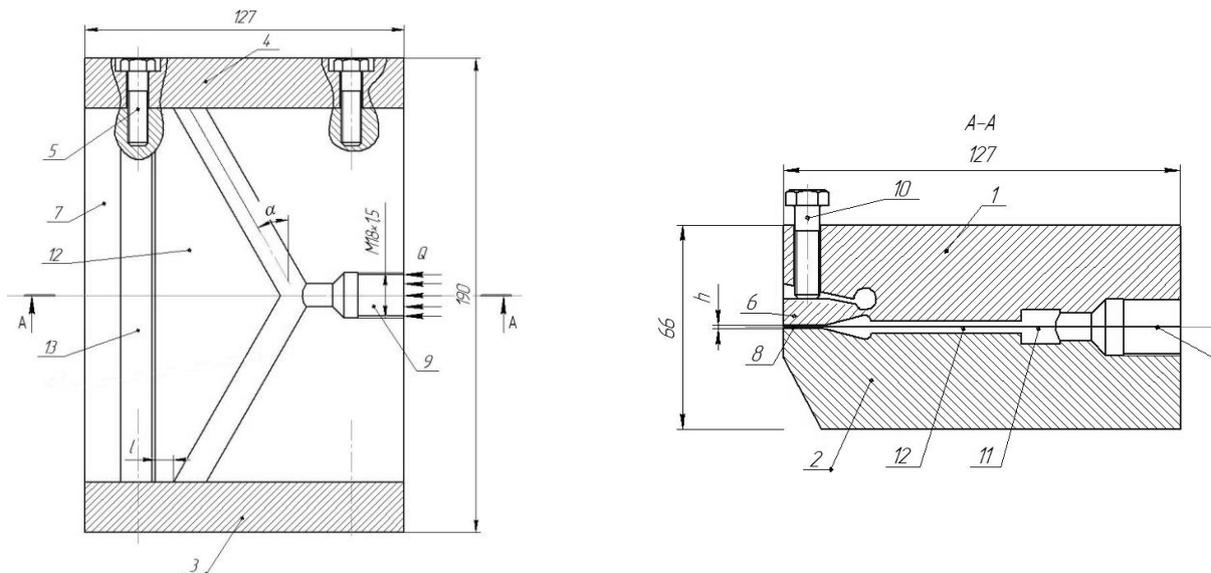


Рис. 1. Принципиальная схема плоскощелевой головки типа «рыбий хвост»:

1, 2 – верхняя и нижняя плиты; 3, 4 – боковые пластины; 5 – винты; 6, 7 – верхняя и нижняя формующие губки; 8 – плоскощелевой канал; 9 – входное отверстие; 10 – винт для регулировки высоты канала; 11 – коллектор; 12 – область вытеснения расплава; 13 – поперечный выравнивающий канал

Система дифференциальных уравнений, описывающих процесс течения расплава в плоскощелевой головке с коллектором типа «рыбий хвост» не имеет аналитического решения, поэтому анализ течения расплава в плоскощелевой головке был выполнен с помощью программного комплекса «ANSYS Polyflow».

При построении математической модели использовались следующие допущения:

- течение является полностью установившимся, ламинарным и изотермическим;
- расплав полимера является несжимаемым;

– на стенках системы каналов головки отсутствует проскальзывание, т. е. скорость течения на них равна нулю.

Так как плоскощелевая головка симметрична, для расчета с целью уменьшения временных затрат достаточно рассмотреть ее четвертую часть.

Для оценки равномерности распределения выходной скорости расплава полимера по ширине головки использовали стандартное отклонение, характеризующее разброс значений выходных скоростей расплава по ширине плоскощелевой головки относительно среднего значения скорости:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (w_i - \bar{w})^2}{n-1}}, \quad (1)$$

где $w_i = f(x_i)$ – скорость расплава в сечении x_i головки; n – количество сечений по ширине головки; \bar{w} – среднее значение скоростей по ширине выходного сечения рассчитанное по формуле

$$\bar{w} = \frac{\sum w_i}{n}. \quad (2)$$

Геометрические параметры экструзионной головки имели следующие начальные значения (рис. 1): угол канала коллектора $\alpha = 28^\circ$, высота щелевого зазора $h = 1$ мм, длина области вытеснения, прилегающая к боковым пластинам головки, $l = 7$ мм.

Объемная скорость расплава на входе в головку при моделировании составляла 130 мм^3 .

Результаты и их обсуждение

Исходя из гипотезы, что распределение скоростей по ширине головки подчиняется закону нормального распределения (закону Гаусса), качество распределения скоростей будем оценивать отношением ширины гауссовского распределения ($6S$) к средней скорости расплава \bar{w} (2)

$$k_w = 100 \frac{6S}{\bar{w}}, \%. \quad (3)$$

На рис. 2 представлены графики, характеризующие влияние объемной скорости потока расплава экструдата на значения коэффициента качества распределения скоростей на выходе из плоскощелевой головки (а) и требуемого давления (развиваемого экструдером) на входе в головку (б).

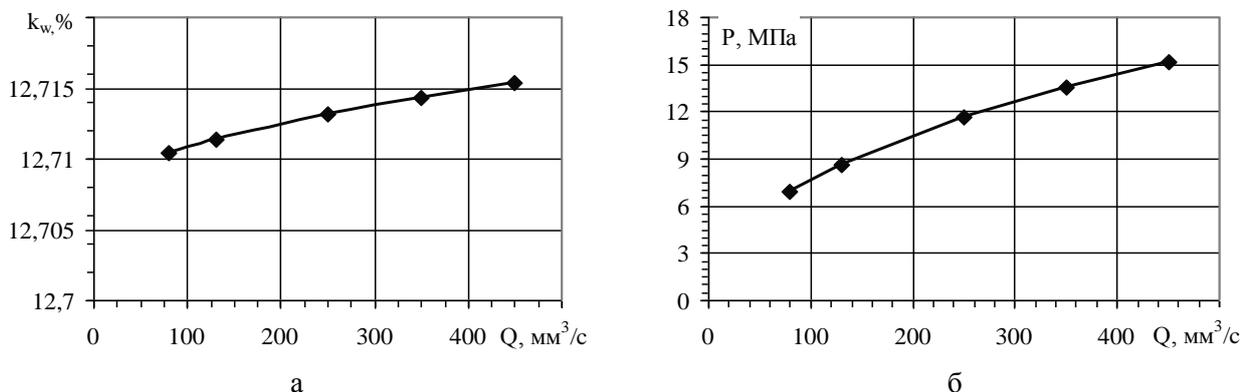


Рис. 2. Влияние объемной скорости расплава на коэффициент качества распределения скоростей экструдата на выходе из головки (а) и величину давления, создаваемого экструдером, на входе в головку (б)

Из графиков следует, что по мере увеличения объемной скорости экструдата наблюдается практически линейный рост давления с незначительным ($\sim 1\%$) изменением коэффициента качества распределения скоростей на выходе из экструзионной головки.

Данный результат дает основания предполагать получение равнотолщинной пленки при 5-кратном изменении производительности экструдера по расплаву без изменения конструктивных параметров головки.

На рис. 3 показано влияние вида композиционных материалов (ПЭНД 273-83, композиция 1, композиция 2) на давление и коэффициент качества распределения скоростей экструдата на выходе из головки.

Из рисунка видно, что для композиции 2, в котором в качестве наполнителя используется измельченный свекловичный жом, при прочих равных условиях давление на входе в головку заметно ниже, чем для ПЭНД 273-83 и композиции 1, наполненной пивной дробинкой. При этом изменение коэффициента качества распределения скоростей не превышает 4 %.

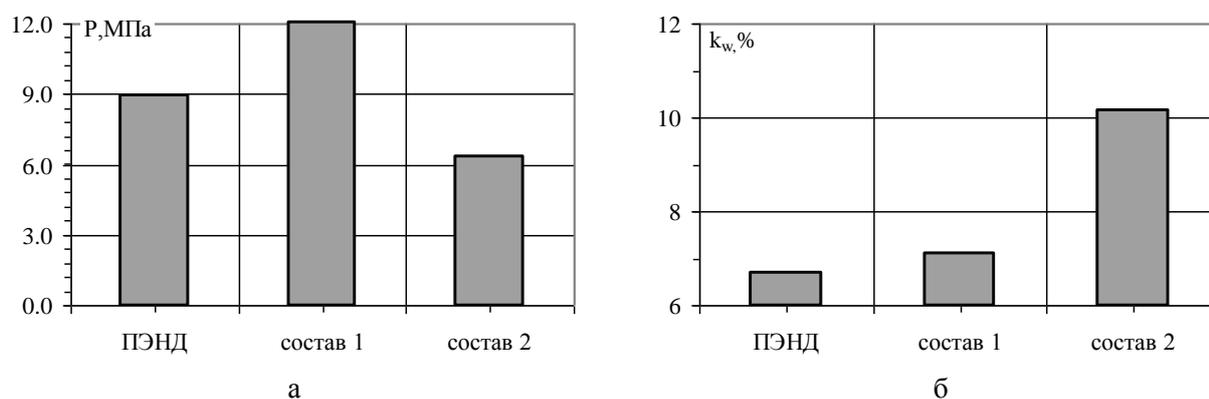


Рис. 3. Влияние вида композиционного материала на величину давления, создаваемого экструдером на входе в головку (а) и коэффициент качества распределения скоростей экструдата на выходе из головки (б)

В табл. 1 и 2 показано влияние значения коэффициента консистенции расплава и температуры головки на коэффициент качества распределения скоростей экструдата на выходе из головки.

Из данных следует, что при девятикратном изменении коэффициента консистенции расплава и росте температуры на $30\text{ }^\circ\text{C}$ изменение коэффициента качества распределения скоростей не превышает 1,2 %, что свидетельствует о возможности производства качественных пленок из различных полимеров без существенной перенастройки экструзионной головки.

Таблица 1

Влияние коэффициента консистенции k на коэффициент качества распределения скоростей k_w экструдата при $n = 0,359$

$k, \text{Па}\cdot\text{с}^n$	$k_w, \%$
10000	7,35
30000	6,34
50000	6,47
70000	6,41
90000	6,38

Таблица 2

Влияние изменения температурного режима T на коэффициент качества распределения скоростей k_w экструдата при $n = 0,359$

$T, ^\circ\text{C}$	$k_w, \%$
150	7,07
160	7,16
170	7,14
180	7,17

На рис. 4 представлены графики, отражающие влияние конструктивных параметров головки (длины l области вытеснения, прилегающей к боковым пластинам 7 и угла α коллектора 2, см. рис. 1) на величину коэффициента качества распределения скоростей экструдата.

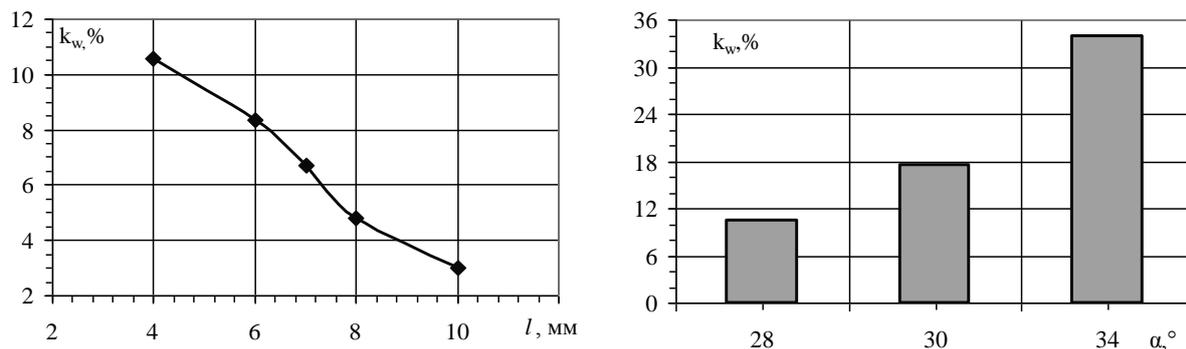


Рис. 4. Влияние длины области вытеснения l (а) и угла коллектора α (б) на коэффициент качества распределения скоростей экструдата

Из графиков следует, что изменение указанных параметров экструзионной головки оказывает наибольшее влияние на коэффициент качества. Для улучшения данного коэффициента при конструировании плоскощелевых головок целесообразно стремиться к уменьшению угла наклона α коллектора 2 и увеличению длины области вытеснения l .

Увеличение длины области вытеснения позволяет лучше распределить расплав по каналу плоскощелевой головки, однако, чрезмерный рост может привести к образованию застойных зон в канале и росту давления экструзии (табл. 3), что в целом негативно скажется на качестве полученной пленки.

Таблица 3

Влияние длины области вытеснения l после коллектора на давление P на входе в плоскощелевую головку

$l, \text{мм}$	$P, \text{МПа}$
4	8,57
6	8,52
7	8,96
8	9,1
10	9,09

Выводы

В результате численного моделирования установлено следующее:

- изменение длины области вытеснения головки l типа «рыбий хвост» в диапазоне 4-10 мм, угла α коллектора – 28-34° обуславливает изменение коэффициента качества распределения скоростей более чем на 30 %; оптимальные значения указанных параметров должны составлять: $l = 9$ мм, $\alpha = 28^\circ$;
- изменение скорости экструзии от 50 до 450 мм³/с, температуры расплава от 150 до 180 °С, коэффициента консистенции расплава от 10000 до 90000 Па·сⁿ, высоты формирующего плоскощелевого канала от 0,25 до 1 мм, вида композиционного материала (ПЭНД 273-83, составы 1 и 2 ухудшают коэффициент качества распределения скоростей расплава не более, чем на 2 %, что является свидетельством устойчивости работы разработанной экструзионной головки типа «рыбий хвост» и доказывает возможность получения равнотолщинной пленки без изменения конструктивных параметров головки и условий технологического процесса.

Библиография

1. Younes B., Fotheringham A. Factorial optimisation of the effects of extrusion temperature profile and polymer grade on as-spun aliphatic-aromatic co-polyester fibres III: mechanical properties // Journal of the textile institute. 2012. V. 103, N 2. P. 139–153.
2. Younes B., Fotheringham A., Mather R. Factorial Optimisation of the Effects of Melt Spinning Conditions on Biodegradable As-spun Aliphatic-Aromatic Co-Polyester Fibres // International polymer processing. 2011. V. 26, N 2. P. 150–163.
3. Басов Н.И., Брой В. Техника переработки пластмасс. М.: Химия, 1985. 528 с.
4. Микаэли В. Экструзионные головки для пластмасс и резины. СПб.: Профессия, 2007. 472 с.
5. Liu Y., Matuana L.M. Surface texture and barrier performance of poly(laktid acid)-cellulose nanocrystal extruden-cast films // Journal of applied polymer. 2019. V. 136. n. 9. P. 47594.
6. Соколов М.В., Кликов А.С., Беляев П.С., Однолько В.Г. Проектирование экструзионных машин с учетом качества резинотехнических изделий: монография. М.: Машиностроение, 2007. 292 с.
7. Сафулин Д.М. Чистяков Д.Б. Течение расплавов полимеров в каналах сложной геометрии. Обзорная информация. М.: НИИТЭХИМ, 1984. 35 с.
8. Виноградова В.К., Симоненко Н.А. Формующие головки, применяемые в экструзионном оборудовании для производства полимерных изделий. Обзорная информация. М.: ЦИНТИ – Химнефте-маш, 1988. 45 с.
9. Басов Н.И., Брагинский В.А., Казанков Ю.В. Расчет и конструирование формующего инструмента для изготовления изделий из полимерных материалов. М.: Химия, 1991. 352 с.
10. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб.: Профессия, 2007. 560 с.
11. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров / пер. с англ. под ред. Р.В. Торнера. М.: Химия, 1984. 632 с.
12. Уилкинсон У.Л. Неньютоновские жидкости / пер. с англ. под ред. А.В. Лыкова. – М.: Мир, 1964. 216 с.
13. Крыжановский В.К., Николаев А.Ф., Бурлов В.В. Технология полимерных материалов: Синтез, модификация, стабилизация, рециклинг, экологические аспекты: учебное пособие. СПб: Профессия, 2011. 536 с.
14. Раувендааль К. Экструзия полимеров. СПб.: Профессия, 2006. 768 с.
15. Володин В.П. Программы компьютерного анализа для проектирования и оценки работоспособности экструзионных головок // Пластикс. 2006. № 3. С. 35–39.
16. Клебанов Я.М., Давыдов А.Н., Папировский В.Л. Использование программного комплекса ANSYS в учебном процессе (Самарский государственный технический университет) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: cadfem.ru.
17. Tang D.H., Marchesini F.H., D'hooge D.R., Cardon L. Isothermal flow of neat polypropylene through a slit die and its die swell: Bridging experiments and 3D numerical simulations // Journal of non-newtonian fluid mechanics. 2019. V. 226. P. 33–45.
18. ANSYS Polyflow: CFD for Extrusion, Forming & Molding [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ansys.com/products/fluids/ansys-polyflow>

19. ANSYS Polyflow [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://cae-expert.ru/product/ansys-polyflow>.

20. Шабарин А.А., Шабарин А.А., Водяков В.Н., Кузьмин А.М. Биоразлагаемые композиционные материалы на основе полиолефинов и пивной дробины // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 17. С. 67–70.

21. Шабарин А.А., Шабарин А.А., Водяков В.Н. Получение биоразлагаемых композиционных материалов на основе полиэтилена и функционализированного методом алкоголиза сополимера этилена с винилацетатом // Вестник Мордовского университета. 2016. Т. 26. № 2. С. 259–268.

22. Шабарин А.А., Шабарин А.А., Водяков В.Н., Кузьмин А.М. Получение биоразлагаемых упаковочных материалов на основе полиолефинов и свекловичного жома // Техника и оборудование для села. 2017. № 7. С. 14–19.

ХИМИЯ

УДК 691.175.2

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СМЕСЕЙ ПОЛИ(Е-КАПРОЛАКТОНА) И ПОЛИ(ЭТИЛЕНА) В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ СОСТАВОВ

^{1,2}Абушахманова З.Р.*, ^{1,2}Масталыгина Е.Е., ^{1,2}Пантюхов П.В., ^{1,2}Попов А.А.

¹Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН

*zubarzhat.akh@gmail.com

Совместимость поли(ε-капролактона) и полиэтилена низкой плотности оценивали по деформационно-прочностным свойствам их смесей. Увеличение предела текучести, прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве характерны для механически совместимой системы при высоком и низком содержании поликапролактона.

Ключевые слова: механические свойства, полиэтилен, полимерный композит, смесевая композиция, поли(ε-капролактон), прочность при разрыве, удлинение при разрыве, модуль упругости.

TENSILE STRENGTH PROPERTIES OF POLY(ε-CAPROLACTONE) AND POLY(ETHYLENE) BLENDS IN A WIDE COMPOSITION RANGE

^{1,2}Abushakhmanova Z.R., ^{1,2}Mastalygina E.E., ^{1,2}Pantukhov P.V., ^{1,2}Popov A.A.

¹G.V. Plekhanov Russian University of Economics

²N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences

The compatibility of poly(ε-caprolactone) and low-density polyethylene was evaluated by the deformation-strength properties of their blends. Increases in yield strength, tensile strength and elongation at break are characteristic of a mechanically compatible system with high and low polycaprolactone content.

Keywords: mechanical properties, polyethylene, polymer composite, polymer blend, poly(ε-caprolactone), tensile strength, elongation at break, modulus of elasticity.

Введение

Основной задачей при создании новых материалов является придание им новых свойств, например, биоразлагаемости [1–3]. Зачастую введение биоразлагаемых компонентов приводит к снижению механических свойств основного полимера матрицы [4–5]. Ежегодно разрабатываются новые полимерные композиционные материалы (ПКМ), которые получены из двух или более компонентов, где один компонент – это матрица, в которой диспергированы другие компоненты, образуя границу раздела фаз [6]. Регулировать структуру и свойства конечных материалов возможно получая смеси полимеров. Известно, что полимеры плохо совместимы друг с другом и имеют ограниченную совместимость. Несмотря на это, термодинамически несовместимые полимеры могут быть совместимы в аморфных областях с образованием межфазных слоев. За счет боль-

шой вязкости систем в смесях полимеров не происходит расслаивания и материалы представляют собой целостные системы с распределением меньшей фазы в большей.

Моделью термодинамически несовместимых полимеров являются смеси на основе полиэтилена низкой плотности и поли(ϵ -капролактона). Полиэтилен низкой плотности (ПЭ) выбран поскольку он обладает хорошей технологичностью, высокой прочностью, эластичностью, ударной вязкостью, гибкостью, водостойкостью и отличной стабильностью. Поли(ϵ -капролактон) (ПКЛ) представляет собой универсальный синтетический биоразлагаемый полимер с низкой температурой плавления, который легко перерабатывается и может легко смешиваться с различными аморфными и кристаллическими полимерами для улучшения их свойств. При комнатной температуре он имеет аморфную структуру, мягкий и эластичный, но легко кристаллизуется и превращается в кристаллическую структуру, подобную структуре ПЭ, с исключительными механическими свойствами [7].

Целью данной работы являлось изучение взаимной совместимости и основных прочностных свойств смесей на основе полиэтилена низкой плотности и поликапролактона в широком диапазоне составов.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования был использован полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки LUTENE LB 7500N (LG CHEM, Южная Корея) и поли(ϵ -капролактон) (ПКЛ) торговой марки «Полиморфус» 600С (Shenzhen ESUN Industrial Co., Ltd, Китай) (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики полимеров, используемых в работе,
согласно данным технической документации производителей

Полимер	ПЭ	ПКЛ
Торговая марка, производитель	LUTENE LB 7500N (LG CHEM, Корея)	600С, (Shenzhen ESUN Industrial, Китай)
Плотность (г/см ³)	0,918	1,08–1,12
ПТР (г/10 мин)	7,5 (190 °С, 2,16 кг)	11–12 (160 °С, 2,16 кг)
Молекулярная масса (г/моль)	100 000	60 000
Температура плавления (°С)	107	58–60

Смеси ПЭ с ПКЛ получали смешиванием на лабораторных смесительных вальцах UBL-6175-BL (Китай), температура валков 130/140 °С, скорость вращения 8 об./мин, время смешения 10 мин. Содержание ПКЛ в смеси было 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 масс. %. После смешения на вальцах полученные смеси разрезали на куски, которые затем измельчали на роторно-ножевой мельнице РМ-120 (Вибротехник, Россия). После измельчения на мельнице из полученной крошки прессовали пленки на гидравлическом прессе с нагревом РПА-12 (Биолент, Россия) на алюминиевых пресс-формах с целлофановой подложкой с последующей закалкой в холодной воде. В результате прессования получили пленки толщиной 150-300 мкм.

Прочностные характеристики смесевых пленок исследовали при помощи универсальной испытательной машины GP UG 5 DLC-0,5 DVT (DEVOTRANS, Турция). Образцы для испытаний вырубались по типу 3 согласно ГОСТ 11262-дейст. «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Скорость хода траверсы 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

По результатам исследований деформационно-прочностных свойств были установлены три диапазона состава. Введение от 10 до 30 масс. % ПКЛ в матрицу ПЭ привело к образованию фазы включения ПКЛ в непрерывной фазе ПЭ. Это привело к снижению механических характеристик данных смесей: относительное удлинение чистого ПЭ составляло 450 %, а добавление 30 масс. % ПКЛ привело к снижению относительного удлинения до 20 %. Введение 30–70 масс. % ПКЛ в матрицу ПЭ привело к снижению основных механических свойств: относительное удлинение, прочность при разрыве и предел текучести. Это связано с инверсией фаз при которой образуются взаимопроникающие сетки на основе

ПЭ и ПКЛ. Третий диапазон наблюдается у смесей с содержанием от 70 до 90 масс. % ПКЛ. У данных образцов наблюдается постепенное увеличение прочностных характеристик с увеличением количества ПКЛ. Относительное удлинение для семей 80ПКЛ/20ПЭ составляет 400 %, а для чистого ПКЛ 1100 %, прочность при разрыве увеличилась с 13 МПа (80ПКЛ/20ПЭ) до 26 МПа (чистый ПКЛ) (рис. 1). Увеличение деформационно-прочностных характеристик у смесей, начиная с 70 % ПКЛ, говорит об образовании непрерывной структуры ПКЛ, в составе которого ПЭ является фазой включения. Таким образом, можно сделать вывод, что в промежуточных соотношениях одного полимера в другом (30–70 %) они не совместимы, а при крайних составах совместимы «механически» [8].

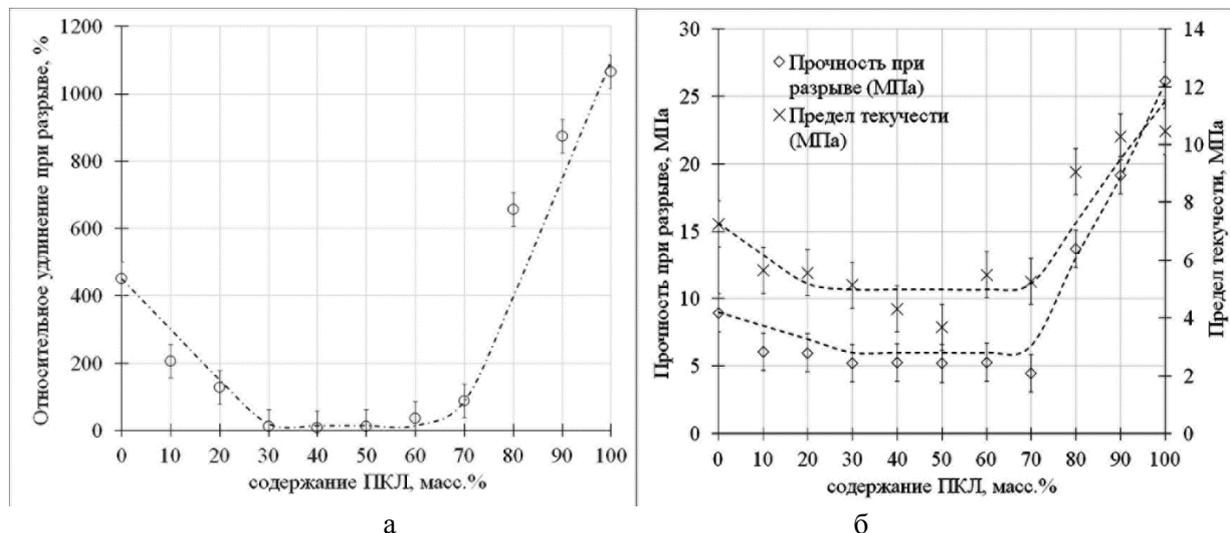


Рис. 1. Результаты деформационно-прочностных характеристик смесевых композитов: (а) – Относительное удлинение; (б) – Прочность при разрыве и предел текучести.

Заключение

Были получены смеси ПЭ с ПКЛ в широком диапазоне составов. Смеси с содержанием 10–30 масс. % ПКЛ в ПЭ представляли собой матрицу ПЭ с прерывной фазой ПКЛ. Введение ПКЛ в матрицу ПЭ привело к снижению всех параметров механических свойств. Относительное удлинение при разрыве линейно уменьшилось с 450 % (для 100 % ПЭ) до 20 % (30ПКЛ/70ПЭ). Далее наблюдался диапазон инверсии фаз (30–70 масс. % ПКЛ). Причём, для этих смесей были характерны минимальные значения всех параметров механических свойств (прочности при разрыве, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости). Для смесей с содержанием ПКЛ от 70 до 90 масс. % происходило постепенное увеличение значений всех параметров по мере увеличения содержания ПКЛ в смеси. Так, прочность при разрыве увеличилась с 4,5 МПа (для 70ПКЛ / 30ПЭ) до 26 МПа (для ПКЛ).

Благодарность

Авторы выражают благодарность финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (МК-3573.2022.1.3, «Создание биоразлагаемых полимерных материалов для медицинских трубок на основе полимолочной кислоты и адипиновых производных»). Исследования выполнены с использованием оборудования Центров коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова и ИБХФ РАН.

Библиография

1. Тертышная Ю.В., Пантюхов П.В., Ольхов А.А., Попов А.А. Влияние биодеструкторов на деградацию пленок на основе полиэтилена // Пластические массы. 2012. № 5. С. 61–63.
2. Шабарин А.А., Кузьмин А.М., Матюшкина Ю.И., Шабарин И.А. Получение биоразлагаемых полимерных упаковочных материалов на основе полиолефинов и древесной муки // Химия растительного сырья. 2022. № 2. С. 307–314.
3. Масталыгина Е.Е., Тюбаева П.М., Киселёв Н.В., Попов А.А. Фазовая структура и деформационно-прочностные свойства смесей полимолочной кислоты с гибкоцепными полиэфирами // Пластические массы. 2022. № 7-8. С. 27–29.

4. Шабарин А.А., Кузьмин А.М., Шабарин И.А., Бутяйкин В.В. Полимерные композиты на основе полиолефинов и тонко измельченной ячменной соломы // Экология и промышленность России. 2022. Т. 26, № 7. С. 4–9.
5. Пантюхов П.В., Хватов А.В., Монахова Т.В., Попов А.А., Колесникова Н.Н. Деструкция материалов на основе ПЭВД и природных наполнителей // Пластические массы. 2012. № 2. С. 40–42.
6. Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. и др. Основы технологии переработки пластмасс. М.: Химия, 2004. 600 с.
7. Hrnjak-Murgić Z., Rešček A., Ptiček Siročić A., Kratofil Krehula L., Katančić, Z. Nanoparticles in Active Polymer Food Packaging, 1st ed.; Smithers Pira: Shawbury, UK, 2015. P. 1–217.
8. Kalfoglou N.K. Compatibility of low-density polyethylene–poly(ϵ -caprolactone) blends // J. Appl. Polym. Sci., 1983. P. 2541–2551.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АГРООТХОДА – СКОРЛУПЫ АРАХИСА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Арзуманова Н.Б.*, Кахраманов Н.Т.

*Институт полимерных материалов Министерства науки
и образования Азербайджанской Республики*

*arzumanova-nushaba@rambler.ru

Исследованы физико-механические свойства композитных материалов в зависимости от концентрации скорлупы арахиса. Концентрацию скорлупы арахиса в композитах варьировали в пределах от 1 до 30 масс. %. Показано, что при повышении концентрации скорлупы арахиса в полимерной матрице до 30 масс. % значение прочности и относительного удлинения при растяжении уменьшается. Исследовано водопоглощение композитных материалов. Проведенное исследование показало потенциальную применимость скорлупы арахиса в качестве натурального наполнителя для полиэтилена низкой плотности.

Ключевые слова: биокompозит, агроотход, скорлупа арахиса, полиолефин, экологически чистый.

USE OF AGRO WASTE – PEANUT SHELL AS FILLER IN POLYMER COMPOSITES BASED ON LOW DENSITY POLYETHYLENE

Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T.

Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education Republic of Azerbaijan

The physicomechanical properties of composite materials were investigated depending on the peanut shell concentration. The peanut shell concentration in the composites was varied in the range from 1 to 30 wt. %. It has been shown that with an increase in the peanut shell concentration in the polymer matrix up to 30 wt. %, the value of strength and elongation at break decreases. The water absorption of composite materials was studied. The carrying out study has shown the potential applicability of peanut shells as natural filler for low density polyethylene.

Keywords: biocomposite, agro waste, peanut shell, polyolefin, eco friendly.

Введение

В последние несколько лет использование растительных волокон в качестве арматуры или наполнителя для полимерных композитов стало привлекательным с точки зрения экономики и экологии. Натуральные наполнители могут быть получены из нескольких источников, как из лесных, так и сельскохозяйственных ресурсов. Сельскохозяйственные отходы – агроотходы являются наиболее распространенным остатком возобновляемых ресурсов на земле [1]. Накопление их в больших количествах каждый год приводит не только к загрязнению окружающей среды, но и представляет собой экономическую проблему для компаний. Во всем мире производится около 10–50 миллиардов сухих тонн лигноцеллюлозных отходов в год [2]. Утилизация этих остатков может минимизировать экологические проблемы, связанные с их накоплением [3]. Агроотходы являются потенциальными кандидатами либо в качестве замены, либо в качестве дополнения к синтетическому волокну в различных применениях благодаря своим сопоставимым свойствам. Потенциальная применимость агроотходов неограниченна и быстро расширяется благодаря разнообразию уникальных характеристик, которые предлагают множество свойств, соответствующих различным требованиям [4, 5]. Кроме того, композитам, полученным из лигноцеллюлозных материалов, уделяется значительное внимание из-за их свойств: легкий доступ, низкая плотность, низкая стоимость, хорошая тепло- и звукоизоляция, экологичность, возобновляемость и удовлетворительные механические свойства, низкое энергопотребление [6].

Ореховые скорлупы – это один из источников возобновляемых лигноцеллюлозных материалов,

которые могут быть получены в качестве побочных продуктов сельского хозяйства [7]. Они часто используются в относительно недорогих применениях, таких как компосты, мульчи, удобрения и корма для животных [8]. В последнее время изучается их возможное применение в качестве наполнителей полимерных композитов.

Арахис (лат. *Arachis hypogaea*) является одним из самых популярных орехов и основных пищевых культур в мире, который способен производить скорлупу с большими объемами. В статистическом ежегоднике Международного совета по орехам и сухофруктам указано, что в сезоне 2021/2022 мировое производство арахиса (в скорлупе) превысило 50 миллионов тонн. Скорлупа арахиса составляет от 25 % до 30 % от общего веса зрелого арахиса [9]. В связи с этим арахисовая скорлупа представляется интересным кандидатом в качестве натурального наполнителя в композиционных материалах на основе полиолефинов. Следовательно, потребление арахисовой скорлупы в качестве наполнителя имеет тенденцию открывать новый путь применения в превращении агроотходов в полезные ресурсы в пластмассовой промышленности. В связи с этим целью данной работы являлась оценка возможности использования скорлупы арахиса в качестве бионаполнителя для полиэтилена низкой плотности.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15 803-020, предоставленной компанией SOCAR Polymer LLC, Сумгайыт, Азербайджан. Основные физико-механические свойства ПЭНП приведены в табл. 1.

Агроотход – скорлупа арахиса, используемый в качестве армирующего наполнителя, был получен на местном рынке. Как известно, скорлупа арахиса на самом деле представляет собой смесь полимеров, состоящую из частично кристаллических микрофибрилл целлюлозы и больших молекул аморфной гемицеллюлозы и лигнина. Химический состав скорлупы арахиса, как сообщается в литературе, следующий: целлюлоза – 35,7 %, гемицеллюлоза – 18,7 %, лигнин – 30,2 %, белок – 8,2 %, углеводы – 2,5 % и содержание золы – 4,7 % [10].

Таблица 1

Основные физико-механические свойства ПЭНП

Тип показателя	Показатель	Стандарт
Плотность при 23 °С, г/см ³	0,919	ISO 1183
Прочность при растяжении, МПа	11,3	ISO 527
Относительное удлинение при растяжении, %	600	ISO 527
Предел текучести при растяжении, МПа	9,3	ISO 527
Индекс текучести расплава (190°С/2,16 кг), г/10 мин	2	ISO 1133

Полимерные композиты на основе ПЭНП и скорлупы арахиса получали в процессе смешения на вальцах при температуре 170 °С. После расплавления ПЭНП на вальцах в течение восьми минут по частям вводили порошок скорлупы арахиса. Концентрация скорлупы арахиса в композитах варьировалась в пределах от 1 до 30 масс. %. На основе полученного полимерного композита прессовали пластины толщиной 1 мм при температуре 170 °С, время выдержки под давлением 30 мин. Под давлением 90 МПа снижали температуру пресованной пластины до комнатной температуры. Из пресованной пластины вырубали лопатки для определения механических свойств при растяжении полимерных материалов. Определение механических свойств при растяжении полимерных композитов осуществляли в соответствии с ASTM D638.

Исследование водопоглощения композитов проводилось в соответствии с ASTM D-570. Нарезанные образцы размером 30×30×3 мм сушили в вакууме при 45 °С в течение 24 часов, взвешивали, чтобы получить начальный сухой вес с точностью до 0,001 г, а затем погружали в дистиллированную воду при температуре 23 °С (±2) до насыщения. Через 24 часа образцы вынимали из воды, поверхность вытирали и взвешивали с помощью электронных весов (RADWAG AS 220.R2). Эта процедура повторялась каждые 24 часа. Процент водопоглощения рассчитывали следующим образом:

$$W(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100\%,$$

где m_0 – масса образца, предварительно высушенного до постоянной массы, г; m – масса образца после извлечения из воды, г.

Результаты и их обсуждение

Концентрация наполнителя и межфазная адгезия наполнитель/матрица являются фундаментальными факторами, которые влияют на механические свойства композитов армированных лигноцеллюлозными наполнителями. Качество межфазной адгезии зависит от ряда факторов, таких как природа наполнителя и полимерной матрицы, выбор наполнителя, аспектное отношение наполнителя, концентрация наполнителя, обработка наполнителя и метод переработки композита [11, 12].

На рис. 1 представлены экспериментальные результаты испытаний на растяжение композитов скорлупа арахиса/ПЭНП. Эта диаграмма отображает механические свойства композита при растяжении в зависимости от концентрации наполнителя. Введение наполнителя – скорлупы арахиса, аморфного по своей природе, снижает прочность при растяжении, которая непрерывно снижается с увеличением концентрации наполнителя.

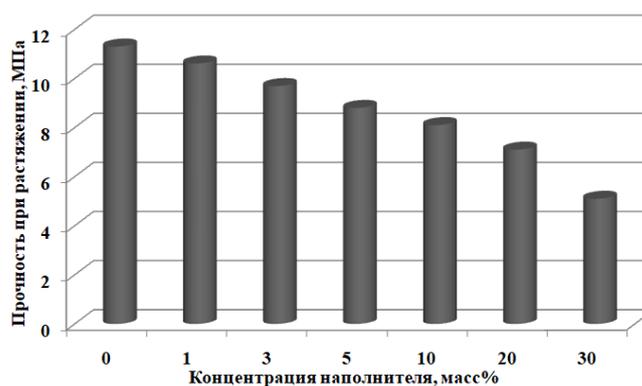


Рис. 1. Изменение прочности при растяжении при различной концентрации наполнителя

Снижение прочности при растяжении может быть связано с взаимодействием наполнитель-наполнитель, которое становится более выраженным, чем взаимодействие наполнитель-матрица. Другим фактором может быть плохая межфазная адгезия из-за различий в полярностях между полярным наполнителем из агроотхода и неполярной матрицей ПЭНП, которые могут вызывать и распространять участки для разрушения [13, 14]. Следовательно, плохое межфазное соединение между лигноцеллюлозным наполнителем и матрицей вызвано несовместимостью поверхности, что приводит к плохим поверхностным свойствам и дефектам материала, которые способствуют преждевременному механическому разрушению композитов.

На рис. 2 показано влияние концентрации наполнителя на относительное удлинение при растяжении биокompозитов на основе скорлупы арахиса и ПЭНП. Как видно из рис. 2 относительное удлинение при растяжении уменьшается с увеличением концентрации скорлупы арахиса. Снижение относительного удлинения при растяжении является обычным явлением, поскольку между наполнителем из агроотходов и ПЭНП существуют слабые связи.

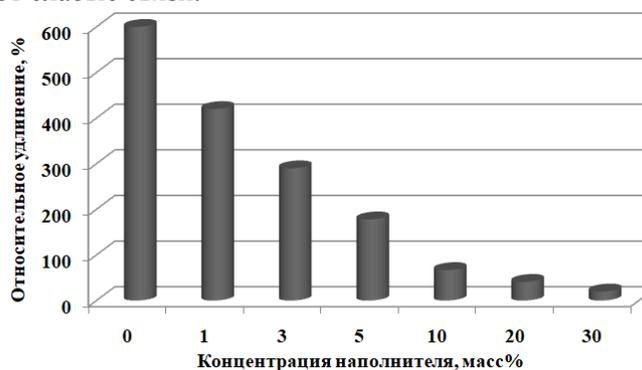


Рис. 2. Изменение относительного удлинения при различной концентрации наполнителя

При более высокой концентрации наполнителя наблюдалось резкое снижение относительного удлинения при растяжении, что чаще всего характерно для биокompозитов. Из-за плохого взаимодействия «полимер – наполнитель» слабые межфазные связи способствовали распространению трещин, и, таким образом, разрушение композитов при более низком значении удлинения происходило при увеличении концентрации наполнителя. Кроме того, введение скорлупы арахиса придало композитам жесткость, тем самым уменьшив их пластичность.

Степень водопоглощения композитов, армированных натуральным наполнителем, зависит от

температуры, концентрации наполнителя, ориентации наполнителя, проницаемости наполнителя, содержания пустот, гидрофильности отдельных компонентов и т. д. [15, 16]. На рис. 3 представлены кривые водопоглощения композитов скорлупа арахиса/ПЭНП при различной концентрации наполнителя. Результаты показали, что водопоглощение постепенно увеличивается с увеличением концентрации наполнителя, достигая точки насыщения, при которой содержание влаги почти остается постоянным.

Таким образом, более высокая концентрация наполнителя привела к большему поглощению воды. Стоит отметить, что молекулы воды могут легко смачивать композиты скорлупа арахиса/ПЭНП, а также проникать в композиты через пустоты, что приводит к более высокому индексу водопоглощения за короткое время воздействия. Это явление можно объяснить, рассмотрев механизмы диффузии воды в полимерных композитах на основе натуральных волокон.

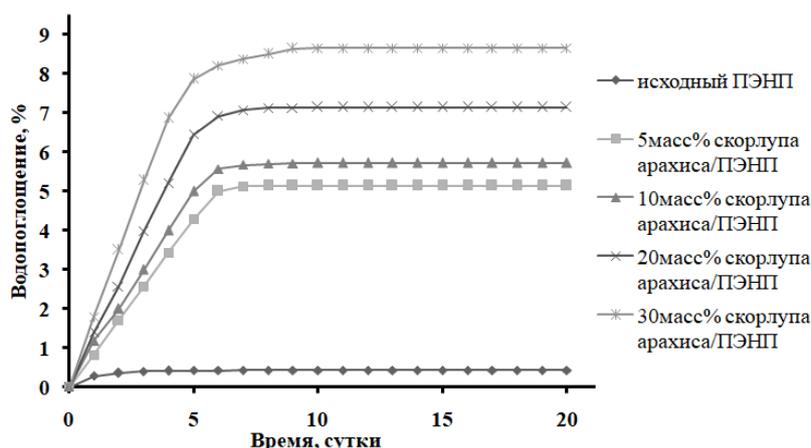


Рис. 3. Водопоглощение композитов при различной концентрации наполнителя

Обычно вода диффундирует в полимерные композиты тремя способами [17]. Во-первых, молекулы воды диффундируют в небольшие промежутки между полимерными цепями. Во-вторых, молекулы воды диффундируют через поры и щели на границе раздела между наполнителем и матрицей. В-третьих, молекулы воды диффундируют через микротрещины в матрице, возникающие при набухании наполнителя растительного происхождения. Скорлупа арахиса обладает естественной гидрофильностью. С одной стороны, в скорлупе арахиса присутствует большое число гидроксильных групп. С другой стороны, она представляет собой волокнистое вещество с множеством капилляров и большой площадью поверхности, поэтому легко впитывает воду.

Выводы

Результаты проведенной работы показали, что введение более высокой концентрации скорлупы арахиса в состав ПЭНП привело к снижению прочности при растяжении и относительного удлинения при растяжении из-за слабой межфазной связи между скорлупой арахиса и ПЭНП матрицей. А также было исследовано водопоглощение композитных материалов с помощью погружения образцов в дистиллированную воду при комнатной температуре до насыщения. Результаты показали, что водопоглощение постепенно увеличивается с увеличением концентрации наполнителя и это связано с естественной гидрофильностью скорлупы арахиса. В итоге можно сделать вывод о том, что натуральные волокна являются очень многообещающими материалами, которые можно использовать при разработке полимерных биокompозитов с использованием различных методов модификации поверхности волокон, чтобы улучшить межфазную адгезию между наполнителем из агроотходов и матричным полимером (ПЭНП).

Библиография

1. Motaung T.E., Liganiso L.Z. Critical review on agro waste cellulose applications for biopolymers // International Journal of Plastics Technology. 2018. V. 22, N 1. P. 185–216.
2. Nevarez L.M., Casarrubias L.B., Canto O.S., Celzard A., Fierro V., Gomez R.I., Sanchez G.G. Biopolymers-based nanocomposites: membranes from propionated lignin and cellulose for water purification // Carbohydrate Polymers. 2011. V. 86, N 2. P. 732–741.
3. Chatterjee A., Singh H. Development and characterization of peanut shell flour-polypropylene composite // Journal of The Institution of Engineers (India): Series D. 2019. V. 100, N 2. P. 147–153.
4. Akil H.M., Omar F.M., Mazuki A.A.M., Safiee S. Kenaf fiber reinforced composites: A review // Ma-

terials and Design. 2011. V. 32, N 8-9. P. 4107–4121.

5. Shalwan A., Yousif B.F. In State of Art: mechanical and tribological behaviour of polymeric composites based on natural fibres // *Materials and Design*. 2013. V. 48. P. 14–24.

6. Gholampour A.A., Ozbakkaloglu T. A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications // *Journal of Materials Science*. 2020. V. 55, N 3. P. 829–892.

7. Arzumanova N.B., Kakhramanov N.T. Polymer biocomposites based on agro waste: Part II. Husk, stalk and straw of some agricultural crops as dispersed filler // *New Materials, Compounds and Applications*. 2020. V. 4, N 3. P. 153–172.

8. Sutivisedsak N., Cheng H.N., Burks C.S. Johnson J.A., Siegel J.P., Civerolo E.L., Biswas A. Use of Nutshells as Fillers in Polymer Composites // *Journal of Polymer Environment*. 2012. V. 20, N 2. P. 305–314.

9. Perea-Moreno, M.A., Manzano-Agugliaro F., Hernandez-Escobedo Q., Perea-Moreno A.J. Peanut shell for energy: properties and its potential to respect the environment // *Sustainability*. 2018. V. 10, N 9. P. 3254.

10. Raju G.U., Kumarappa S. Experimental study on mechanical properties of groundnut shell particle-reinforced epoxy composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2011. V. 30, N 12. P. 1029–1037.

11. Pickering K.L., Efendy M.G.A., Le T.M. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2016. V. 83. P. 98–112.

12. Balla V.K., Kate K.H., Satyavolu J., Singh P., Dattatreya Tadimeti J.G. Additive manufacturing of natural fiber reinforced polymer composites: Processing and prospects // *Composites Part B: Engineering*. 2019. V. 174. P. 106956.

13. Obasi H.C., Onuegbu G.C. Biodegradability and mechanical properties of low density polyethylene/waste maize cob flour blends // *International Journal of Applied Science and Engineering Research*. 2013. V. 2, N 3. P. 242–249.

14. Nurshamila S.B., Hanafi I., Nadras O. The effect of Rattan filler loading on properties of Rattan powder filled polypropylene composites // *BioResources*. 2012. V. 7, N 4. P. 567–5690.

15. Akil H.M., Santulli C., Sarasini F., Tirillo J., Valente T. Environmental effects on the mechanical behaviour of pultruded jute/glass fibre-reinforced polyester hybrid composites // *Composites Science and Technology*. 2014. V. 94. P. 62–70.

16. Sreekumar P.A., Joseph K., Unnikrishnan G., Thomas S. A comparative study on mechanical properties of sisal-leaf fibre-reinforced polyester composites prepared by resin transfer and compression moulding techniques // *Composites Science and Technology*. 2007. V. 67, N 3-4. P. 453–461.

17. Zhang K., Liang W., Wang F., Wang Z. Effect of water absorption on the mechanical properties of bamboo/glass-reinforced polybenzoxazine hybrid composite // *Polymers and Polymer Composites*. 2021. V. 29, N 1. P. 3–14.

ПОЛИМЕРНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ КАМУФЛЯЖА С ЭФФЕКТОМ ИК-РЕМИССИИ

¹Зимнуров А.Р., ¹Гришин Р.А., ¹Козлова О.В.*, ²Санжеева Е.Б.

¹*Ивановский государственный химико-технологический университет*

²*ООО «БТК Текстиль»*

*ovk-56@mail.ru

Работа посвящена разработке конкурентоспособной технологии получения текстильных рисунков с требованиями маскировки в ночное время, а также обоснованию эффективности применения отечественных водных дисперсий акриловых полимеров при пигментном колорировании тканей, в том числе с рисунками под камуфляж по требованиям силовых структур. Предложен новый подход к созданию расцветок с ИК-ремиссией, основанный на поверхностной модификации камуфлированной ткани пигментно-полимерной композицией. Методы достижения поставленных в работе задач основаны на традиционных технологиях печати и заключительной отделки текстильных материалов. Эффективность разработанных технологий подтверждается широкими спектрофотометрическими исследованиями.

Ключевые слова: текстильные материалы, печать пигментами, водные дисперсии акриловых полимеров, ИК-ремиссия, камуфляж, модификация полимерами, пигментно-полимерная композиция, ночная маскировка.

POLYMER COATING FOR CAMOUFLAGE WITH THE EFFECT OF IR-REMISSION

¹Zimnurov A.R., ¹Grishin R.A., ¹Kozlova O.V., ²Sanzheeva E.B.

¹*Ivanovo State University of Chemical Technology*

²*LLC «BTK Textile»*

The work is devoted to the development of a competitive technology for obtaining textile patterns with the requirements of camouflage at night, as well as the rationale for the effectiveness of the use of domestic acrylic polymer aqueous dispersions in pigment coloring of fabrics, including those with camouflage patterns according to the requirements of law enforcement agencies. A new approach to the creation of colors with IR-remission based on the surface modification of camouflage fabric with a pigment-polymer composition is proposed. Methods for achieving the tasks set in the work are based on traditional technologies for printing and finishing textile materials. The effectiveness of the developed technologies is confirmed by extensive spectrophotometric studies.

Keywords: textile materials, printing with pigments, polymer modifiers, polymer-pigment compositions, camouflage, IR-remission, camouflage, polymer modification, pigment-polymer composition, night camouflage.

Введение

Важным инструментом тактики и успешных действий работников ряда важных профессий является скрытность и хорошая маскировка. Назначение специальной ткани с камуфлирующей окраской – замаскировать, скрыть объект как в видимой, так и в ИК-области путем разбивки его силуэта на пятна различной формы и окраски. Сама ИК-ремиссия представляет собой свойство текстильного материала (ТМ) отражать инфракрасные лучи.

Целью настоящей работы явилось обоснование эффективности применения отечественных водных дисперсий акриловых полимеров при пигментном колорировании тканей, в том числе с рисунками под камуфляж по требованиям силовых структур, а также разработка рецептур полимерного покрытия для выявления оптимальных концентраций ахроматического пигмента, способствующего получению эффекта ИК-ремиссии.

Эксперимент

Объектами исследования явились пигменты и акриловые сополимеры отечественного производства, а также текстильные материалы различного волокнистого состава с рисунком под камуфляж (рис. 1). Полимерную основу композиции составляет акриловый термореактивный сополимер Рузин-14и (ООО «Сван», Россия), обеспечивающий, как было показано в ранних работах кафедры ХТВМ ИГХТУ [1–3], получение прочной фиксации пигментов с улучшенными физико-механическими показателями окраски.

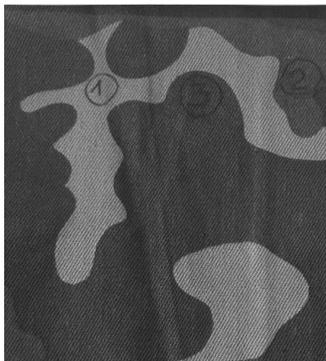


Рис. 1. Вид рисунка под камуфляж (цифрой 1 обозначен цвет хаки, полученный после покрытия пигментно-полимерной композицией с концентрацией черного пигмента 0,25 г/кг)

Технология получения эффекта маскировки в приборах ночного видения заключается в том, что на напечатанный под «камouflаж» текстильный материал ракельным способом или методом прямой печати через сетчатый шаблон наносится загущенная композиция, содержащая водную дисперсию акрилового полимера, акриловый загуститель и черный пигмент (вязкость композиции регулируется концентрацией загустителя в зависимости от используемого способа нанесения). После сушки и фиксации при температуре 150 °С в течение 2–3 минут рисунок приобретает свойство ИК-ремиссии.

Спектральные кривые снимали с напечатанных образцов с помощью спектрофотометра Lambda с приставкой, позволяющей оценить отражение в рабочем диапазоне 250–1100 нм, т. е. в зоне ближней области ИК-излучений.

Результаты и их обсуждение

Авторы показали [4–6], что выбор способа пигментно-полимерного покрытия обусловлен экономическими и технологическими соображениями: при достижении маскировочного эффекта на гладко окрашенной ткани целесообразнее использовать ракельный метод, а при уменьшении ремиссии камуфляжа, более эффективен метод прямой печати через сетчатый шаблон. Разница заключается лишь в специально подобранной рабочей вязкости состава.

На рис. 1 показан вид камуфлированной ткани, на которую дополнительно нанесено пигментно-полимерное покрытие с концентрацией пигмента черного 0,25 г/кг и цифрой 1 отмечен цвет, с которого снимали спектральную характеристику в видимой и ближней ИК-области спектра.

Эффект ремиссии окрасок в диапазоне ближней ИК-области спектра оценивали до и после нанесения покрытия. На рис. 2, на примере одного из пятен цвета хаки получены характеристические кривые отражения исходной окраски и после покрытия пигментно-полимерной композицией. Анализ полученных спектров показывает снижение отражения в ИК-области спектра с 65 % до 30 %. Это значительное снижение говорит о получении эффекта маскировки цвета в ночное время.

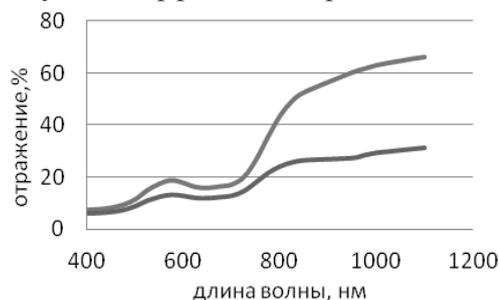


Рис. 2. Спектральные характеристики окрасок цвета хаки: верхняя кривая – исходный цвет; нижняя – с поверхностной модификацией пигментно-полимерной композицией

Получены допустимые диапазоны концентрационных добавок принтекса черного как в печатные краски для импортозамещения в классической технологии, так и в модифицирующей пигментно-полимерной композиции. На рис. 3 показаны спектральные кривые отражения, снятые с напечатанной импероном Blue К-В окраски до (верхняя спектральная кривая) и после модификации полимерной композицией с различным содержанием в ней черного пигмента.

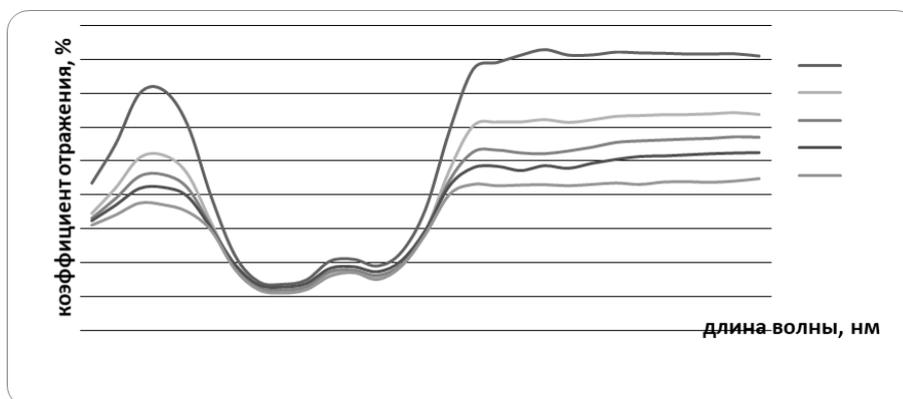


Рис. 3. Спектральные кривые отражения, снятые с напечатанной импероном Blue К-В окраски до и после модификации полимерной композицией с содержанием черного пигмента:
1 – до модификации; 2 – 0,25 г/кг; 3 – 0,5 г/кг; 4 – 1,0 г/кг; 5 – 3,0 г/кг

При анализе кривых можно отметить изменения уровня отражения при изменении концентрации черного пигмента в модификаторе. И если показатели отражения исходной окраски находятся на уровне 80 % для голубого пигмента, то при увеличении концентрации черного пигмента в модификаторе с 0,25 г/кг до 3 г/кг уровень отражения снижается до 45 %.

Проведена большая работа по модификации напечатанных под камуфляж образцов различной гаммы оттенков (серо-голубого, хаки, желто-коричневого, желто-зеленого и красно-коричневого) на хлопчатобумажных тканях саржевого переплетения и построены цветовые охваты в колористической системе СМΥК.

Для испытания материала на отражающие свойства инфракрасного излучения применялась система ночного видения, а именно бинокль ночного видения Yukon NVB Viking 3,5x40 RX (Yukon Advanced Optics®). Наблюдение велось в полной темноте, при температуре окружающей среды +5 °С за объектом, одетым в обычный маскировочный костюм, в руках которого находится такая же ткань, из которой пошит костюм, но дополнительно обработанная по разработанной авторами технологии.

Из фото на рис. 4 видно, что в обычном маскировочном костюме очертания человека 1 хорошо видны в приборах ночного видения, а модифицированный материал 2, который находится в руках объекта 1 на рис. 4а и которым покрыт объект на рис.4б, практически сливается с ландшафтом.



Рис. 4. Ночная съемка: 1 – костюм из ткани с рисунком «мох»;
2 – модифицированная ткань с рисунком «мох»

Далее будет проведена широкая серия подработок по воспроизводству цветов под эталоны, соответствующие цветам различного колорита окружающей среды.

Выводы

Таким образом, в настоящей работе предложена отечественная технология получения эффекта ИК-ремиссии на текстильных материалах (в том числе с рисунком камуфляж). Используемые для оценки эффекта ИК-ремиссии спектральный и фотографический методы дали объективную оценку, подтверждающую достоверность полученных результатов.

Библиография

1. Меленчук Е.В., Козлова О.В., Алешина А.А. Использование дисперсий акриловых полимеров при печати тканей пигментами // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2011. № 1. С. 13–20.
2. Меленчук Е.В., Захарченко А.С., Козлова О.В. Технология крашения текстильных материалов пигментами // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2010. № 7 (328). С. 37–40.
3. Зеленкова Т.Н., Козлова О.В., Ширманова В.В., Хахин С.Н. Использование акриловых полимеров в переводной печати по хлопчатобумажным тканям // Российский химический журнал. 2018. Т. 62, № 3. С. 18–22.
4. Зимнуров А.Р., Козлова О.В., Одинцова О.И. Современное состояние и перспективы развития технологии получения текстиля с ИК-ремиссией // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2020. № 4. С. 40–44.
5. Гришин Р.А., Зимнуров А.Р., Санжеева Е.Б., Козлова О.В., Одинцова О.И. Полимерное покрытие для придания текстильным рисункам эффекта ИК-ремиссии // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2022. Т. 66, № 2. С. 28–32.
6. Санжеева Е.Б., Одинцова О.И., Козлова О.В. Современные достижения в области применения водных дисперсий акриловых полимеров в производстве текстиля // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности 2022, № 1 (397). С. 196–200.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ВЫХОДА ОБЛЕПИХОВОГО МАСЛА ОТ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ

¹Кокоева А.А.*, ¹Гавашели Г.Ш., ¹Фиапшева С.А., ¹Вариева Д.М., ²Мазлоева Ф.М.

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

²Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

*al-aneta@mail.ru

Приведены результаты получения масла из плодов облепихи крушиновидной (*Hippophae Rhamnoides L.*), выращенные в естественных условиях Кабардино-Балкарской Республики. С помощью различных физико-химических методов получены масла и определены выходы масла из плодов облепихи в зависимости от способов получения. Полученные данные показывают, что экстракция органическими растворителями дают выход масла до 96 %.

Ключевые слова: облепиха крушиновидная, масло, каротиноиды, витамин Е, экстракция, диффузионный способ, Кабардино-Балкарская Республика.

INVESTIGATION OF THE DEPENDENCE OF THE YIELD OF SEA BUCKTHORN OIL ON THE METHODS OF PRODUCTION

¹Kokoeva A.A., ¹Gavasheli G.S., ¹Fiapsheva S.A., ¹Varieva D.M., ²Mazloeva F.M.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Kabardino-Balkar State Agrarian University

The results of obtaining oil from the fruits of buckthorn buckthorn (*Hippophae Rhamnoides L.*), grown in natural conditions of the Kabardino-Balkarian Republic, are presented. Using various physico-chemical methods, oils were obtained and the yields of oil from sea buckthorn fruits from the production methods were determined. The data obtained show that extraction with organic solvents yields oil up to 96 %.

Keywords: buckthorn buckthorn, oil, carotenoids, vitamin E, extraction, diffusion method, Kabardino-Balkarian Republic.

Введение

В Кабардино-Балкарской Республике облепиха (*Hippophae Rhamnoides L.*) распространена на равнине, в предгорных и горных районах, произрастая в основном по берегам и в поймах рек и редко на лугах. Она представляет собой кустарник или небольшое дерево, достигающее в высоту 3–4 м. Листья линейные или линейно-ланцетные, длиной 2–8 см, почти сидячие. Сверху серовато-зеленые, снизу сербристые. Пестичные цветки по 2–5 в пазухах веточек. Плод – сочная костянка [1].

Облепиховое масло является наиболее ценным продуктом переработки ягод облепихи и обладает многочисленными применениями в медицинской практике благодаря уникальному составу триглицеридов. Высокая стоимость и эффективность сделала облепиховое масло привлекательным для разработки новых методов выделения.

В настоящее время наиболее распространены следующие способы получения облепихового масла: экстракционный с использованием экстрагентов различной природы с получением экстракта с содержанием каротиноидов от 400 до 1200 мг/100 г и с последующим разбавлением подсолнечным маслом.

Также применяется непосредственная экстракция плодов облепихи подсолнечным маслом (содержание каротина и каротиноидов не менее 180 мг/100 г) [2].

Идентификация облепихового масла как лекарственного средства, полученного экстракцией плодов облепихи подсолнечным маслом, согласно фармакопейной статье Р № 000245/02-2003 проходит по следующим показателям: содержание каротина и каротиноидов не менее 180 мг/100 г и содержание токоферолов не менее 110 мг/100 г. По этим показателям облепиховое масло относится к медицинским препара-

там. Варьирование количества каротиноидов от 50 мг до 100 г и более позволяет отнести облепиховое масло к биологически активным добавкам, на которые разрабатываются технические условия. Из представленных выше данных следует, что под названием облепиховое масло реализуется его смесь с подсолнечным.

Количественный и качественный состав масла из мякоти облепихи непостоянен и зависит от физиолого-генетических особенностей сорта облепихи, агроклиматических условий ее выращивания, анатомической локализации в плодах [3–5]. Это значительно усложняет получение облепихового масла со стабильным составом, отрицательно сказывается на рентабельности производства, требует разработки новых подходов и решений как в области селекции облепихи, так и в области технологии выделения масла [6, 7]. В связи с этим в научно-технической литературе вопросам изучения облепихового масла уделяется большое внимание.

Экспериментальная часть

Для получения облепихового масла предлагаются различные методы: экстракционный с использованием органических растворителей, пресловый, диффузионный при нагревании в растительном масле. На практике, как правило, используют комбинацию из нескольких перечисленных методов. В качестве сырья применяют свежие, замороженные, ферментированные, сухие плоды, сухой жом с семенами, сухой жом без семян, семена, оболочка. Для определения наиболее оптимального способа получения масла, т. е. масла с наибольшим выходом биологически активных веществ, нами были использованы следующие методы.

1. Диффузионный способ – предусматривает сушку жома плодов облепихи после выделения сока и последующее диффузионное извлечение масла и липидорастворимых веществ из сухого жома растительным маслом. В качестве растительного масла использовали рафинированное подсолнечное и оливковое масла. Экстракцию проводили на водяной бане при температуре не более 60 °С в течение 8 часов при перемешивании.

2. Экстракционный метод – проводится с использованием различных органических низкокипящих растворителей. В качестве растворителей использовали этиловый спирт 40 %-ный и гексан, которые в дальнейшем перегоняли. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета в течение 8 часов. Экстрагировали сухой жом, высушенный при температуре 60 °С.

Обсуждение результатов

Выход масел, полученных перечисленными методами, указан в табл. 1.

Таблица 1

Выход облепихового масла от методов получения

Методы получения масла	Выход, %	Литературные данные, %
Экстракция мякоти плодов облепихи подсолнечным маслом	57	50–60
Экстракция мякоти плодов облепихи оливковым маслом	52	50–60
Экстракция мякоти плодов облепихи этиловым спиртом 40 %	72	60–70
Экстракция мякоти плодов облепихи гексаном	96	до 98

Как следует из представленных данных, наибольший выход облепихового масла получается при экстракции органическими растворителями. Преимуществом экстракционного метода получения облепихового масла является высокая производительность. Метод позволяет получить большие объемы масла в короткие сроки.

Недостатки экстракционного метода.

- Использование растворителя. Этот метод требует использования химических растворителей, которые могут быть вредными для здоровья и окружающей среды, если не используются правильно.
- Необходимость специального оборудования. Для проведения экстракционного процесса требуется специальное оборудование, что может затруднять его применение в домашних условиях.

Диффузионный метод маслами, хоть и уступает по выходу, но имеет ряд преимуществ:

1. Сохранение питательных веществ. При использовании диффузионного метода извлечения масла сохраняются все полезные вещества, содержащиеся в ягодах облепихи, такие как витамины, антиоксиданты и жирные кислоты.

2. Экологическая чистота. Диффузионный метод не применяет химические растворители или тепло, поэтому он более экологически чистый, чем другие способы извлечения масла.

3. Масло высокого качества. Благодаря бережному извлечению масла из ягод облепихи, получаемое масло имеет высокое качество и сохраняет свои полезные свойства.

Недостаток диффузионного метода получения облепихового масла – это медленный процесс. Извлечение масла из ягод облепихи с помощью диффузионного метода может занимать больше времени, чем другие способы, такие как холодное отжимание или экстракция растворителями. Эти методы имеют свои преимущества и недостатки, и выбор между ними зависит от конкретной цели извлечения. Например, диффузионный метод может быть более подходящим для получения масла облепихи с высоким содержанием жирных кислот, в то время как экстракционный метод может быть более эффективным для получения конкретных биологически активных веществ. В целом, оба метода предоставляют возможность получения ценных компонентов облепихи для использования в пищевой, косметической и медицинской промышленности.

Заключение

Таким образом, изучены разные методы получения облепихового масла. Показано, что выход зависит от способа получения и наибольший выход составляет 96 % с помощью экстракции гексаном.

В дальнейшем исследования будут посвящены исследованию физико-химических и биологически-активных свойств полученных масел.

Библиография

1. Галушко, А.И. Флора Северного Кавказа. Определитель. Т. 2. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1980. 352 с.
2. Кошелев Ю.А. Агеева Л.Д. Облепиха. Бийск: НИЦ БПГУ им В.М. Шукшина, 2004. 320 с.
3. Nicolova K., Panchev I., Sainov S. Optical characteristics of oil, obtained from sea-buckthorn (*Hippophaerhamnoides* L. – *Elaeagnaceae*) // *Eur. Food Res. Technology*. 2006. V. 233. P. 843–847.
4. Сидоров Р.А., Цыдендамбаев В.Д. Биосинтез жирных масел у высших растений // *Физиология растений*. 2014. Т. 61, № 1. С. 3.
5. Хуухэнхуу Б.Л. Технология производства облепихового масла // *Материалы III Межд. симпозиума по облепихе*. Новосибирск, 24–29 августа 1998 г. Новосибирск, 1998. С. 66.
6. Тринеева О.В., Сафонова Е.Ф. Сравнительная характеристика растительных масел и масляных экстрактов, применяемых в фармации // *Химия растительного сырья*. 2013. № 4. С. 77–82.
7. Тринеева О.В., Сафонова И.И., Сафонова Е.Ф., Сливкин А.И. Определение биологически активных веществ в плодах облепихи крушиновидной // *Химия растительного сырья*. 2013. № 3. С. 181–186.
8. Горемыкина М.В., Верещагин А.А., Кошелев Ю.А., Першин Н.С., Петров А.С. Состав глицеридов облепихового масла Алтайского края // *Химия растительного сырья*. 2014. № 4. С. 197–201.
9. Муравьев И.П. Основной способ получения облепихового масла репрессованием // *Тез. докл. III Всес. съезда фармацевтов*. 14–17 октября 1980 г. Кишинев, 1980. С. 54.
10. Терещук Л.Ю. Особенности получения облепихового масла при комплексной переработке плодов облепихи // *МЖП*. 1999. № 4. С. 28.
11. Кошелев Ю.А. О некоторых проблемах промышленной переработки облепихи // *Сб. научных трудов «Новое в биологии, химии и фармакологии облепихи» / Академия наук СССР, Сибирское отделение*. Новосибирск: Наука, 1991. С. 161.
12. Патент РФ № 2144061 Способ получения сока и масла из ягод облепихи / Михеев С.О. 7С11В1/00, БИ № 1, 2000.
13. Мяделец М.А., Кукушкина Т.А., Воробьева Т.А., Шалдаева Т.М. Биологически активные вещества и антиоксидантная активность растений рода *Agastache Clayton Ex. Groun* (*Lamiaceae* L.), культивируемых в условиях среднего Урала // *Химия растительного сырья*. 2014. № 4. С. 147–152.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОИАНИЛИНА И ТЕТРААНИЛИНА В МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СЛОЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ

^{1,2}Малахова Ю.Н.*, ²Бартенева В.М., ¹Ступников А.А., ³Ягудаева Е.Ю., ^{2,3}Зубов В.П.

¹*Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»*

²*МИРЭА – Российский технологический университет*

³*Институт биоорганической химии им. Ак. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова РАН*

*j.malakhova@mail.ru

В работе установлено, что эмеральдиновое основание полианилина формирует аморфный ленгмюровский слой, тогда как тетраанилина – кристаллический, соответствующий кристаллической решетке ЭО-II. Напротив, эмеральдиновая соль полианилина, протонированная соляной кислотой, формирует кристаллическую тонкую пленку, соответствующую кристаллической решетке ЭС-I, тогда как тетраанилина, протонированная камфорсульфоновой кислотой – аморфный мономолекулярный слой.

Ключевые слова: полианилин, тетраанилин, ленгмюровский слой, структурообразование.

STRUCTURE FORMATION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE POLYANILINE AND TETRAANILINE IN MONOMOLECULAR LAYERS ON A LIQUID SURFACE

^{1,2}Malakhova Yu.N., ²Barteneva V.M., ¹Stupnikov A.A., ³Yagudaeva E.Yu., ^{2,3}Zubov V.P.

¹*National Research Center «Kurchatov Institute»*

²*MIREA – Russian Technological University*

³*Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry RAS*

The paper shows that the emeraldine base of polyaniline forms an amorphous Langmuir film, while tetraaniline forms a crystalline film corresponding to the EO-II crystal cell. On the contrary, the emeraldine salt of polyaniline protonated with hydrochloric acid forms a crystalline thin film corresponding to the ES-I crystal cell, while tetraaniline protonated with camphorsulfonic acid forms an amorphous monolayer.

Keywords: polyaniline, tetraaniline, Langmuir film, structure formation.

Введение

Электропроводящие поли- и тетраанилин благодаря термической и химической стабильности, способности вступать в окислительно-восстановительные реакции, относительно высокой проводимости применяют в качестве материалов при создании изделий и устройств органической электроники [1–5]. В процессе полимеризации анилина формируется островковая супрамолекулярная структура его олигомеров [6], в результате чего образуется полимер с чередующимися аморфной и кристаллической фазами, что значительно усложняет понимание механизмов электронной проводимости и приводит к ограниченной растворимости, сложности контроля морфологии и электрофизических характеристик тонкопленочных покрытий и композитов.

Таких недостатков лишены электропроводящие олигомеры анилина, на основе которых можно создавать высокочувствительные системы, способные обратимо менять свои физико-химические характеристики [7], например, потенциал при сорбции на их поверхности одноцепочечных молекул ДНК [8], а также различных штаммов вирусов и бактерий [9]. Использование тетраанилина в качестве органического полупроводника перспективно для применения в электрохимических мемристивных устройствах [10]. Мемристивные устройства на основе полианилина [11–14] служат элементной базой для создания нейроморфных сетей, способных к обучению [15] и линейных перцептронов [16]. В то же время такие устройства характеризуются нестабильностью электрофизических свойств из-за сложности контроля морфологии, степени кристалличности и степени протонирования пленки полианилина [17]. Одним из методов формирования тонкопленочных покрытий контролируемой толщины и структуры является перенос на твердые подложки предварительно сформированных на поверхности жидкости ленгмюровских

слоев, поэтому структурообразование важно изучать именно в тонких пленках на поверхности жидкости [18] и твердых подложках [19].

Целью данной работы является исследование процессов структурообразования электропроводящих полианилина и тетраанилина в формах эмеральдиновых оснований и солей в мономолекулярных слоях на поверхности жидкости.

Экспериментальная часть

В рамках данной работы был использован полианилин в виде эмеральдинового основания (ПАНИ-ЭО) с молекулярной массой 10 000 г/моль (Sigma-Aldrich, США). Тетраанилин в виде эмеральдинового основания (ТАНИ-ЭО) с молекулярной массой 441,2 г/моль был синтезирован и охарактеризован по методике [20]. Эмеральдиновые соли полианилина (ПАНИ-ЭС-НСl) и тетраанилина (ТАНИ-ЭС-КСК) были получены протонированием соляной (СигмаТек, Россия) и (1S)-(+)-10-камфорсульфоновой (КСК, Acros Organics, Бельгия) кислотами, соответственно. Были приготовлены 0,1 %-ный р-ры ПАНИ-ЭО и ПАНИ-ЭС-НСl в N-метил-2-пирролидоне, ТАНИ-ЭО и ТАНИ-ЭС-КСК в смеси диметилсульфоксида с толуолом (все растворители – ч.д.а., Компонент-Реактив, Россия) в соотношении 1:1. Формирование ленгмюровских монослоев проводили на установках Minitrough Extended и Minitrough (KSV, Финляндия) с максимальной площадью межфазной поверхности 558 см² и 740 см² при сжатии между подвижными барьерами со скоростью 7,5 см² мин⁻¹. В качестве субфазы были использованы деминерализованная с помощью Milli-Q (Millipore, США) вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм см (при 25 °С), 0,01 М водные растворы НСl и КСК с рН=2,0, термостатируемые при температуре 20 °С. Поверхностное давление измеряли по методу Вильгельми при помощи шероховатой платиновой пластинки с точностью до 0,1 мН м⁻¹. Поверхностный потенциал измеряли по методу вибрирующего электрода при помощи датчика SPOT (KSV, Финляндия) с точностью до 1 мВ. Морфология поверхности ленгмюровского слоя непосредственно на поверхности воды была визуализирована при помощи брюстеровского микроскопа ВМ300 (KSV, Финляндия). Оптические микрофотографии геометрически скорректированы с учетом наблюдения под углом Брюстера 53,1° и соответствуют участку межфазной поверхности 200×200 мкм². Структурообразование непосредственно в ленгмюровских пленках на поверхности субфазы было определено при поверхностном давлении 15 мН/м методом рентгеновской дифракции под скользящим углом на станции Ленгмюр Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» при энергии пучка 13,6 кэВ и угле падения на слой $\mu = 0,071^\circ$ (70 % от критического) в атмосфере насыщенного водяными парами гелия.

Результаты и обсуждение

Составное повторяющееся звено ПАНИ и молекула ТАНИ содержат гидрофобные фрагменты в виде ароматических колец и гидрофильные амино-группы, в которых атом азота с неподеленной парой электронов способен к образованию водородной связи с водой. Поэтому они формируют ленгмюровские слои после растекания растворов по поверхности воды и водных растворов кислот. Типичные изотермы поверхностного давления и поверхностного потенциала для сжатия ленгмюровских слоев, сформированных на границе раздела жидкость-воздух после растекания растворов ПАНИ-ЭО и ТАНИ-ЭО показаны на рис. 1а, ПАНИ-ЭС+НСl и ТАНИ-ЭС+КСК – на рис. 1б. Для представления изотерм полимера и олигомера в единой системе координат в качестве оси абсцисс выбрана доля площади межфазной поверхности.

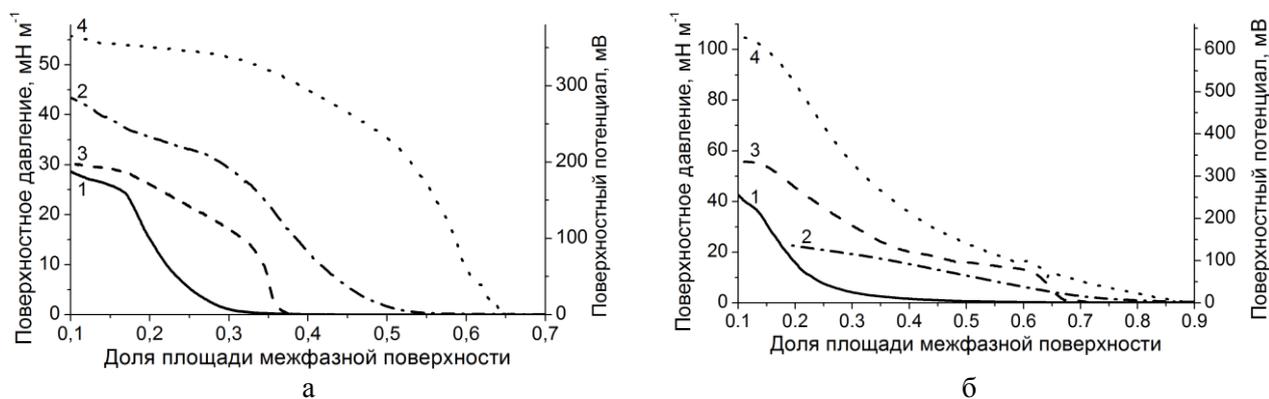


Рис. 1. Изотермы поверхностного давления (1, 2) и поверхностного потенциала (3, 4) сжатия ленгмюровских пленок при Т 20 °С: а – ПАНИ-ЭО (1, 3) и ТАНИ-ЭО (2, 4) на поверхности воды, б – ПАНИ-ЭС+НСl на поверхности водного раствора НСl рН=2,0 (1, 2) и ТАНИ-ЭС+КСК на поверхности водного раствора КСК рН=2,0 (3, 4).

Морфология поверхности ленгмюровских пленок, показанная на рис. 2, позволяет предположить их формирование и деформацию в двумерном конденсированном состоянии независимо от формы эмеральдиновых оснований или солей. Поверхностный потенциал (рис. 1а, б кривые 3, 4) в области островков мономолекулярного слоя на поверхности жидкости (рис. 2а, в, д, ж) во всех случаях возрастает раньше поверхностного давления при уменьшении площади межфазной поверхности. Слияние островков в сплошной слой (рис. 2б, г, е, з), сжимающийся при уменьшении межфазной поверхности, сопровождается ростом поверхностного давления. При этом морфология поверхности ленгмюровских пленок ТАНИ-ЭО (рис. 3в, г) зернистая, в противовес однородной в остальных случаях. Вероятно, зернистая текстура наблюдается вследствие отражения луча оптического лазера брестеровского микроскопа от граней двумерных кристаллитов, формирование ленгмюровского слоя ТАНИ-ЭО кристаллической структуры было подтверждено методом рентгеновской дифракции под скользящим углом.

Коллапс мономолекулярных слоёв (рис. 1а, б кривые 1, 2) ПАНИ-ЭО происходит при $24,7 \pm 1$ мН/м, ТАНИ-ЭО – при более высоком поверхностном давлении $32,8 \pm 1$ мН/м, а после протонирования ПАНИ-ЭС+НСI – при $36,1 \pm 1$ мН/м, ТАНИ-ЭС+КСК – при более низком поверхностном давлении $19,0 \pm 1$ мН/м. В точках коллапса ленгмюровских слоев поверхностный потенциал (рис. 1а, б кривые 3, 4) достигает 185 ± 5 мВ для ПАНИ-ЭО, 340 ± 5 мВ для ТАНИ-ЭО, 330 ± 5 мВ для ПАНИ-ЭС+НСI, 620 ± 5 мВ для ТАНИ-ЭС+КСК. Таким образом, протонирование как поли-, так и тетраанилина приводит к увеличению поверхностного потенциала, что свидетельствует о значительном влиянии противоиона на дипольный момент и об изменении угла наклона сегментов макромолекулы полианилина и молекул тетраанилина к поверхности субфазы в ленгмюровском слое. Сделанные предположения частично подтверждены результатами исследования структурообразования методом рентгеновской дифракции под скользящим углом.

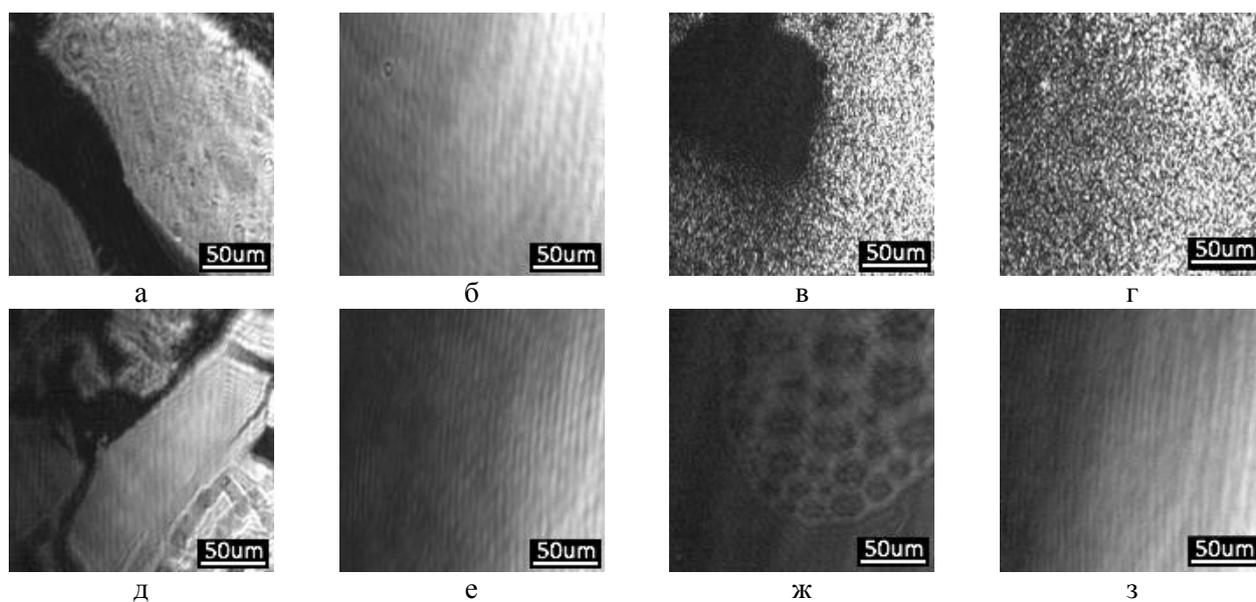


Рис. 2. Микрофотографии под углом Брюстера ленгмюровских пленок ПАНИ-ЭО при 0,1 мН/м (а), 10,4 мН/м (б), ТАНИ-ЭО при 0,3 мН/м (в), 20,4 мН/м (г), ПАНИ-ЭС+НСI при 0,1 мН/м (д), 25,9 мН/м (е), ТАНИ-ЭС+КСК при 0,2 мН/м (ж), 10,2 мН/м (з)

В области сжатия ленгмюровского монослоя при поддержании постоянного значения поверхностного давления 15 мН/м структурообразование было исследовано методом рентгеновской дифракции под скользящим углом с использованием источника синхротронного излучения (рис. 3, 4) и сопоставлено с результатами порошковой дифракции. На дифрактограммах порошков ПАНИ-ЭО (рис. 3а) наблюдаются рефлексы при $0,8$ и $1,42 \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует кристаллической решетке ЭО-II, в соответствии с [21]. Для ленгмюровского слоя ПАНИ-ЭО получена дифракционная кривая с частичным соответствием кристаллической решетке ЭО-II в области низкоинтенсивного рефлекса $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ и широким аморфным гало с максимумом при 2 \AA^{-1} . Для ПАНИ-ЭС+НСI как в порошках, так и в ленгмюровском слое (рис. 3 б) получены дифрактограммы с рефлексами при $0,6, 1,0, 1,4, 1,8, 2,0 \text{ \AA}^{-1}$, соответствующими межплоскостным расстояниям $9, 96, 6,10, 4,30$ и $3,45 \text{ \AA}$ кристаллической решетки ЭС-I [18, 21].

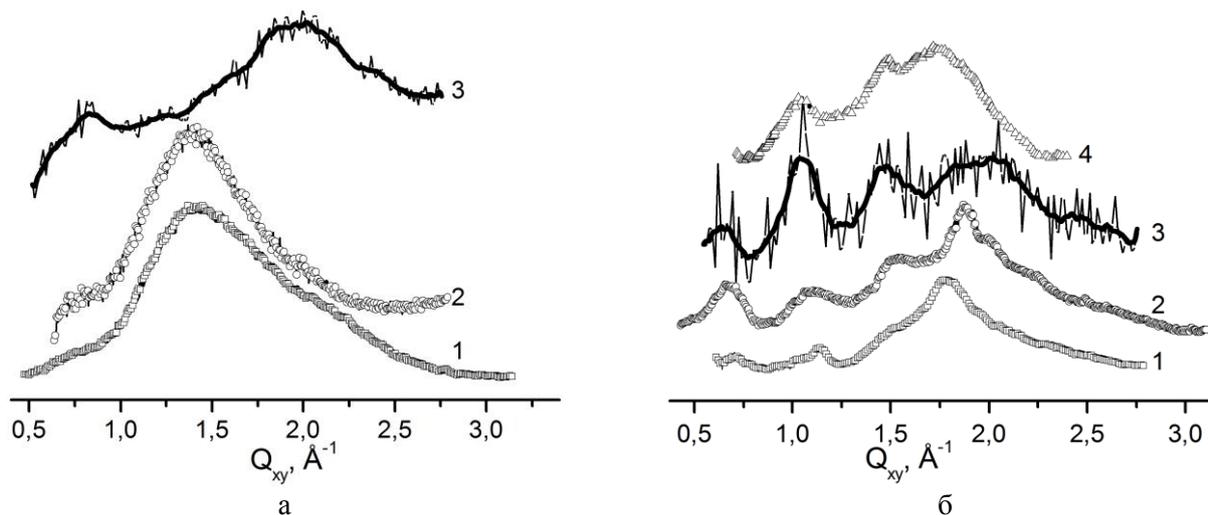


Рис. 3. Дифрактограммы: а – от порошков ПАНИ-ЭО согласно [21] (1), полученных в данной работе (2), от ленгмюровского слоя ПАНИ-ЭО при 15 мН/м (3), б – от порошков ПАНИ-ЭС+НСI из [21] (1), полученных (2), от ленгмюровского слоя ПАНИ-ЭС+НСI при 15 мН/м (3) и из [18] (4)

На двумерной дифрактограмме ленгмюровской пленки ПАНИ-ЭО (рис. 4а) наблюдается два сильных и два слабых рефлекса при 1,28 (слабый), 1,37, 1,47 (слабый), 1,62 \AA^{-1} , которые попадают в область широкого интенсивного рефлекса, соответствующего рассеянию от кристаллографической решетки ЭО-II по данным [21]. В то время как для ПАНИ-ЭС+КСК рефлексов не наблюдается, предположительно, из-за аморфного состояния ленгмюровской пленки (рис. 4б), что указывает на упрощение структуры ленгмюровского слоя при протонировании.

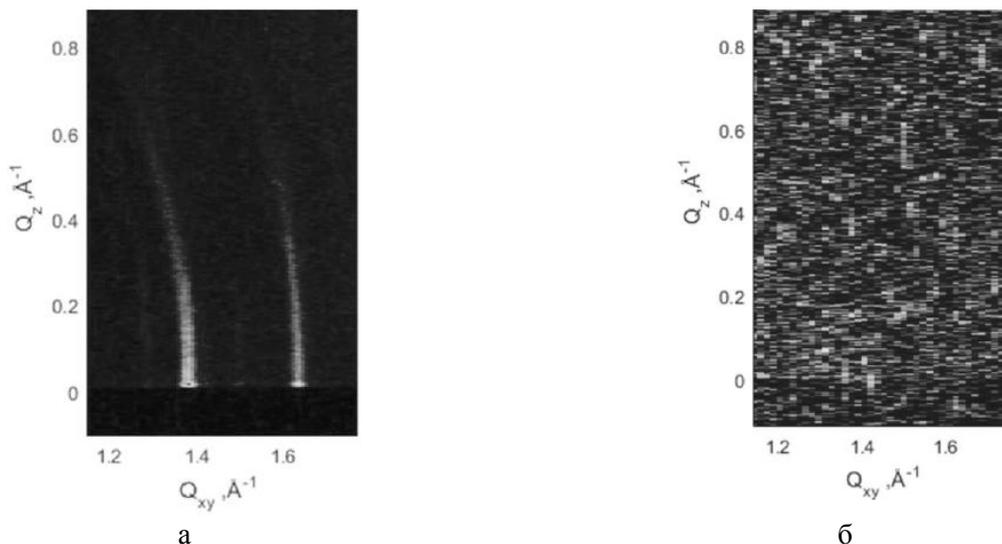


Рис. 4. Двумерные картины рассеяния от мономолекулярных слоев при 15 мН/м: ПАНИ-ЭО (а), ПАНИ-ЭС+КСК (б)

Заключение

В результате исследования выявлено, что параметры коллапса ленгмюровских слоев как поли- и тетраанилина сильно зависят от протонирования (соляной и камфорсульфоновой кислотами, соответственно), обуславливающего кислотно-основный переход между формами эмеральдиновых оснований и соли. Морфология ленгмюровских слоев поли- и тетраанилина позволяют предположить их формирование и деформацию в двумерном конденсированном состоянии независимо от формы эмеральдиновых оснований или солей. При одинаковом поверхностном давлении 15 мН/м ПАНИ-ЭО формирует тонкий слой с частичным соответствием кристаллической решетке ЭО-II в области низкоинтенсивного рефлекса и аморфным гало, тогда как ПАНИ-ЭО – кристаллический, с четырьмя разделенными рефлексами в области высокоинтенсивного рефлекса решетки ЭО-II. Обратная картина наблюдается в результате исследования протонированных форм эмеральдиновых солей при поверхностном давлении

15 мН/м: ПАНИ-ЭС+НСІ формирует кристаллическую тонкую пленку с рефлексамии, соответствующими межплоскостным расстояниям 9,96, 6,10, 4,30 и 3,45 Å⁻¹ кристаллической решетки ЭС-I, тогда как ТАНИ-ЭС+КСК – аморфный ленгмюровский слой.

Результаты получены при финансовой поддержке Российской Федерации в лице Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2023-324). Работа частично выполнена на оборудовании РЦ ОГМ НИЦ «Курчатовский институт».

Библиография

1. Lee B.H., Park S.H., Back H., Lee K. Novel film - casting method for high - performance flexible polymer electrodes // *Advanced functional materials*. 2011. V. 21, N 3. P. 487–493.
2. Srinives S., Sarkar T., Mulchandani A. Nanothin polyaniline film for highly sensitive chemiresistive gas sensing // *Electroanalysis*. 2013. V. 25, N 6. P. 1439–1445.
3. Stejskal J., Gilbert R.G. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report) // *Pure and applied chemistry*. 2002. V. 74, N 5. P. 857–867.
4. Kapustin D.V., Yagudaeva E.Y., Zubov V.P. et al. New polymer-coated materials for one-step separation of nucleic acids // *Frontiers in DNA Research / Woods C.R. (Ed.)*. New York: Nova Science Publishers, 2006. P. 113–136.
5. Palaniappan S., John A. Polyaniline materials by emulsion polymerization pathway // *Progress in polymer science*. 2008. V. 33, N 7. P. 732–758.
6. Omelchenko O., Tomsik E., Zhigunov A. et al. J - like supramolecular assemblies of polyaniline in water // *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2013. V. 214, N 23. P. 2739–2743.
7. Lokshin N.A., Pyshkina O.A., Golubev V.B. I et al. ntermolecular electron transfer in low-molecular-weight polyaniline models associating on protonation by amphiphilic acid in organic solvent // *Macromolecules*. 2001. V. 34, N 16. P. 5480–5486.
8. Chang H., Yuan Y., Shi N., Guan Y. Electrochemical DNA biosensor based on conducting polyaniline nanotube array // *Analytical chemistry*. 2007. V. 79, N 13. P. 5111–5115.
9. Ivanova V.T., Garina E.O., Burtseva E.I., Kirillova E.S. et al. Conducting polymers as sorbents of influenza viruses // *Chemical Papers*. 2017. V. 71, N 2. P. 495–503.
10. Malakhova Y.N., Iskandyarova Y.G., Malakhov S.N. et al. Langmuir and Langmuir-Schaefer films of tetraaniline for the development of organic electrochemical devices // *Actual problems of organic chemistry and biotechnology (OCBT2020) AIP conference proceedings*. 2022. V. 2390. P. 020047 (5).
11. Lapkin D.A., Malakhov S.N., Demin V.A. et al. Hybrid polyaniline/polyamide-6 fibers and nonwoven materials for assembling organic memristive elements // *Synthetic Metals*. 2019. V. 254. P. 63–67.
12. Lapkin D.A., Korovin A.N., Malakhov S.N. et al. Optical monitoring of the resistive states of a polyaniline - based memristive device // *Advanced Electronic Materials*. 2020. P. 200511 (5).
13. Jo S.H., Chang T., Ebong I. et al. Nanoscale memristor device as synapse in neuromorphic systems // *Nano letters*. 2010. V. 10, N 4. P. 1297–1301.
14. Prezioso M., Merrih-Bayat F., Hoskins B.D. et al. Training and operation of an integrated neuromorphic network based on metal-oxide // *Nature*. 2015. V. 521, N 7550. P. 61–64.
15. Erokhin V., Berzina T., Fontana M.P. Hybrid electronic device based on polyaniline-polyethyleneoxide junction // *Journal of applied physics*. 2005. V. 97, N 6. P. 064501 (5).
16. Demin V.A., Erokhin V.V., Kashkarov P.K., Kovalchuk M.V. Electrochemical model of the polyaniline based organic memristive device // *Journal of Applied Physics*. 2014. V. 116, N 6. P. 064507 (9).
17. Malakhova Y.N., Korovin A.N., Lapkin D.A. et al. Planar and 3D fibrous polyaniline-based materials for memristive elements // *Soft Matter*. 2017. V. 13, N 40. P. 7300–7306.
18. Cristofolini L., Fontana M.P., Konovalov O. et al. Doping-induced conductivity transitions in molecular layers of polyaniline: Optical studies of electronic state changes // *Langmuir*. 2010. V. 26, N 8. P. 5829–5835.
19. Dane T.G., Bartenstein J.E., Sironi B. et al. Influence of solvent polarity on the structure of drop-cast electroactive tetra (aniline)-surfactant thin films // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. V. 18, N 35. P. 24498–24505.
20. Yagudaeva E., Vikhrov A., Malakhova Y. et al. Tetramer of aniline as a structural analog of polyaniline – Promising material for biomedical application // *Synthetic Metals*. 2021. V. 274. P. 116712 (9).
21. Nalwa H.S. Handbook of organic conductive molecules and polymers. Wiley, 1997. 60 p.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМООРГАНИЗАЦИИ
В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПОЛИОСНОВАНИЙ
И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КЛИНОВИДНЫХ АМФИФИЛОВ**

^{1,2}Марясеvская А.В.*, ^{1,2,3}Анохин Д.В., ³Баринов Н.А., ³Клинов Д.В., ^{1,2,3}Иванов Д.А.

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³Научно-технологический университет «Сириус»

*alina.maryasevskaya@yandex.ru

В данной статье были изучены строение и фазовое поведение комплексов амфифильных клиновидных сульфонатов и полимерных оснований методами дифференциальной сканирующей калориметрии, поляризационной оптической и атомно-силовой микроскопии, а также больше- и малоуглового рентгеновского рассеяния. Было продемонстрировано образование надмолекулярной ламеллярной структуры данных комплексов и потенциальная возможность создания наноразмерных везикул на их основе.

Ключевые слова: супрамолекулярные комплексы, самоорганизация, клинообразные лиганды, полимерные везикулы.

**SELF-ASSEMBLY OF SUPRAMOLECULAR COMPLEXES OF POLYBASES
AND LOW-MOLECULAR-WEIGHT WEDGE-SHAPED AMPHIPHILES**

^{1,2}Maryasevskaya A.V.*, ^{1,2,3}Anokhin D.V., ³Barinov N.A., ³Klinov D.V., ^{1,2,3}Ivanov D.A.

¹Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS

²M.V. Lomonosov Moscow State University

³Sirius University of Science and Technology

In this article, the structure and phase behavior of complexes of amphiphilic wedge-shaped sulfonates and polybases were studied differential scanning calorimetry, polarization optical and atomic force microscopy, as well as wide- and small-angle X-ray scattering. The formation of a supramolecular lamellar structure of these complexes was demonstrated that makes them perspective for fabrication of nanoscaled polymersomes.

Keywords: supramolecular complexes, self-assembly, wedge-shaped ligands, polymer vesicles.

1. Введение

Термочувствительные полимеры можно разделить на две большие группы. Первая группа состоит из полимеров, которые демонстрируют гидрофобность или нерастворимость, в случаях, когда температура превышает определенное значение, называемое нижней критической температурой растворения (НКТР). Вторая группа включает в себя полимеры, которые проявляют гидрофильность или растворимость при достижении верхней критической температуры растворения (ВКТР). Эти термочувствительные полимеры широко изучаются в водных средах благодаря их способности имитировать биологические системы и реагировать на изменение физиологических условий. Синтетические полимеры, демонстрирующие такое поведение, вызывают большой научный интерес, прежде всего в области биомедицины, из-за потенциала их применения в системах доставки лекарств, генной терапии и тканевой инженерии. Среди различных термочувствительных полимеров широко исследуются полимеры на основе поли(N-изопропилакриламида) (PNIPAM), поскольку значение НКТР для них в водных растворах составляет приблизительно 32 °С, что близко к температуре человеческого тела [1, 2].

Другим важным классом высокомолекулярных веществ, реагирующих на изменения окружающей среды, являются полимеры, которые демонстрируют изменение конформации и гидратированного состояния в ответ на изменение pH раствора. Катионная природа этих полимеров в сочетании с их способностью набухать под воздействием pH делает их многообещающими кандидатами для систем доставки лекарственных

ных средств, а также в качестве синтетических векторов в невирусной генной терапии. К таким полимерам относится биосовместимый поли(2-(диметиламино)этилметакрилат) (PDMAEMA). PDMAEMA демонстрирует низкую цитотоксичность в культивируемых клетках и подвергается постепенной деградации в результате самокатализируемого процесса гидролиза в водной среде [3, 4]. Эти уникальные свойства делают диблок-сополимеры с двойной чувствительностью, такие как PNIPAM-*b*-DMAEMA, исключительными кандидатами для доставки лекарственных средств. Добавление с одного конца гидрофильных кислотных групп, а с другого – гидрофобных алкильных групп, приводят к фазовому разделению в водных растворах и образованию мицелл [5]. Однако структура мицелл не позволяет доставлять в клетки генный материал из-за наличия группы ферментов, нуклеаз, специфически атакующих нуклеиновые кислоты при попадании их внутрь клетки, поэтому более предпочтительной формой для эффективной доставки в клетку являются везикулы, защищающие внутреннее содержимое от действия нуклеаз.

Полимерные цепи и низкомолекулярные лиганды в случае их комплексования образуют гребнеобразные супрамолекулы, способные к самосборке на нанометровой шкале. Из-за несовместимости между полимером и неполярной частью лиганда эти комплексы образуют микрофазово-разделенную морфологию, и чаще всего получаются смектические структуры, в которых чередуются слои лигандов и полимеров [6].

Некоторые члены нашей группы ранее сообщали о получении нового класса клиновидных амфифильных сульфонов, способных образовывать термотропные колончатые мезофазы в объеме [7]. В этой работе мы объединили способность к самоорганизации клиновидных сульфокислот и комплексообразование лиганда и полиоснования для создания нового класса макромолекулярных материалов.

Экспериментальная часть

Синтез лигандов. Синтез клиновидной молекулы сульфокислоты **1** с октильными и додецильными цепями был описан ранее [8]. Для получения комплексов с блок-сополимером PDMAEMA-*b*-PNIPAM раствор лигандов в хлороформе добавляли в необходимом количестве для достижения 25 %-ной степени нейтрализации к р-ру полимера в хлороформе (1,0 мг/мл). Смесь перемешивали в течение 3 ч. При пониженном давлении растворитель удаляли. Комплекс сушили в вакууме при температуре 40 °С в течение 6 часов. В результате были получены комплексы, представленные на рис. 1, которые в дальнейшем в статье будут называться C8-DN25 и C12-DN25 в случае октильных и додецильных цепей, соответственно.

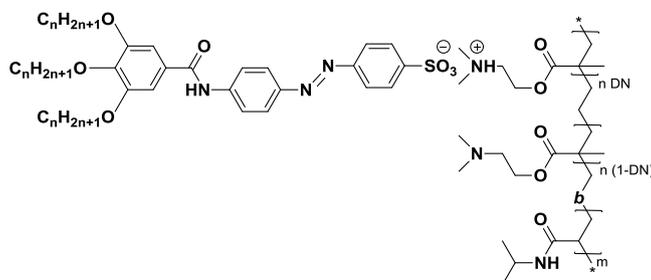


Рис. 1. Комплексы с блок-сополимером PDMAEMA-*b*-PNIPAM

Поляризационная оптическая микроскопия. Текстура тонких пленок комплексов была исследована методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ) на приборе Axio A1, Zeiss, совмещенном с температурным столиком Linkam. Микрочастицы комплексов нагревались со скоростью 10 К/мин с 25 °С до температур изотропизации с последующим охлаждением со скоростью 1 К/мин до комнатной температуры.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Исследование фазовых переходов проводилось методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 214 Polyma, Netzsch. Образцы помещали в алюминиевый тигель с отверстием, после чего проводились два цикла нагрева – охлаждения со скоростью 10 К/мин в диапазоне температур от -20 до 190 °С, что ниже температуры разложения.

Рентгеновское рассеяние. Эксперименты по рентгеновскому рассеянию в больших (WAXS) и малых (SAXS) углах осуществлялись на линиях ID02 и BM26 в Европейском центре синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция). Двумерные дифрактограммы были получены на порошках, а также на ориентированных волокнах в геометрии на просвет на двумерном детекторе Pilatus 1M.

Атомно-силовая микроскопия. Измерения с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) проводились в tapping mode на микроскопе NT-MDT. Тонкие пленки комплексов для исследования ме-

тодом АСМ изготавливались из раствора с концентрацией 20 мг/мл в тетрагидрофуране поверх кремниевой подложки методом spin-coating со скоростью 1000 об/мин в течение 1 мин. Затем пленки выдерживались во влажностной ячейке в парах воды в течение 12 часов при комнатной температуре.

Результаты и обсуждение

Согласно данным термогравиметрического анализа и ДСК (рис. 2а) температура разложения комплексов составляет $T_d=200$ °С. По данным ПОМ, комплексы демонстрируют двулучепреломление вплоть до температур изотропизации, лежащих в диапазоне 140-160 °С (рис. 3). Медленное охлаждение из изотропного состояния не приводит к повторному появлению двулучепреломления из-за медленного образования мезофазы, что подтверждается данными ДСК. Кривая ДСК первого нагрева демонстрирует широкий эндотермический пик плавления в области 30–110 °С. Небольшой пик, соответствующий изотропизации комплексов, наблюдался при 150 °С с энтальпией 1,3 Дж/г. При втором нагреве становится отчетливо видно стеклование блока PNIPAM, рис. 2б. После месяца хранения тех же образцов при комнатной температуре вновь появляется широкий эндотермический пик.

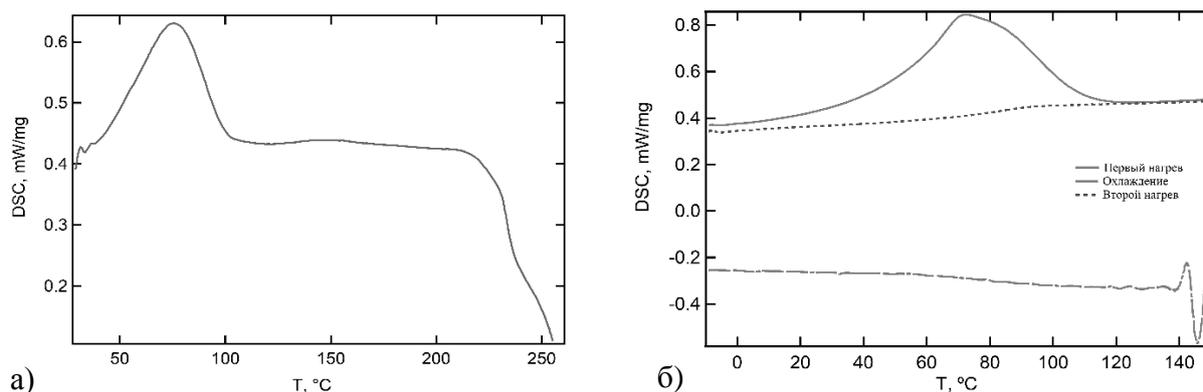


Рис. 2. Кривая ДСК комплекса C8-DN25 (а) и C12-DN25 (б)

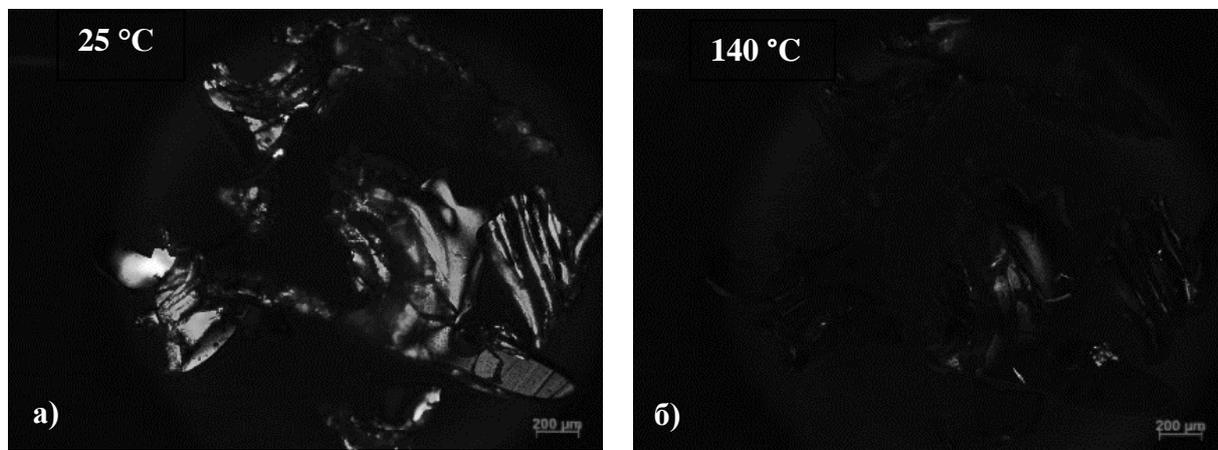


Рис. 3. Типичные фотографии ПОМ комплексов при комнатной температуре (а) и при температуре изотропизации (б)

Строение жидкокристаллической фазы исследовали методом SAXS (рис. 4а). На дифрактограмме ориентированных волокон комплексов наблюдается серия пиков, соответствующих смектической структуре. Сравнивая длину молекул лигандов (предполагая полностью вытянутую конформацию алкильных цепей) и толщину смектических слоев, можно предположить бислойную упаковку лигандов с частично перекрывающимися алкильными цепями, разделённые цепями полимера. Расстояние между слоями увеличивается с 4,9 нм в случае октильных цепей до 5,1 нм для додецильных цепей. В большой области наблюдается широкий рефлекс на $\sim 4,5$ Å, характеризующий расстояние между частично упорядоченными алкильными цепями в бислое (рис. 4б) [9].

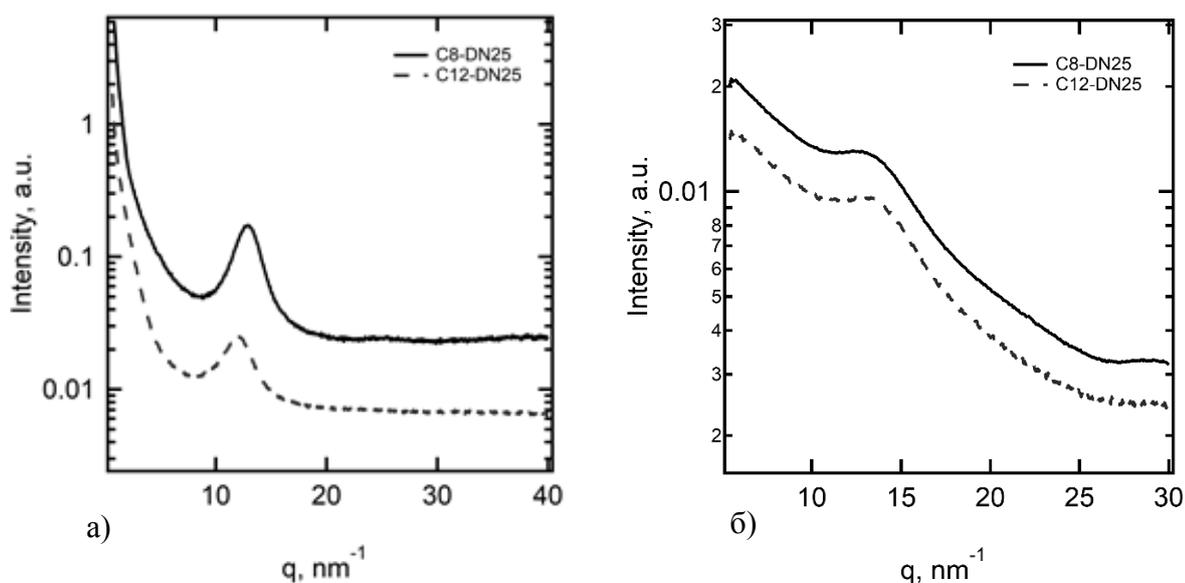


Рис. 4. SAXS (а) и WAXS (б) кривые исследуемых комплексов

Влияние набухания тонких пленок в парах воды на их текстуру изучалось методом АСМ. На рис. 5а показано изображение тонкой пленки C8-DN25 после выдержки в водных парах в течение 12 часов. На пленке отчетливо видно образование единичных круглых доменов диаметром 100–200 нм с высотами, кратными толщине смектического слоя. Ранее сообщалось об образовании многослойных наноразмерных везикул луковичного типа, полученных при введении растворов комплексов P2VP и 4'-[3,5-ди(тридека-2,4-диинилоксил)]азобензол-4-сульфокислоты в ТГФ в большое количество воды [10]. Таким образом, можно предположить, что сформированный комплекс имеет тенденцию к самопроизвольному искривлению смектических слоев под действием паров воды с последующим образованием везикул диаметром 100–200 нм. При увеличении длины алкильных цепей в составе лиганда также можно наблюдать искривление смектических слоев (рис. 5б), однако, оно приводит к образованию деформированных доменов, указывающих на начало процесса формирования везикул. Меньшая тенденция к набуханию в парах воды для комплексов, содержащих додецельные цепи, вероятно, связано с большей кристалличностью, которая повышает жесткость пленки и затрудняет диффузию воды в гидрофильные слои [9].

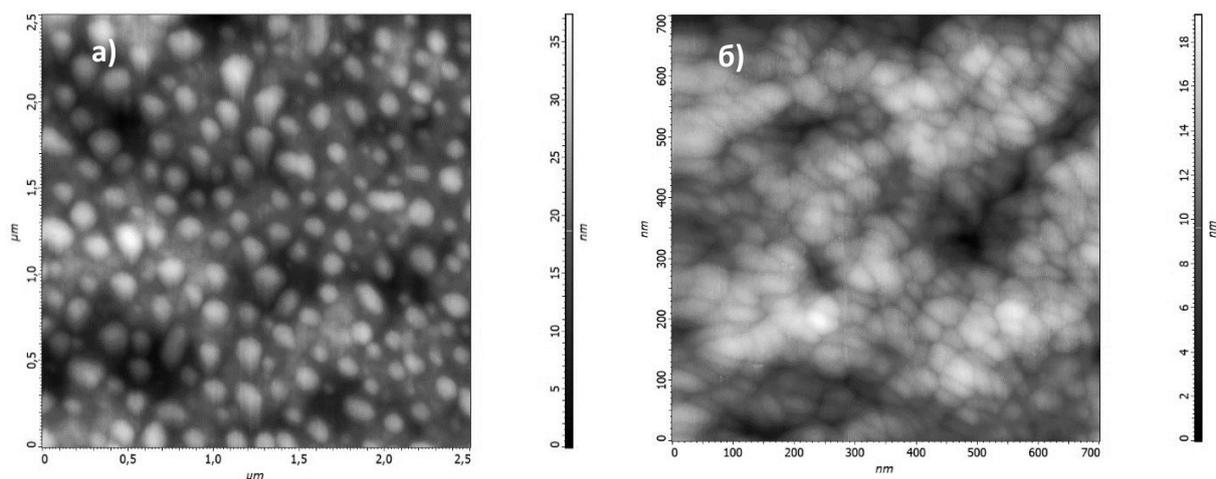


Рис. 5. АСМ изображения пленок C8-DN25 (а) и C12-DN25 (б) после выдержки в парах воды при комнатной температуре

Выводы

В данной работе были изучены строение и фазовое поведение комплексов амфифильных клиновидных сульфонов и полимерных оснований. Было продемонстрировано образование смектической фазы и предложена модель упаковки комплексов в бислой, демонстрирующую самопроизвольное искривление при выдержке в парах воды и образование круглых доменов на поверхности тонких пленок,

свидетельствующих о начале процесса формирования везикул. Варьируя длину алкильных цепей лигандов, можно влиять на жесткость, а следовательно, и на стабильность везикул на их основе.

Благодарности

Работа выполнена по теме Государственного задания № 124020800013-7.

Библиография

1. Pelton R., Poly (N-isopropylacrylamide)(PNIPAM) is never hydrophobic // *J. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 348. P. 673–674.
2. Halperin A., Kröger M., Winnik F.M., Poly (N-isopropylacrylamide) phase diagrams: fifty years of research // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 15342–15367.
3. Liao X., Walden G., Falcon N.D. A direct comparison of linear and star-shaped poly (dimethylaminoethyl acrylate) polymers for polyplexation with DNA and cytotoxicity in cultured cell lines // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 87. P. 458-467.
4. Agarwal S., Zhang Y., Maji S., Greiner A., PDMAEMA based gene delivery materials // *Materials Today.* 2012. V. 15. P. 388–393
5. Giaouzi D., Pispas S. PNIPAM-b-PDMAEA double stimuli responsive copolymers: Effects of composition, end groups and chemical modification on solution self-assembly // *European Polymer Journal.* 2020. V. 135. P. 109867.
6. Faul C.F.J., Antonietti M. Ionic self-assembly: Facile synthesis of supramolecular materials // *Advanced Materials.* 2003. V. 15, N 9. P. 175.
7. Zhu X., Beginn U., Möller M., Gearba R., Anokhin D., Ivanov D. Self-Organization of Polybases Neutralized with Mesogenic Wedge-Shaped Sulfonic Acid Molecules: An Approach toward Supramolecular Cylinders // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128, N 51. P. 16928–16937
8. Zhu X., Tartsch B., Beginn U., Möller M. Wedge-shaped molecules with a sulfonate group at the tip—a new class of self-assembling amphiphiles // *Chemistry.* 2004. V. 10, N 16. P. 3871–3878.
9. Anokhin D.V., Lejnieks J., Mourran A., Zhu X., Möller M., Kononov O., Ivanov D. Interplay between H-bonding and alkyl-chain ordering in self-assembly of monodendritic L-alanine derivatives // *Chemphyschem.* 2012. V. 23, N 13(6). P. 1470–1478.
10. Li L., Rosenthal M., Zhang H., Hernandez J., Drechsler M., Phan K., Rütten S., Zhu X., Ivanov D., Möller M. Light-Switchable Vesicles from Liquid-Crystalline Homopolymer-Surfactant Complexes // *Angewandte Chemie.* 2012. V. 124, N 46. P. 11784–11787.

СИНТЕЗ ПОЛИАНИЛИНА, ДОПИРОВАННОГО ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ, И СОЗДАНИЕ ПОЛНОСТЬЮ ОРГАНИЧЕСКОГО МЕМРИСТОРА НА ЕГО ОСНОВЕ

Мельниченко В.Э.*, Будаев А.В., Коротковский В.И.,
Кудрявцева Т.Н., Емельянов Н.А., Ступакова Д.А.

Курский государственный университет

*vasiliyevich@gmail.com

Был синтезирован полианилин в форме эмеральдин соли терефталевой кислоты (PANI-ES (ТФК)). Методом УФ/видимой спектроскопии показано, что полученный PANI-ES (ТФК) имеет значение ширины оптической запрещенной зоны равное 1,59 эВ. Четырехзондовым методом определено значение удельной проводимости полученного полимера, которое составило 1,34 см/см. На основе PANI-ES (ТФК) было собрано мемристивное электрическое устройство, которое показало бóльшую стабильность в процессе эксплуатации, по сравнению с устройством на основе PANI-ES (HCl).

Ключевые слова: окислительная полимеризация, полианилин, проводимость, терефталевая кислота, мемристор.

SYNTHESIS OF POLYANILINE DOPED WITH TEREPHTHALIC ACID AND THE CREATION OF A FULLY ORGANIC MEMRISTOR ON ITS BASIS

Melnichenko V.E., Kudryavtseva T.N., Budaev A.V., Korotkovskii V.I., Emelianov N.A., Stupakova D.A.

Kursk State University

Polyaniline was synthesized in the form of emeraldine salt of terephthalic acid (PANI-ES (TPA)). It was shown by UV/vis spectroscopy that the obtained PANI-ES (TPA) has an optical band gap value of 1.59 eV. The conductivity value of the resulting polymer was determined by the four-probe method, which amounted to 1.34/cm. Based on PANI-ES (TPA), a memristive electrical device was assembled, which showed greater stability during operation, compared to a device based on PANI-ES (HCl).

Keywords: oxidative polymerization, polyaniline, conductivity, terephthalic acid, memristor.

Введение

Электропроводящие полимеры активно изучаются как синтетический аналог металлов для применения в различных электронных устройствах, что связано с простотой их синтеза, обработки и получения композитов.

Наиболее изученным полупроводниковым полимером на сегодняшний день является полианилин (PANI) [1], который представляет собой продукт химического [2] или электрохимического [3] окисления анилина. Полупроводниковая форма PANI – эмеральдин содержит равные соотношения аминных и иминных фрагментов и подвержена допированию протонными кислотами и кислотами Льюиса [4, 5], что приводит к появлению проводимости эмеральдиновой формы полианилина (рис. 1). Проводимость эмеральдина сильно зависит от используемого допирующего агента. Так, в работе [6] отмечается, что полное допирование эмеральдина соляной кислотой приводит к повышению проводимости в 10^{10} раз, а в случае использования бромоводородной кислоты увеличивает проводимость в несколько раз, по сравнению с соляной кислотой [7].

В силу того, что полианилин легко синтезируется и обладает хорошей термостабильностью [8], его активно изучают в качестве компонента различных электрических устройств, таких как: электрические аккумуляторы, электрохромные стекла, органические светодиоды, солнечные элементы [9], пьезоэлементы [10] и мемристоры [11]. Однако применение PANI в электрических устройствах ограничено в силу того, что в открытых системах он подвержен дедопированию, что приводит к уменьшению значений проводимости [12]. В целях получения более стабильных PANI изучается влияние различных допантов на стабильность его электропроводности.

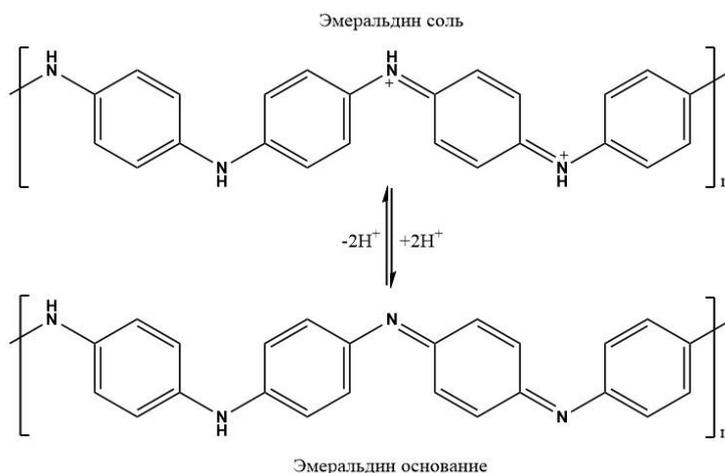


Рис. 1. Схематичное представление эмеральдин основания и соли.

Так, например, в работе [13] описан PANI, допированный камфорсульфоновой кислотой, значительное падение проводимости которого наблюдается при температурах близких к 200 °С. Ким и соавт. в своей работе [14] показали, что использование в качестве допантов смеси соляной кислоты и додецилбензол сульфокислоты в мольном соотношении 3:1 позволяет получить практически неизменные значения проводимости в диапазоне температур 30–200 °С. В то же время использование карбоновых кислот или их смесей с сульфокислотами в качестве допирующих агентов приводит к получению полианилина, который стабилен при температурах до 400 °С [15].

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что PANI имеет большой потенциал для применения в электронике благодаря своим свойствам: простота синтеза, обработки и хорошая проводимость. В более ранних исследованиях отмечается проблема низкой стабильности проводимости PANI в процессе циклов использования. Поэтому в настоящей работе изучается возможность получения PANI, допированного терефталевой кислотой, исследование его различных свойств, а также создание электрического устройства на его основе.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование и реагенты. Все используемые в работе химические реагенты являлись коммерческими продуктами и использовались без дополнительной очистки, если не указано иное. ИК спектры получали с помощью ИК Фурье-спектрометра ФСМ 1201 Мониторинг (таблетки с KBr). УФ-спектры снимались на УФ/видимом спектрофотометре UV 1800 Shimadzu в диапазоне длин волн 300–800 нм. Измерение электропроводимости проводили стандартным четырехзондовым методом измерения.

2.2. Получение и допирование полианилина. Получение основной формы полианилина проводили по методике, описанной в [7], путем окисления анилина в растворе соляной кислоты персульфатом аммония с дальнейшим его дедопированием.

Полученный основной полианилин массой 1 г (10 ммоль в пересчете на мономерное звено) суспендируют в смеси воды/ДМСО в соотношении 40/10. После чего к полианилину добавляют 5 ммоль терефталевой кислоты и перемешивают в течение 72 часов, фильтруют, промывают ДМСО и водой, сушат на воздухе.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Синтез полианилина. В силу того, что терефталевая кислота не растворима ни в воде, ни в водоорганических смесях, синтез полианилина в форме эмеральдин соли терефталевой кислоты проводили в несколько стадий по стандартной методике химического окисления. На первой стадии проводили окисление анилина персульфатом аммония в растворе соляной кислоты. В результате реакции был получен порошок зеленого цвета, представляющий собой эмеральдин соль соляной кислоты (PANI-ES (HCl)), которую подвергали дедопированию действием раствора карбоната натрия с дальнейшим повторным допированием терефталевой кислотой в смеси растворителей вода/ДМСО (схема 1).

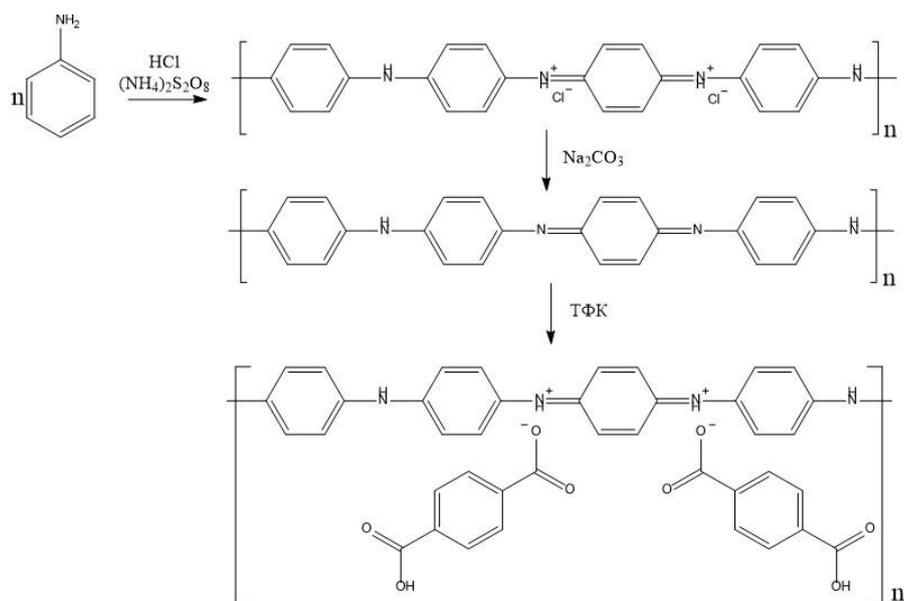


Схема 1. Схема получения эмеральдин соли терефталевой кислоты

Идентификацию полученного соединения проводили с использованием ИК-Фурье спектроскопии. В ИК-спектре полученного полианилина помимо характерных для полианилина полос поглощения в областях 1497 см^{-1} и 1588 см^{-1} , соответствующих колебаниям бензоидных и хиноидных фрагментов молекулы, имеет полосы поглощения в области 1682 см^{-1} , соответствующей колебаниям карбоксильной группы терефталевой кислоты.

3.2 Оптические и электрофизические исследования PANI-ES (ТФК). На рис. 2 представлены спектры поглощения полученных PANI в диапазоне длин волн 300-800 нм в растворе ДМСО.

На представленном спектре наблюдается полоса поглощения с максимумом в 332 нм, соответствующая $\pi\text{-}\pi^*$ переходу бензоидных фрагментов, а также полоса поглощения с максимумом в области 666 нм, соответствующая $\pi\text{-}\pi^*$ переходу хиноидных фрагментов молекулы полимера. Так же стоит отметить, что спектр эмеральдин соли терефталевой кислоты смещен в длинноволновую область, что соответствует батохромному сдвигу, предполагающему увеличение длины сопряжения и указывающему на уменьшение оптической ширины запрещенной зоны.

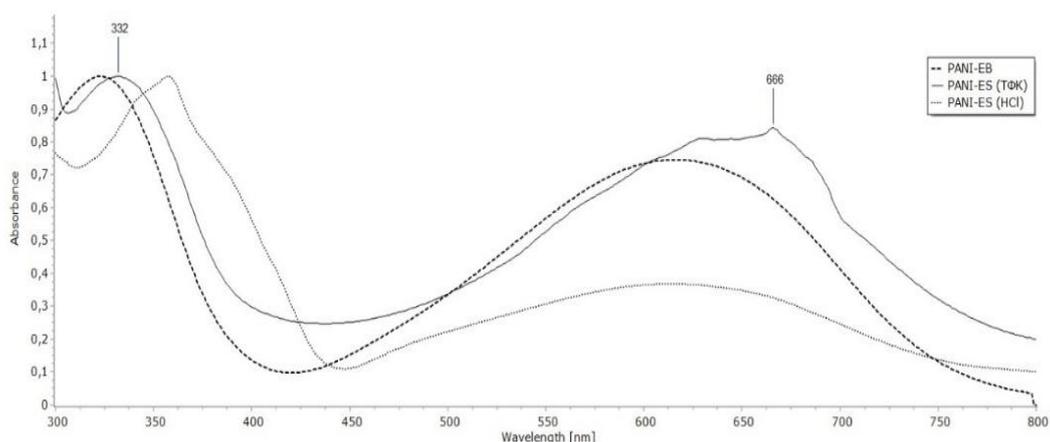


Рис. 2. УФ/видимые-спектры эмеральдин основания (PANI-EB), эмеральдин соли соляной кислоты (PANI-ES (HCl)) и эмеральдин соли терефталевой кислоты (PANI-ES (ТФК))

Значения энергии ширины оптической запрещенной зоны рассчитывали по формуле (1) на основе длины волны края оптической полосы поглощения ($\lambda_{\text{к.п.}}$), как описано в работе [16].

$$E_g = h \times f = h \times \frac{c}{\lambda_{\text{к.п.}}} \approx \frac{1240}{\lambda_{\text{к.п.}}} \quad (1)$$

Полученные результаты представлены в табл. 1.

Для полученных PANI четырехзондовым методом были определены значения удельной проводимости таблеток полимера диаметром 13 мм и толщиной 1 мм, полученных путем прессования порошков полимеров при давлении 20 МПа. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Оптико-электрическая характеристика полученных полимеров

Полимер	λ_{\max} , нм	$\lambda_{\text{к.п.}}$, нм	$E_{\text{g.opt}}$, эВ	σ , См/см
PANI-EB	616	740	1,68	*
PANI-ES (HCl)	613	740	1,68	2,30
PANI-ES (ТФК)	666	780	1,59	1,34

Примечание: эмеральдин основание является диэлектриком.

3.3. Электрофизические свойства мемристора на основе PANI-ES (ТФК). На основе синтезированных PANI-ES были сделаны двухслойные композиты, первый слой которых формировали путем прессования порошка эмеральдин соли в таблетки диаметром 13 мм и толщиной 0,5 мм под давлением в 20 МПа. На полученный слой полианилина наносили 1 %-ный р-р сегнетоэлектрического полимера – поливинилиденфторид-трифторэтилена (P(VDF-TrFE)) в ацетонитриле, после чего сушили на воздухе при температуре 25 °С. Для каждого слоя композита с двух противоположных сторон с помощью серебряного токопроводящего клея были сформированы электроды. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводили, используя схему делителя напряжения с эталонным резистором, где для прямой ветки ВАХ плюс подключался к полианилину, минус – к P(VDF-TrFE), а для обратной – изменяли полярность подключения, так было проведено четыре цикла измерения с интервалами между ними в 24 часа (рис. 3).

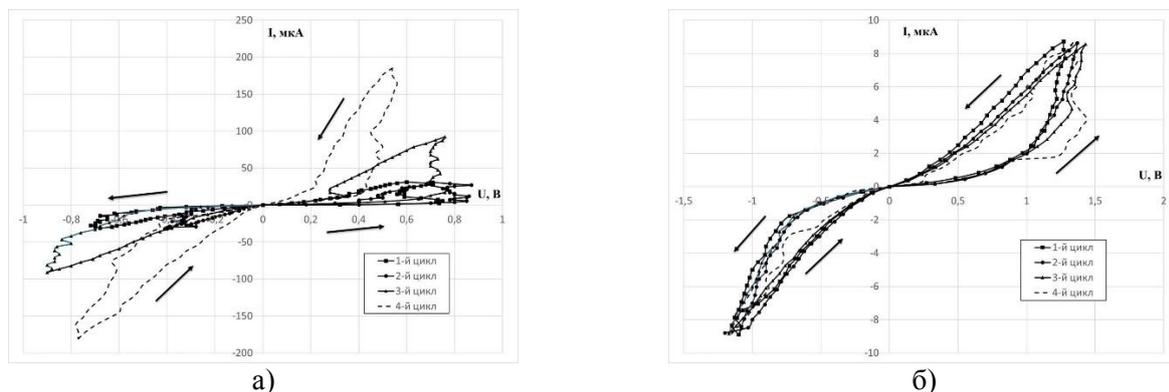


Рис. 3. ВАХ мемристора для четырех циклов резистивного переключения: а) мемристор на основе PANI-ES (HCl); б) мемристор на основе PANI-ES (ТФК)

Как видно из рис. 3а, в ходе измерения циклов ВАХ мемристора, изготовленного на основе PANI-ES (HCl), происходит постепенное увеличение площадей петель гистерезиса ВАХ при каждом следующем цикле, что свидетельствует о слабой стабильности мемристивных характеристик. Для 4-ого цикла ВАХ характерно высокоомное состояние для обоих типов подключения, которое резко снижалось при повышении напряжения около 0,5 В. Данное явление может быть обусловлено вкладом слоя P(VDF-TrFE) в связи с увеличением содержания сегнетоэлектрической фазы под действием внешнего электрического поля [17]. В то же время мемристор на основе PANI-ES (ТФК) показывает практически неизменные петли гистерезиса в ходе циклов измерения ВАХ (см. рис. 3б), лишь в ходе 4-го цикла измерения наблюдается отклонение в более высокоомное состояние, что говорит о более высокой стабильности PANI-ES (ТФК). При этом прямое подключение композита обладает сопротивлением, которое в среднем в 2,3 раза больше, чем сопротивление при обратном подключении.

Заключение

Методом окислительной полимеризации был получен полианилин в форме эмеральдин соли, который путем актов дедопирования и допирования был переведен в форму эмеральдин соли терефталевой кислоты. Методом ИК-спектроскопии показано, что в ИК-спектре PANI-ES (ТФК) наблюдается полоса поглощения в области 1682 см^{-1} , соответствующая колебаниям карбоксильных групп терефталевой

кислоты. Методом УФ/видимой спектроскопии оценено значение оптической ширины запрещенной зоны, которое составляет 1,59 эВ. Четырехзондовым методом измерения проводимости установлено, что удельная проводимость полученного полимера составляет 1,34 см/см. На основе полученного PANI-ES (ТФК) собрано полностью органическое полимерное мемристивное устройство, показавшее большую стабильность по сравнению с аналогичным устройством на основе PANI-ES (HCl).

Библиография

1. Majeed A.H., Mohammed L.A., Hammoodi O.G., Sehgal S., Alheety M.A., Saxena K.K., Dadoosh S.A., Mohammed I.K., Jasim M.M., Salmaan N.U. A Review on Polyaniline: Synthesis, Properties, Nanocomposites, and Electrochemical Applications // *International Journal of Polymer Science*. 2022. V. 2022. 19 p.
2. Tang S.-J., Wang A.-T., Lin S.-Y., Huang K.-Y., Yang C.-C., Yeh J.-M., Chiu K.-C. Polymerization of aniline under various concentrations of APS and HCl // *Polymer Journal*. 2011. V. 43. P. 667–675.
3. Shen L., Huang X. Electrochemical polymerization of aniline in a protic ionic liquid with high proton activity // *Synthetic Metals*. 2018. V. 245. P. 18–23.
4. Ballabio M., Zhang T., Chen C., Zhang P., Liao Z., Hamsch M., Mannsfeld S. C. B., Zschech E., Sirringhaus H., Feng X., Bonn M., Dong R., Cánovas E. Band-Like Charge Transport in Phytic Acid-Doped Polyaniline Thin Films // *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. 2105184.
5. Bieńkowski K., Oddou J.-L., Horner O., Kulszewicz-Bajer I., Genoud F., Suwalski J., Pron A. Complexation of polyaniline with Lewis acids – A Mössbauer spectroscopy study // *Nukleonika*. 2003. V. 48. P. 3–7.
6. MacDiarmid A.G. “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture) // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 2581-2590.
7. Çolak N., Sökmen B. Doping of chemically synthesized polyaniline // *Designed Monomers and Polymers*. 2000. V. 3. P. 181-189.
8. Wang H., Wen H., Hu B., Fei G., Shen Y., Sun L., Yang D. Facile approach to fabricate waterborne polyaniline nanocomposites with environmental benignity and high physical properties // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. P. 43694.
9. Babel V., Hiran B.L. A review on polyaniline composites: Synthesis, characterization, and applications // *Polymer Composites*. 2021. V. 42. P. 3142–3157.
10. Dhakras D., Gawli Y., Chhatre S., Wadgaonkar P., Ogale S. High performance all-organic flexural piezo-FET and nanogenerator via nanoscale soft-interface strain modulation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. P. 22874–22881.
11. Lapkin D.A., Emelyanov A.V., Demin V.A., Berzina T.S., Erokhin V.V. Spike-timing-dependent plasticity of polyaniline-based memristive element. // *Microelectronic Engineering*. 2018. V. 185-186. P. 43–47.
12. Боева А., Сергеев В. Полианилин: синтез, свойства и применение // *Высокомолекулярные соединения* 2014. Т. 56. С. 153–164.
13. Marsman A.W., Hart C.M., Gelinck G.H., Geuns T.C.T., Leeuw D.M. Doped polyaniline polymer fuses: Electrically programmable read-only-memory elements // *Journal of Materials Research*. 2004. V. 19. P. 2057–2060.
14. Kim S.H., Seong J.H., Oh K.W. Effect of dopant mixture on the conductivity and thermal stability of polyaniline/nomex conductive fabric // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 83. P. 2245–2254.
15. Rehman S., Khan A., Ullah R., Anwar N., Shah L.A., Shah N., Siddique M., Ali H. Synthesis and Characterization of Polyaniline Doped with Dodecylbenzenesulfonic and Oxalic Acids // *Russ. J. Phys. Chem.* 2022. V. 96. P. 87–94.
16. Costa J.C.S., Taveira R.J.S., Lima C.F.R.A.C., Mendes A., Santos L.M.N.B.F. Optical band gaps of organic semiconductor materials // *Optical Materials*. 2016. V. 58. P. 51–60
17. Tansel T. Effect of electric field assisted crystallisation of PVDF-TrFE and their functional properties // *Sensors and Actuators A: Physical*. 2021. V. 332. P. 113059.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ В ВОДЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

^{1,2}Подзорова М.В.*, ^{1,2}Тертышная Ю.В.

¹Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова

²Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

*mariapdz@mail.ru

В работе исследованы композиционные материалы полилактид/натуральный каучук, полученные из раствора. Добавление натурального каучука в матрицу полилактида повышает эластичность композиционного материала. Основными факторами, вызывающими разрыв полимерной цепи в процессе биодеструкции в условиях окружающей среды, являются микроорганизмы, ферменты и вода. Полилактид, несмотря на свою гидрофобность, хорошо подвергается гидролитической деструкции. Установлено, что при воздействии воды изменяется структура и свойства полилактида и композитов на его основе с добавкой натурального каучука. Происходит увеличение температуры плавления на 2 °С и степени кристалличности на 4 % полилактида. Изменения химической структуры образцов зафиксированы методом ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: полилактид, натуральный каучук, полимерные композиции, структура, гидролиз.

INVESTIGATION OF POLYLACTIDE/NATURAL RUBBER COMPOSITES DEGRADATION IN WATER

^{1,2}Podzorova M.V., ^{1,2}Tertyshnaya Yu.V.

¹G.V. Plekhanov Russian University of Economics

²N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Sciences

In this work, polylactide/natural rubber composite materials obtained from a solution were studied. The addition of natural rubber to the polylactide matrix increases the elasticity of the composite material. The main factors causing breakage of the polymer chain during biodegradation under environmental conditions are microorganisms, enzymes, and water. Polylactide, despite its hydrophobicity, is well exposed to hydrolytic degradation. It has been established that when exposed to water, the structure, and properties of polylactide and composites based on it with the addition of natural rubber change. There is an increase in the PLA melting point by 2 °C and the PLA degree of crystallinity by 4 %. Changes in the chemical structure of the samples were recorded by IR spectroscopy.

Keywords: polylactide, natural rubber, polymer compositions, structure, hydrolysis.

Введение

В последние годы биоразлагаемые полимеры все более интенсивно занимают новые области применения. Одним из наиболее актуальных преимуществ биопластиков является их способность к разложению с образованием нетоксичных продуктов при воздействии факторов окружающей среды.

В случае сложных полиэфигов, к которым относится полилактид (ПЛА), деградация в водной среде, в основном, происходит в результате гидролиза сложноэфирных связей. В зависимости от химической структуры (гидрофильность мономера, микроструктура цепи), физической структуры (наличие упорядоченных доменов), степени полимеризации или макроскопической формы материала, т. е. развития внешней поверхности, размера и глубины пор или размеров образца, процесс гидролитической деструкции может протекать по различным механизмам [1–3].

В целом деградация гидрофобных и высококристаллических полимеров происходит медленно. С другой стороны, пористость материала и высокая удельная площадь поверхности увеличивают вероятность гидролиза из-за большей доступности сложноэфирных групп и более легкого проникновения воды, а также способствуют легкому удалению продуктов разложения [4–6].

Рассматривая гидролиз ПЛА стоит отметить, что этот полимер гидролизуется хорошо. Гидролиз является одной из основных характеристик ПЛА. Данный факт влияет не только на биологическое разложение, но и на механические свойства, которые определяют срок службы ПЛА, поэтому так важно оценивать влияние воды на материалы на основе ПЛА. Установлено, что при гидролизе ПЛА происходит разрушение конца цепи и случайное разрушение цепи, хотя было обнаружено, что кинетическая константа расщепления концевых групп больше, чем у внутренних сложных эфиров [7]. Карбоксильные концевые группы провоцируют расщепление цепи и действуют каталитически, приводя к ускоренному гидролизу ПЛА [8]. Более того, вызванный автокатализом карбоксильной концевой группы, гидролиз происходит быстрее внутри, чем на поверхности. Для кристаллического ПЛА расщепление цепи происходит преимущественно в аморфных областях из-за их лучшей водопроницаемости по сравнению с кристаллитами [9]. Гидролиз зависит от различных факторов: химической структуры, морфологии, условий гидролиза. Пластификаторы и наполнители также влияют на процесс гидролитического разложения ПЛА. Причинами ускорения процесса может быть наличие границы раздела фаз, увеличение доли аморфной фазы в композите и гидрофильность наполнителя [10].

Каучуки часто используются для повышения эластичности хрупких полимеров [11-13]. Каучуки увеличивают относительное удлинение при разрыве и ударную вязкость композитов [12, 14]. Натуральный каучук (НК) – эластомер, получаемый из сока каучуковых деревьев. Применение НК позволяет улучшить некоторые механические свойства композитов ПЛА и сохранить биодоступность получаемого материала [15].

Эксперимент

Исследуемые пленочные материалы были получены растворным методом в хлороформе. Так, 9 %-ные р-ры полимеров: полилактида (марка 4032D, NatureWorks, США) и натурального каучука (марка SVR-3L, Вьетнам), с содержанием НК 0, 5, 10 и 15 масс. % были разлиты в чашки Петри и оставлены при $T=20\pm 2$ °С до испарения растворителя.

Изменения теплофизических характеристик образцов изучали на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия) при скорости нагрева 10 град/мин и массе образца ($5 \pm 0,3$) мг.

Величину степени кристалличности $\chi_{кр}$ рассчитывали по формуле (1):

$$\chi_{кр} (\%) = 100 \times \Delta H_{пл} / \Delta H_{пл}^* \quad (1)$$

где $\chi_{кр}$ – степень кристалличности, теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{пл}^* = 93,1$ Дж/г [16], $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

Инфракрасные спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Lumos (Bruker, Германия) при $T = (23 \pm 2)$ °С в диапазоне волновых чисел $4000 \leq \nu \leq 600$ см⁻¹ в отраженном свете методом нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО).

Исследование механических характеристик образцов смесей проводили на разрывной машине Devotrans DVT GP UG 5 (Турция) по ГОСТ 11262-дейст.-2017 (ISO 527-2:2012). Скорость нагружения составляла 50 мм/мин. Проводился анализ таких показателей как прочность при растяжении и относительное удлинение, количество образцов каждого состава – 7.

Микроскопия образцов проводилась на оптическом микроскопе Olympus BX3M-PSLED (Япония) с системой визуализации при температуре 22 ± 2 °С.

Эксперимент по изучению гидролитической деструкции проводили в дистиллированной воде в течение 90 дней при $T=22\pm 2$ °С.

Результаты и их обсуждение

Гидролитическая деградация ПЛА происходит путем расщепления цепи преимущественно в аморфных областях. Гидролиз – самокатализирующийся процесс, который зависит от количества поглощенной воды. Процесс элиминации происходит главным образом по связи С=О, которые чувствительны к действию воды (рис. 1) [17].

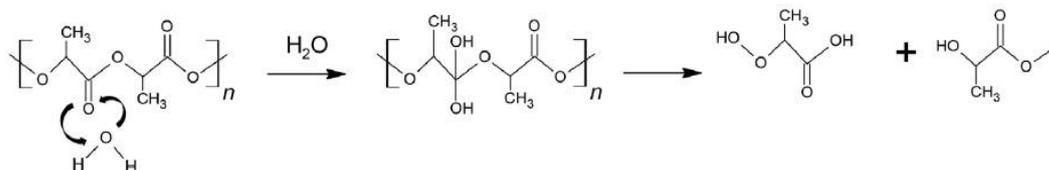


Рис. 1. Механизм гидролиза полилактида [10, 17]

К сожалению, присущая ПЛА хрупкость является основным недостатком, ограничивающим его применение. Добавление натурального каучука (НК) способствует улучшению эластичности компози- тов на основе полилактида. Например, добавление 15 масс. % НК увеличивает относительное удли- нение при разрыве в два раза по сравнению с 100 %-ный ПЛА (рис. 2б). Воздействие водной среды нега- тивно отражается на механических характеристиках смесей, снижая их (рис. 2). При этом наличие НК способствует сохранению эксплуатационных свойств после воздействия воды.

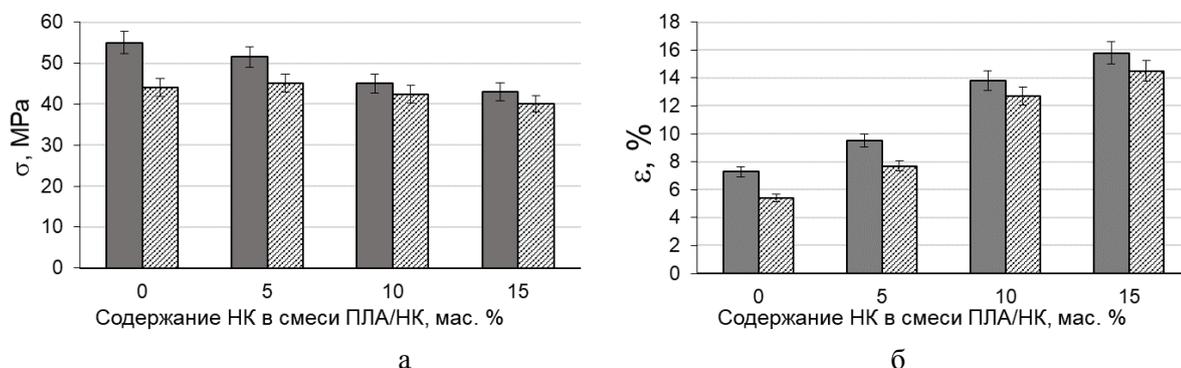


Рис. 2. Прочность при растяжении (а) и относительное удлинение (б) смесей ПЛА/НК исходная (серый) и после (штрих) воздействия воды в течение 90 дней.

Изменение структуры смесей ПЛА/НК после воздействия воды отражается на ИК-спектрах (рис. 3). В области $3500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ происходит увеличение интенсивности полос, которые относятся к гидропероксидам. В области $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ отмечается появление пиков 1657 и 1540 см^{-1} , относящихся к колебаниям винильной группы, образующейся вследствие гидролиза ПЛА. Наблюдаются изменения структурно-чувствительных полос 755 и 865 см^{-1} , которые относятся к --C--C-- колебаниям кристаллической и аморфной фазы полилактида, соответственно.

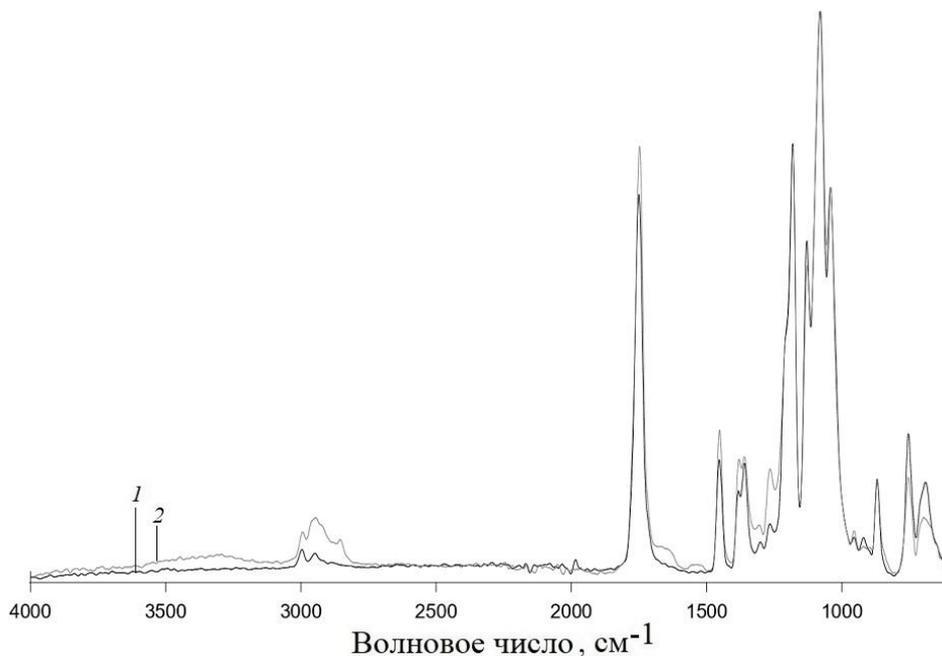


Рис. 3. ИК-спектры (МНПВО) исходного (1) образца 85 ПЛА/15 НК и после (2) воздействия воды в течение 90 дней

Согласно данным ДСК, при добавлении НК в матрицу ПЛА пик холодной кристаллизации исчезает. Это связано с увеличением общего количества аморфной фазы в композитах и, вероятно, с увеличением сегментарной подвижности макромолекул [10]. В присутствии НК молекулярные цепи ПЛА успевают уложиться в домены и сформировать кристаллическую структуру, не требующую перекристаллизации. Влияние воды на теплофизические характеристики представлены в табл. 1.

Теплофизические характеристики пленочных исходных образцов ПЛА/НК и после воздействия воды в течение 90 дней

Содержание НК, масс. %	Т _{пл.} , °C (Δ ± 0.5 °C)		χ, % (Δ ± 1 %)	
	Исходные	После воды	Исходные	После воды
0	165	167	30	34
5	165	161	31	33
10	161	163	30	32
15	161	164	29	31

После воздействия водной среды отмечается повышение температуры плавления и степени кристалличности ПЛА на 2 °C и 4 % соответственно. Наличие НК в смеси может оказывать сдерживающий эффект гидролиза, при этом в процессе биодegradации он играет важную роль [10].

Наблюдаются изменения в морфологии композитов: щели, трещины и пятна (рис. 4).

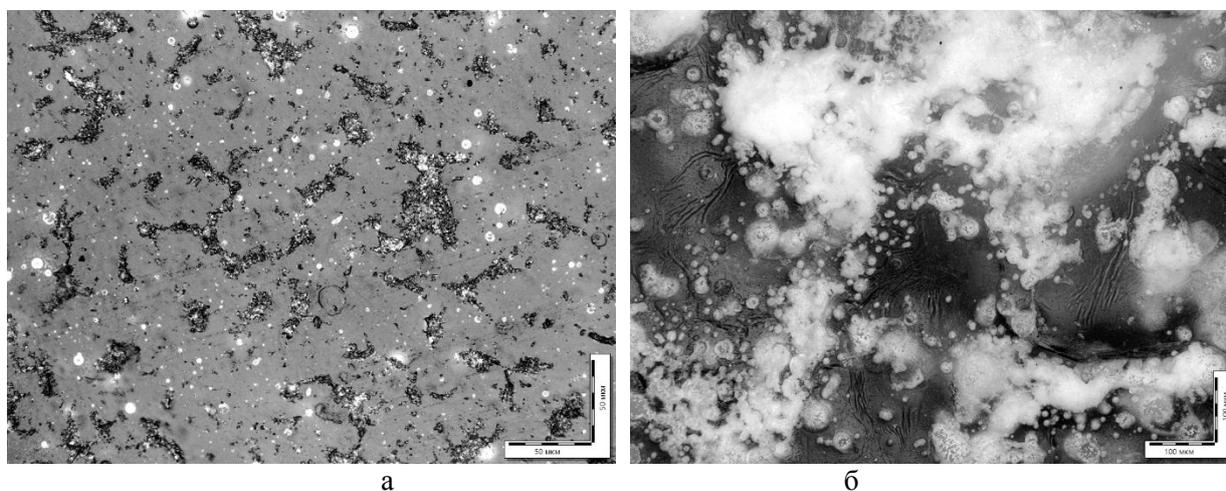


Рис. 4. Микрофотографии ПЛА (а) и 85ПЛА/15НК (б) после воздействия воды в течение 90 дней

Процесс деструкции полимеров всегда начинается с поверхности. Изменение морфологии образцов отражается на свойствах полимеров, поскольку в полимерной матрице протекают реакции разрыва молекулярных цепей.

Выводы

Таким образом, были получены пленочные материалы на основе ПЛА с добавлением НК в разном соотношении. Наличие добавки улучшает эластичность материала, увеличивая относительное удлинение. Вода вызывает гидролитическую деградацию биокомпозитов на основе ПЛА, что подтверждается изменением морфологии образцов, а также методом ИК-спектроскопии. Гидролиз оказывает негативное влияние на механические характеристики композитов, снижая их.

Благодарность

Результаты исследования получены в рамках гранта Президента Российской Федерации на государственную поддержку молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-2082.2022.1.3 «Функциональные экоматериалы на основе полилактида и натурального каучука для промышленности и "зеленых" технологий выращивания сельскохозяйственных культур».

Библиография

1. Zeng S.H., Duan P.P., Shen M.X., Xue Y.J., Wang Z.Y. Preparation and degradation mechanisms of biodegradable polymer: a review // *Materials Science and Engineering: A*. 2016. N 137. P. 012003.
2. Elsayy M.A., Kim K.-H., Park J.-W., Deep A. Hydrolytic degradation of polylactic acid (PLA) and its composites // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. N 79. P. 1346–1352.
3. Shamsah A.H., Cartmell S.H., Richardson S.M., Bosworth L.A. Material characterization of

PCL:PLLA electrospun fibers following six months degradation in vitro // *Polymers*. 2020. V 12, N 700. P. 1–11.

4. Linbo W., Jiandong D. Effects of porosity and pore size on in vitro degradation of three-dimensional porous poly(D,L-lactide-co-glycolide) scaffolds for tissue engineering // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2005. V. 75a, N 4. P. 767–777.

5. Odelius K., Hoglund A., Kumar S., Hakkarainen M., Ghosh A.K., Bhatnagar N., Albertsson A.C. Porosity and pore size regulate the degradation product profile of polylactide // *Biomacromolecules*. 2011. V. 12, N 4. P. 1250–1258.

6. Włodarczyk J., Stojko M., Musiał-Kulik M., Karpeta-Jarżabek P., Pastusiak M., Janeczek H., Dobrzyński P., Sobota M., Kasperczyk J. Dual-jet electrospun PDLGA/PCU nonwovens and their mechanical and hydrolytic degradation properties // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2022. N 126. P. 105050.

7. Codari F, Lazzari S, Soos M, Storti G, Morbidelli M, Moscatelli D. Kinetics of the hydrolytic degradation of poly(lactic acid) // *Polymer Degradation and Stability*. 2012. N 97. P. 2460–2466.

8. Auras R., Lim L.T., Selke S., Tsuji H. *Poly(Lactic Acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications: hydrolytic degradation*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. P. 350–354.

9. Andersson S.R., Hakkarainen M., Inkinen S., Soödergård A., Albertsson A.C. Polylactide stereo-complexation leads to higher hydrolytic stability but more acidic hydrolysis product pattern // *Biomacromolecules*. 2010. V. 11, N 4. P. 1067–1073.

10. Terlyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Khramkova A.V., Ovchinnikov V.A., Krivandin A.V. Structural rearrangements of polylactide/natural rubber composites during hydro- and biotic degradation // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1930.

11. Si W.J., Yuan W.Q., Li Y.D., Chen Y.K., Zeng J.B. Tailoring toughness of fully biobased poly(lactic acid)/natural rubber blends through dynamic vulcanization // *Polymer Testing*. 2018. V. 65. P. 249–255.

12. Terlyshnaya Y.V., Podzorova M.V., Varyan I.A., Tcherdyntsev V.V., Zadorozhnyy M.Y., Medvedeva E.V. Promising agromaterials based on biodegradable polymers: polylactide and poly-3-hydroxybutyrate // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 1029.

13. Pongtanayut K., Thongpin C., Santawitee O. The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends // *Energy Procedia*. 2013. N 34. P. 888–897.

14. Kowalczyk M., Piorkowska E. Mechanisms of plastic deformation in biodegradable polylactide/poly(1,4- cis-isoprene) blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 2012. V. 124. P. 4579–4589.

15. Terlyshnaya Y.V., Karpova S.G., Podzorova M.V., Khvatov A.V., Moskovskiy M.N. Thermal properties and dynamic characteristics of electrospun polylactide/natural rubber fibers during disintegration in soil // *Polymers*. 2022. V. 14. P. 1058.

16. Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // *Progress in Polymer Science*. 2008. V. 33. P. 820–852.

17. Gonzalez-Lopez M.E., del Campo A.S.M., Robledo-Ortíz J.R., Arellano M., Perez-Fonseca A.A. Accelerated weathering of poly(lactic acid) and its biocomposites: A review // *Polymer Degradation and Stability*. 2020. V. 179. P. 109290.

ВЛИЯНИЕ ЛУЗГИ ПОДСОЛНЕЧНИКА НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Радайкина Е.А.*, Кузьмин А.М., Конаков А.В.

Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва

*kotina.alena1992@yandex.ru

В работе получены и исследованы упруго-прочностные свойства и водопоглощение образцов пленок на основе поливинилового спирта и измельченной лузги подсолнечника. Выявлено, что введение биомодификатора снижает прочность и водопоглощение. Однако на низких концентрациях зафиксировано небольшое повышение модуля упругости.

Ключевые слова: поливинилового спирта, пленка, прочность, лузга.

INFLUENCE OF SUNFLOWER HUSK ON THE PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL FILMS

Radaikina E.A., Kuzmin A.M., Konakov A.V.

N.P. Ogarev Mordovia State University

In this work, the elastic-strength properties and water absorption of film samples based on polyvinyl alcohol and crushed sunflower husks were obtained and studied. It was revealed that the introduction of a biomodifier reduces strength and water absorption. However, at low concentrations, a slight increase in the elastic modulus was recorded.

Keywords: polyvinyl alcohol, film, strength, husk.

Введение

Перед современной промышленностью и наукой остро стоит проблема рационального природопользования и охраны окружающей среды. За несколько десятков лет потребление изделий и упаковки на основе пластиков из нефтепродуктов (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид и т. д.) достигло рекордных размеров. В связи с этим перед учеными стоит задача поиска и внедрения в производство экологически чистых биоразлагаемых полимеров и композитов на их основе [1, 2].

Поставленная задача может быть решена двумя путями. Введением наполнителей, обеспечивающих придание биодеструктивных свойств полимерам, или частичный или полный переход на биоразлагаемые аналоги.

Придать биодеструктивные свойства полимеру возможно, к примеру, наполнением его растительными отходами. Так известны работы [3–6], в которых показано, что введение древесной муки приводит к частичному разрушению молекулярных связей полиэтилена. Однако подобные наполнители не обеспечивают полной биодеструкции полимера.

Одним из основных биоразлагаемых полимеров, используемом в большом количестве отечественных и зарубежных разработок, является поливиниловый спирт (ПВС). Данный синтетический полимер получается в результате реакции частичного или полного гидролиза поливинилацетата [7].

ПВС доступен на рынке, обладает отличными пленкообразующими, эмульгирующими и адгезионными свойствами, нетоксичен, растворим в воде биоразлагаем и имеет хорошую газопроницаемость. Однако при этом проявляет исключительную стойкость к маслам, жирам и растворителям [8].

Известны работы по введению древесной муки в раствор ПВС, в которой показана хорошая совместимость компонентов [9, 10].

В литературе основными используемыми биомодификаторами из отходов сельхоз промышленности являются древесная мука и солома. Однако предприятия на территории России производят большое количество различных растительных отходов (жом, дробина, лузга и т. д.).

В связи с этим целью исследования являлось изучение возможности наполнения растворов ПВС измельченной лузгой подсолнечника, исследование упруго-прочностных свойств полученных пленок и сравнение полученных значений с чистым ПВС.

Эксперимент

Объектами исследования являлись полностью гидролизованный поливиниловый спирт марки ВВ-17 (степень алкоголиза (моль/моль) %: 99–100, Вязкость мПз: 20–28, летучие вещества (%) макс.: 5, уровень рН: 5-7, ацетат натрия (%) макс.: 2,5) и измельченная лузга подсолнечника. Лузгу измельчали на роторно-ножевой мельнице РМ-120. С помощью ситового виброанализатора А-20 набором сит отбирали наполнитель с размером частицами менее 200 мкм. Далее растительный наполнитель высушивали при температуре 105 °С в течение 4 часов до влажности менее 5 %.

Для всех композиций готовили 5 %-ный водный р-р ПВС. Концентрация ПВС выбрана на основе ранее проведенного собственного исследования [11].

Для получения 5 %-ного р-ра навеску поливинилового спирта массой 5 г растворяли в 95 мл дистиллированной воды в плоскодонной колбе с помощью магнитной мешалки WiseStir MSH-20A при температуре 85–90 °С в течение 20...30 мин. Далее в полученный горячий раствор, согласно рецептуре, добавляли растительный наполнитель. Перемешивание вели при температуре 80 °С в течение 30 мин до полного смачивания порошка лузги. Концентрация наполнителя лежала в пределах 1–50 % масс.

Материал в виде пленки получали методом полива формовочного раствора на плоскую пластиковую подложку. Раствор выдерживался до полного испарения влаги при комнатной температуре в течение 2–3 суток.

Из полученных пленочных материалов вырезались образцы размером 50×15 мм. Испытания упруго-прочностных свойств проводили согласно ГОСТ 11262-2017-дейст. и ГОСТ 34370-2017-дейст. на универсальной разрывной машине Gotech AI-7000M на зажимах МА-3Т. Испытания проводились при комнатной температуре и скорости движения зажимов – 1 мм/мин.

Водопоглощение полученных пленочных образцов определялось в течение 60 мин с интервалом в 10 мин.

Статистическая обработка результатов проводилась с помощью программы Microsoft Excel.

Результаты и их обсуждение

Как видно из табл. 1 и рис. 1 и 2, показатели прочности у образцов, наполненных лузгой, несколько ниже, чем у чистого ПВС. Однако полученные значения все равно находятся на достаточно высоком уровне. Относительно модуля упругости был замечен некоторый рост данного показателя до 5 %-го наполнения. Затем зафиксировано ощутимое монотонное снижение.

Таблица 1

Средние значения физико-механических показателей пленок ПВС + лузга,
кв – относительное стандартное отклонение

Содержание наполнителя, %	σ , МПа	$\sigma_{\text{ит}}$, МПа	E, МПа	ε , отн.ед
0 (чистый ПВС)	44,59±6,8 кв=0,15	45,38±6,05 кв=0,13	439,56±92,47 кв=0,21	0,35±0,48 кв=0,36
1	27,14±3,08 кв=0,11	–	448,78±112,3 кв=0,25	0,90±0,24 кв=0,27
3	32,89±2,22 кв=0,07	–	508,63±122,17 кв=0,24	0,18±0,03 кв=0,3
5	27,39±3,07 кв=0,12	–	514,91±105,7 кв=0,20	0,09±0,01 кв=0,14
7	25,82±4,32 кв=0,17	–	339,33±90,04 кв=0,26	0,11±0,02 кв=0,18
10	23,56±2,67 кв=0,11	–	288,20±42,55 кв=0,15	0,15±0,06 кв=0,40
15	25,06±1,69 кв=0,07	–	336,13±63,74 кв=0,19	0,08±0,01 кв=0,05
20	15,38±1,97 кв=0,13	–	270,16±17,74 кв=0,07	0,08±17,74 кв=0,07
30	9,83±1,69 кв=0,17	–	289,00±25,84 кв=0,09	0,05±0,01 кв=0,12
40	10,15±1,21 кв=0,11	–	247,66±31,33 кв=0,13	0,07±0,01 кв=0,15
50	9,52±1,80 кв=0,18	–	230,20±27,10 кв=0,11	0,06±0,01 кв=0,16

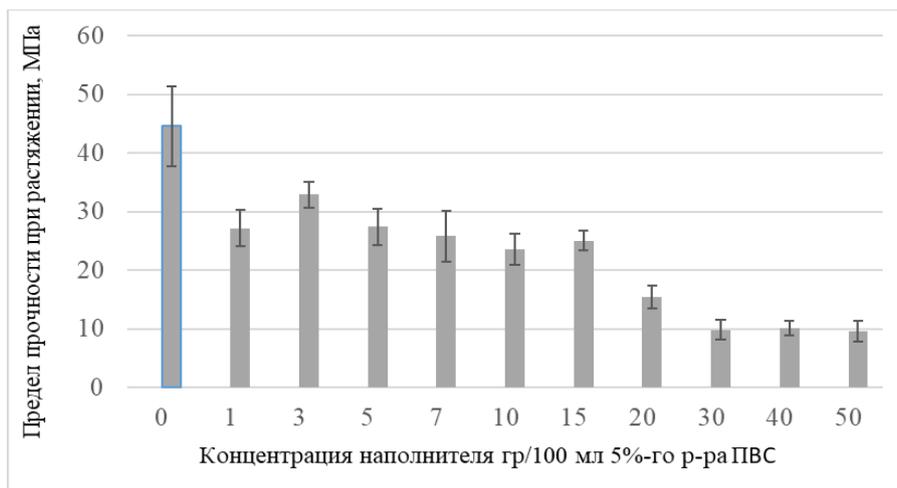


Рис. 1. Зависимость предела прочности от концентрации наполнителя

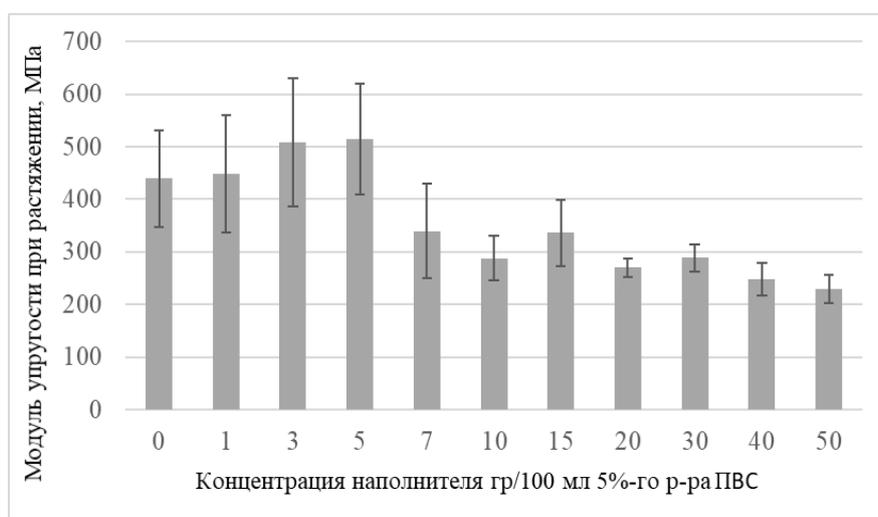


Рис. 2. Зависимость модуля упругости от концентрации наполнителя

При исследовании водопоглощения образцов пленок выявлено, что чистый ПВС при помещении в воду сразу начинает набухать, а уже к 20 минуте опыта полностью растворяется. При введении даже малых концентраций лузги (1–3 %) водопоглощение снижается. Причем при увеличении концентрации наполнителя данный параметр постепенно уменьшается.

Таблица 2

Водопоглощение (%) образцов пленок ПВС+лузга в воде, кв – относительное стандартное отклонение

Содержание наполнителя, %	Водопоглощение, % при различном времени выдержки в воде, мин					
	10	20	30	40	50	60
0	572,00±57,16 k _в =0,09	Образцы полностью растворились				
1	146,40±86,7 k _в =0,06	181,63±7,14 k _в =0,04	190,00±6,84 k _в =0,03	190,89±9,55 k _в =0,05	182,25±8,92 k _в =0,05	182,07±9,37 k _в =0,05
3	124,35±8,30 k _в =0,07	147,89±12,79 k _в =0,09	150,55±6,40 k _в =0,04	152,07±7,88 k _в =0,05	145,74±2,52 k _в =0,02	141,75±11,34 k _в =0,08
5	139,32±22,10 k _в =0,16	163,48±11,68 k _в =0,07	176,95±2,48 k _в =0,01	176,54±11,65 k _в =0,07	179,82±3,95 k _в =0,02	182,77±3,45 k _в =0,02
7	98,14±4,09 k _в =0,04	136,32±5,49 k _в =0,04	145,78±7,10 k _в =0,05	150,97±8,18 k _в =0,05	155,86±8,11 k _в =0,05	159,65±5,61 k _в =0,04
10	104,43±10,80 k _в =0,10	121,75±8,36 k _в =0,07	125,07±10,84 k _в =0,09	134,48±3,00 k _в =0,02	127,93±13,46 k _в =0,10	127,00±10,68 k _в =0,08
15	267,05±24,79 k _в =0,09	295,29±20,95 k _в =0,07	308,61±28,81 k _в =0,09	605,69±17,46 k _в =0,06	312,95±20,42 k _в =0,07	319,69±18,57 k _в =0,06

20	177,62±22,98 k _B =0,13	213,67±22,89 k _B =0,11	235,45±21,03 k _B =0,09	234,77±9,50 k _B =0,04	248,90±17,90 k _B =0,07	248,16±15,67 k _B =0,06
30	103,79±11,33 k _B =0,10	138,48±15,11 k _B =0,11	161,11±8,57 k _B =0,05	171,54±12,09 k _B =0,07	176,49±9,42 k _B =0,05	178,11±11,9 k _B =0,07
40	99,32±7,83 k _B =0,08	128,48±7,76 k _B =0,06	151,09±7,20 k _B =0,05	156,80±4,01 k _B =0,03	164,60±4,89 k _B =0,03	166,62±2,98 k _B =0,02
50	95,22±5,55 k _B =0,06	110,52±2,85 k _B =0,03	151,00±7,16 k _B =0,05	152,31±2,56 k _B =0,02	155,85±5,37 k _B =0,03	158,28± k _B =0,04

Выводы

В результате проделанной работы получены и исследованы образцы пленок на основе ПВС с растительным наполнителем – измельченной лузгой подсолнечника. Выявлено, что введение наполнителя снижает прочность, однако, при введении малых концентраций способствует увеличению модуля упругости. Водопоглощение образцов при введении биомодификатора также снижается.

Библиография

1. Глухих В.В., Шкуро А.Е., Гуда Т.А., Стоянов О.В. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно-полимерных композитов (обзор) // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 9. С. 75–82.
2. Ярославов А.А., Аржаков М.С., Хохлов А.Р. Жизненный цикл полимерного материала: проблемы и перспективы // Вестник Российской академии наук. 2022. Т. 92. С. 15–22.
3. Zyкова A.K., Pantuykhov P.V., Mastalygina E.E., Popov A.A., Chaverri-Ramos C., Nikolaeva S.G., Saavedra-Arias J.J., Wortman S.E., Poletto M. Biocomposites of Low-Density Polyethylene Plus Wood Flour or Flax Straw: Biodegradation Kinetics across Three Environments // *Polymers*. 2021. V. 13, N 13. P. 2138.
4. Попов А.А., Зыкова А.К., Мастальгина Е.Е. Биоразлагаемые композиционные материалы (обзор) // *Химическая физика*. 2020. Т. 39, № 6. С. 71–80.
5. Шабарин А.А., Кузьмин А.М., Шабарин И.А., Бутяйкин В.В. Полимерные композиты на основе полиолефинов и тонко измельченной ячменной соломы // *Экология и промышленность России*. 2022. Т. 26, № 7. С. 4–9.
6. Садритдинов А.Р., Хуснуллин А.Г., Захарова Е.М., Захаров В.П. Полимерные композиты на основе вторичного сополимера пропилена с этиленом, наполненного рисовой шелухой // *Химическая промышленность сегодня*. 2021. № 1. С. 22–27.
7. Aslam M., Ali Kalyar M.M. Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites // *Polymer Engineering and Science*. 2018. V. 58. P. 2119–2132.
8. Yudhanto F., Jamasri J., Rochardjo H.S.B. Experimental study of polyvinyl alcohol nanocomposite film reinforced by cellulose nanofibers from Agave Cantala // *International Journal of Engineering Science*. 2021. V. 34. P. 987–998.
9. Bana R., Banthia A.K. Green Composites: Development of Poly (Vinyl Alcohol)-Wood Dust Composites // *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2007. V. 46. P. 821–829.
10. Jecu L., Raut I., Grosu E., Calin M., Purcar V., Ghiurea M., Badea-Doni M., Oancea F., Nicolae C.A. Biodegradation behavior of poly(vinyl alcohol) – wood composites // *Environmental Engineering and Management Journal*. 2019. V. 18, N 1. P. 125–136.
11. Radaykina E.A., Kuzmin A.M., Konakov A.V., Kotin A.V. The influence of polyvinyl alcohol solutions concentration on the rheological and elastic and strength properties of film materials // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899. P. 420–425.

ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ СИСТЕМЫ КОМБИНИРОВАННОГО ПРОТИВОДЕЙСТВИЯ ВИРУСАМ – БИО-НАНО-КОМПОЗИТНЫМ ГЕНЕТИЧЕСКИМ ПАРАЗИТАМ

^{1,2}Сербин А.В.*, ²Егоров Ю.А., ^{1,2}Алиханова О.Л.

¹Научно-инновационный фонд Здоровья

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

*serbin@ips.ac.ru

Рассмотрены преимущества соразмерно адекватной макромолекулярной кооперации полиэлектролитов и разновекторных фармакофоров в целях защиты от вирусов с учетом их биополимерной нанокомпозитной природы. Показаны возможности поливалентного действия и сочетания многоуровневых механизмов: 1 – посредством стимуляции иммунитета (продукции антител, интерферона и др.), 2 – конкуренции с рецепторами клеток за перехват вирионов и 3 – прямой блокады клеточной репродукции генетических паразитов.

Ключевые слова: синтез, полиэлектролит, модификация, вирус, нанокомпозит, противовирусный ингибитор.

POLYELECTROLYTE SYSTEMS FOR COMBINED COUNTERACTION TO VIRUSES – THE BIO-NANO-COMPOSITE GENETIC PARASITES

^{1,2}Serbin A.V.*, ²Egorov Yu.A., ^{1,2}Alikhanova O.L.

¹Health Research & Development Foundation

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS

The principal advantages of macromolecular design of polyelectrolytes in cooperation with multi-vector pharmacophores for scale-adequate protection against viruses are considered, accounting the viral biopolymeric-nanocomposite nature. New possibilities for polyvalent impacts and combination of multilevel mechanisms: 1 – mediated by an immune stimulation (of antibody, interferon production, etc.), 2 – competition with cell receptors for interception the virions, and 3 – direct blocking the genetic parasites reproduction, are demonstrated.

Keywords: synthesis, polyelectrolyte, modification, virus, nanocomposite, antivirals.

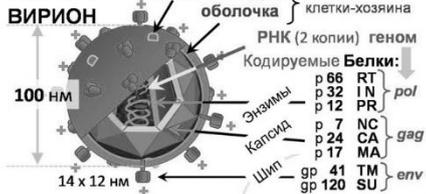
Вирусы как интер-био-полимерные нанокомпозиты

Стержнем молекулярной эволюции известных нам форм биологической жизни являются биополимеры (БП), объединяющие химические структуры «малых» молекул в стабильно целостные цепочки (и сети). В отличие от «малых» молекул, разобщаемых хаосом теплового движения, именно БП накапливают основной структурно-функциональный и энергетический потенциал устойчивой самоорганизации в более сложные надмолекулярные жизнеспособные системы. Круг наиболее значимых БП можно рассматривать, начиная с полиметилена содержащих липидов (ЛП) – основы клеточных мембран, до полисахаридов (ПС), белков (БЛ) – структурно-функциональной базы и нуклеиновых кислот (НК) – носителей генома. Размеры БП и их комплексов соответствуют масштабам нанообъектов. Они типичны практически для всех живых организмов, включая мельчайшие пограничные формы жизни, – вирусы. Нанокомпозитная природа [(НК)_x(БЛ)_y(ЛП)_z] внеклеточных вирусных частиц – «вирионов» (типично 30–500 нм) на примере вируса иммунодефицита человека 1 типа (ВИЧ-1) и схема репродукционного цикла генетических паразитов клеток представлены на рис. 1 [1, 2].

Вирионы - типичные нано (30-500 нм) композиты БП:

ДНК / РНК + белковый капсид ± липидная оболочка + шипы-гликопротеины

например: **ВИЧ-1**



МИШЕНИ и приоритеты для Полимерных нано-адекватных ингибиторов



Рис. 1. Биополимерно-нанокompозитная природа вирусов, репродукционный цикл их паразитической интервенции в клетки и приоритеты медикаментозной контр интервенции в жизненный цикл самих вирусов соразмерно масштабам терапевтических мишеней: посредством низко- или высокомолекулярных препаратов – на этапах III или I, II и IV, соответственно

Концепция молекулярно-соразмерной этиотропной защиты

В медицинской практике противовирусных лекарств доминируют пока низкомолекулярные соединения (НМЛ) – «малых» (≤ 1 нм) молекул. Однако потенциал и диапазон их возможностей имеют фундаментально-объективные ограничения в силу геометрической, функциональной и энергетической несоответственности ключевым БП-наномишеням ($\geq 10-100$ нм), (рис. 1). НМЛ способны эффективно нейтрализовать лишь сопоставимо малые молекулярные объекты, или небольшие фрагменты макромолекул БП, которые в рамках жизненного цикла вирусов наиболее доступны и уязвимы на этапе внутриклеточной репликации – III (рис. 1). Именно здесь дезинтеграция нанокompозитного вириона максимальна, а его НК геном запускает интенсивный биосинтез своего потомства, массово вовлекая «малые» структуры метаболитов и реакционных центров специфических ферментов. Существенно менее представлены подходящие для НМЛ мишени в составе вириона (I), на входе в клетку (II) или после репликации – в процессе сборки – созревания дочерних вирусных частиц и их выхода (IV) из клетки [2]. С точки зрения ограниченных возможностей НМЛ показателен пример аминопроизводных адамантана и родственных структур (рис. 2).

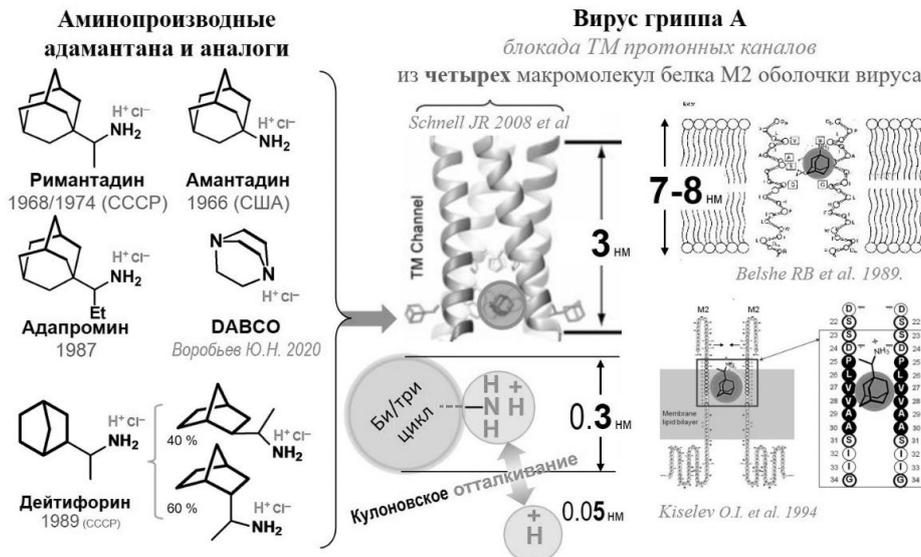


Рис. 2. Молекулярные структуры ряда аминопроизводных адамантана (и аналогов) и основной механизм их ингибирующего действия против вирусов гриппа типа А

Ещё во второй половине прошлого века амантадин, ремантадин, а затем и их аналоги нашли широкое применение, как НМЛ против гриппа А. Основной механизм их действия – блокада протонных каналов оболочки вируса, необходимых для её слияния с лизосомальной мембраной клетки [3, 4]. Хотя размеры молекул этих НМЛ на порядки меньше габаритов тетрамерных комплексов белковых макромолекул $(M2)_4$, формирующих канал, они вполне соразмерны узкому туннелю канала, эффективно блокируя трансмембранный транспорт на порядок ещё более малых протонов [2]. Тем не менее, размер НМЛ определяет ряд закономерных ограничений. **1.** Соразмерно *малый и узко специализированный диапазон действия*, в частности, каналы $(M2)_4$ специфичны для вирусов гриппа типа А, но большинство других вирусов, таких каналов не имеют и практически не восприимчивы к данной группе препаратов. **2.** Возможность *связывания лишь с малым сайтом мишени* (в случае $(M2)_4$ – в пределах аминокислот -Val27--Ala30-Ser31--Gly34- [3, 4]) предопределяет *лёгкость выхода вирусов из-под контроля* НМЛ путем простейших точечных мутаций. В результате повсеместное применение ремантадина привело к глобальному распространению новых мутантных популяций вируса гриппа А, резистентных к данным препаратам [5]. Кроме того, *лёгкость проникновения* НМЛ *через* мембраны и др. *защитные барьеры* сопряжена со значительной побочной токсичностью [6]. Преодоление указанных проблем возможно лишь на пути соразмерно-адекватного проектирования лекарств именно против нанообъектов. Это внеклеточные вирионы (**I**), макромолекулярные медиаторы их проникновения в клетки (**II**), интермедиаты сборки и выхода вирусного потомства (**IV**). Все они могут и должны быть "законными" мишенями для сопоставимо крупных – полимерных ингибиторов [1, 2] (рис. 1).

Экспериментально-теоретические основы и подходы

Приведенный пример НМЛ на основе соединений ряда адамантана и каркасно-циклических аналогов показывает их весьма ограниченную эффективность, которая легко преодолевается вирусом. Но есть ли у тех же соединений потенциал стать более активными, в том числе и против других вирусов? Оценка вероятных мишеней на примере ВИЧ-1 в экспериментах *in vitro* показала, что ни амантадин, ни ремантадин сами по себе не активны против ВИЧ. Но их ковалентные конъюгаты с полимерными электролитами способны проявлять высокую активность уже на входе (**II**, рис. 1) в клетку – блокируя слияние оболочки вириона с клеточной мембраной [7]. Это привлекло наше внимание к тримолекулярному комплексу гликопротеина $(gp41)_3$ как медиатору слияния и, следовательно, наиболее вероятной мишени [8]. Дальнейшее моделирование методами докинга и молекулярной динамики, выполненное в сотрудничестве с Цветковым В.Б., подтвердило эту гипотезу [9–11]. На рис. 3 показана разница между атакой на NHR регион $(gp41)_3$ одиночных молекул НМЛ и полимер-связанной «команды» тех же молекул.

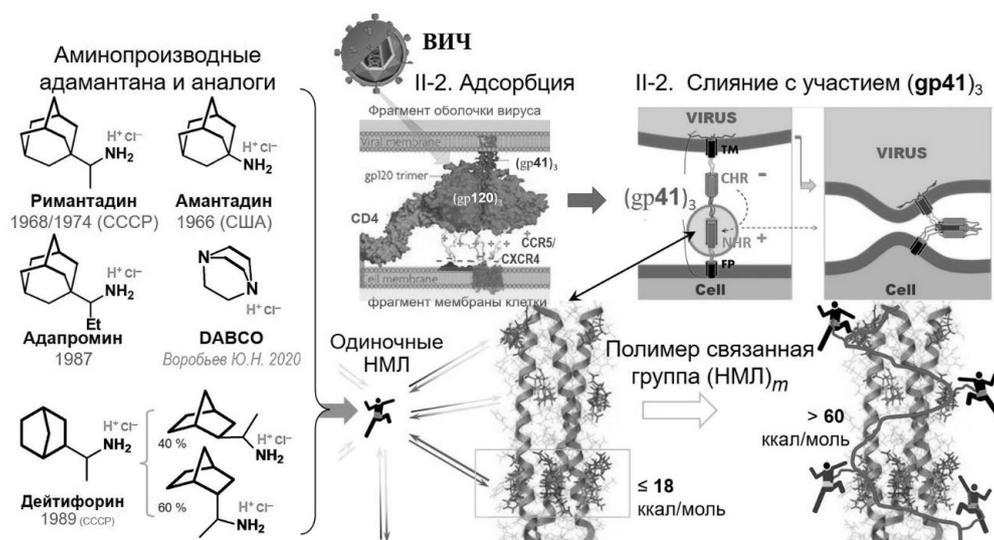


Рис. 3. Оценка потенциала атакующей эффективности одиночных (разрозненных во времени и пространстве) «малых» молекул НМЛ и их полиэлектролит-связанной «команды» (согласованной в пространстве и по времени за счет полимерной связи) в отношении NHR региона $(gp41)_3$ – критической мишени для блокады слияния вирусной оболочки с клеточной мембраной.

В первом случае связывание мишени нестабильно и легко разрушается тепловым движением, а во втором многоточечная кооперация группы лигандов НМЛ, ковалентно объединенных цепочкой полиэлектролита (имеющего также заряд-избирательную адгезионную активность), многократно усиливает суммарную энергию и стабильность связывания наномишени

Таким образом, низкомолекулярные соединения, включая традиционные НМЛ, могут кардинально расширить диапазон своей противовирусной компетенции и эффективности. Это становится возможным, если «малые» молекулы рациональным образом объединять в укрупненные по структуре, функциональности и энергии «команды» на полимерной платформе. Именно такой подход и составляет стратегическую линию исследований нашей группы [1, 2, 6–11]. Но вначале предстояло решить вопрос синтеза и отбора вариантов полимерных цепей, наиболее соответствующих поставленным целям. Алгоритм движения к цели заключался в последовательности ключевых критериев, предъявляемых к кандидатам в качестве полимерной основы. **1.** Растворимость в водных физиологических средах. **2.** Избирательность кулоновской ориентации на вирусные мишени – приоритет анионных полиэлектролитов, отрицательный заряд которых в конкуренции с одноименным зарядом клеточной поверхности будет направлен на поликатионную поверхность вирионов. **3.** Возможность стабилизации ионных связей связями водородными – для этого в диапазоне физиологических значений pH пригодны фрагменты янтарной кислоты с двумя карбоксильными группами, одна из которых ионизируется, а вторая сохраняет атом водорода. Требования **1–3** легко достигаются синтезом и гидролизом сополимеров малеинового ангидрида (МАН). **4.** Удобство ковалентной модификации цепи также реализуется в рамках сополимеров МАН путем частичного предгидролизного аминоллиза или алкоголиза (с образованием амидных или сложноэфирных связей, соответственно). **5.** Минимальная токсичность. **6.** Желательность собственной активности полимера, полезной для целевых противовирусных эффектов. Способность полиэлектролитов (ПЭ) ускорять продукцию антител (Ig), известная в литературе [12], обнаружена и в ряду сополимеров МАН [8]. При этом анионные ПЭ (АПЭ), подобные остову нуклеиновых кислот, активны также и как индукторы противовирусных форм интерферона (IFN) [8, 9]. Они же, в силу отрицательного заряда, способны быть избирательными перехватчиками вирионов, замедляя их адсорбцию на клетках [1, 2, 8]. Таким образом, АПЭ – это уникальная платформа для реализации противовирусной защиты на уровнях как стимуляции иммунитета, так и прямой нейтрализации вирусов. Рациональный маршрут синтеза и результаты предварительного отбора вариантов не модифицированных ($m = 0$) образцов – прекурсоров показаны на рис. 4. Механизмы полимеризации и параметры управления размером, составом и изомерией цепей – в публикациях [8, 13, 14].

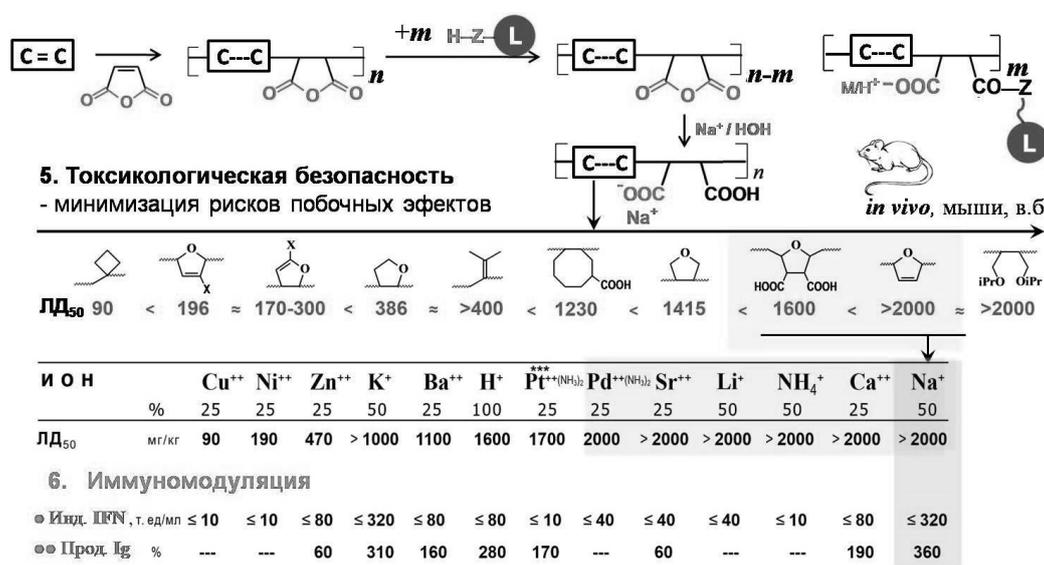


Рис. 4. Радиальная сополимеризация МАН с ненасыщенными [C=C] мономерами, контролируемая модификация порции m звеньев взаимодействием ангидридных групп цепи с amino- ($Z=NH$) или спиртовыми ($Z=O$) производными желаемых лигандов (L) с завершающим гидролизом остаточных ($n-m$) ангидридных групп до фрагментов янтарной кислоты. Ниже показаны значения переносимых с 50 %-ной смертностью доз (LD_{50} , мг/кг) вариаций для различных мономерных структур цепи, а затем и вариаций катионов. Показана также иммуномодулирующая активность на примере индукции интерферона и стимуляции продукции антител в ответ на антиген эритроцитов барана [8]

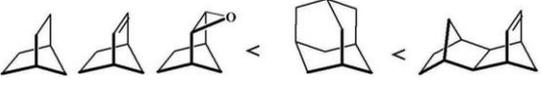
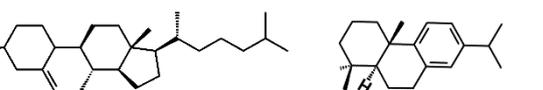
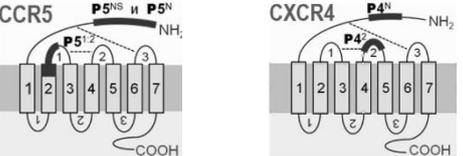
Результаты и их обсуждение

В числе лидеров отбора следует выделить полу Na соли гидролизатов сополимеров МАН с дивиниловым эфиром и фураном, рис. 4. Они проявляют одновременно низкую токсичность ($LD_{50} \geq 1600-2000$ мг/кг) и

способность стимулировать как гуморальные (IFN, Ig), так и клеточные факторы иммунитета. Это дает высокий уровень защиты экспериментальных животных от поражения летальными дозами нейровирусов, опасных для человека [8]: клещевого энцефалита (ВКЭ), бешенства (ВБ), энцефаломиелита (ВВЭЛ)... Наряду с иммуноопосредованной противовирусной активностью, эта же группа показала также ожидаемую от отрицательно заряженных АПЭ ($m=0$) тенденцию прямого подавления вирусов на клеточных культурах (*in vitro*). Такая активность подтверждена в отношении различных штаммов ВИЧ, вирусов гриппа (ВГ) и цитомегаловируса (ЦМВ) [13], табл. 1, Серия 1.

Таблица 1

Целевая эффективность АПЭ ($m=0$) и их модификаций ($m > 0$)

СЕРИЯ ПРЕПАРАТОВ			ПРОТИВОВИРУСНАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ					
№	Тип модификатора * 	Степень модификации m/n	Достижимые <i>in vitro</i> значения $SI = CC_{50}/IC_{50}$			Наблюдаемая <i>in vivo</i> защита, %		
			ВИЧ	ВГ	ЦМВ	ВКЭ	ВБ	ВВЭЛ
1	Без модификаторов	0	10–100	≤ 30	≤ 350	65(-)	55(82)	65(95)
2	-Z-мостик-SO ₃ ⁻	≤ 0.80	>680	→10000	7500	 Испытания <i>in vivo</i> проводили с жесткими летальными дозами вирусов до 200 ЛД ₅₀ (в скобках – защита совместно с вакциной)		
3	-Z-мостик-Nb	0.1-0.3	>3300	>2140	240			
4	-Z-мостик-Ad	0.1-0.3	>1100	→10000	25			
5	-Z-мостик-Chol	≤ 0.03	>220	5400	–			
6	-Z-мостик-Pept ^{Cell CCR}	≤ 0.02	→10000	–	–			
7	-Z-мостик-Pept ^{VirMAPr}	≤ 0.01	+	← Подготовлены опытные образцы				
* Молекулярная природа модификаторов			Потенциальные мишени					
3–4		Каркасные циклы норборна (Nb), адамантана (Ad) и производных				II вход в клетку: объекты кл. мембран, вирусные оболочки и белки слияния		
5		Холестерин и аналоги (Chol)				II вход в клетку: "raft" домены кл. мембран – порталы входа вирусов		
6		Пептидные фрагменты ВИЧ-восприимчивых CCR5 и CXCR4 хемокиновых рецепторов клеток человека				I вирионы и II вход в клетку: рецептор- конкурентный перехват вирионов ВИЧ		
7		Пептидные фрагменты капсидного белка ВИЧ	Полипептидные участки до 33 аминокислот с аминогруппами для амидной «прививки» к цепям АПЭ в различных позициях			IV сборка вирионов белок- конкурентная блокада сборки ВИЧ		

Согласно вышеизложенным прогнозам, мощный ресурс дальнейшего усиления и расширения противовирусной эффективности АПЭ следует ожидать на пути их рациональной модификации в качестве платформы для кооперации потенциалов «малых» молекулярных структур в полифункциональные «наноконпетентные» полимерные системы. На практике нами выполнено проектирование и синтез не менее шести рядов производных АПЭ, представленных в табл. 1 Сериями 2–7. Усиление отрицательно заряда (Серия 2) нацелено на перехват положительно заряженных вирионов (этапы I и II, рис. 1) в

конкуренции с отрицательным зарядом рецепторов клеток. Фактор гидрофобности (Серии 3-5) фокусирует защиту на клеточные мембраны (этапы II и IV), при этом модификации 3 и 4 способны активировать блокаду слияния вирусных оболочек с мембранами, а 5 – акцентируют действие на “raft”-домены мембран – эпицентры проникновения вирусов. Пептидные вставки Серии 6 ориентированы на рецептор-конкурентный перехват вирионов ВИЧ на этапах I и II, а Серии 7 – на подавление сборки вирионов на завершающем этапе IV рис. 1.

Выводы и перспективы

Результаты испытаний на экспериментальных моделях *in vitro* (табл.1), а также анализ молекулярных механизмов активности методами моделирования [9–11] показали исключительную эффективность адекватно соразмерных многоточечных воздействий на ключевые нано мишени вирусов для усиления противовирусной защиты и предотвращения вирусной резистентности. Это свидетельствует о высоком практическом потенциале дальнейшего развития предложенных подходов. По сравнению с низкомолекулярными прототипами, полимер-кооперированные производные оптимальной конфигурации проявили многократно ($10\text{-}10^3$) усиленный защитный эффект, существенно расширенный по спектру вирусов, подавляемых препаратами нового поколения [16–20]. Их наномасштабная компетенция кардинально дополняет имеющийся арсенал более узкой эффективности традиционных низкомолекулярных лекарств.

Работы выполнены в сотрудничестве с научными центрами химии органических соединений и смежного медико-вирусологического профиля.

Библиография

1. Serbin A.V., Karaseva E.N., Tsvetkov V.B., Alikhanova O.L., Rodionov I.L. Hybrid polymeric systems for nano-selective counter intervention in virus life cycle // *Macromol. Symp.* 2010. V. 296, N 1. P. 466–477.
2. Сербин А.В., Алиханова О.Л. Наноразмерные мишени терапевтической контр интервенции в жизненный цикл вирусов // Прогресс науки химии, технологии, экологии: материалы международной научно-методической конференции. Душанбе: 2023. С. 246–248.
3. Belshe B.B., Hay A.J. Drug resistance and mechanism of action amantadine on influenza A viruses // *J. Respir. Dis.* 1989. V. 10, P. S52–S61.
4. Тандура С.Н., Зарубаев В.В., Анфимов П.М., Киселёв О.И. Противогриппозный химиопрепарат Дейтифорин // *Антибиотики и химиотерапия.* 2013. Т. 58, № 1-2. С. 36–48.
5. Antiviral agents for the treatment and chemoprophylaxis of influenza Recommendations of the Advisory Committee on Immunization Practices (ACIP) // *MMWR* 21. 2011. V. 60, N 1. P. 1–26.
6. Stotskaya L.L., Serbin A.V., et al. The efficacy of new adamantane-containing polymers against the influenza virus and their effect on membrane ion transport // *Pharm. Chem. J. (Moscow, Russia).* 1995. V. 29, N 3. P. 171–174.
7. Burstein M.E., Serbin A.V., Khakhulina T.V., Alymova I.V., Stotskaya L.L., Bogdan O.P., Manukchina E.E., Jdanov V.V., Sharova N.K., Bukrinskaya A.G. Inhibition of HIV-1 replication by newly developed adamantane-containing polyanionic agents // *Antiviral Research.* 1999. V. 41, N 3. P. 135–144.
8. Сербин А.В. Пути создания биоселективных полимерных систем комбинированного противовирусного действия: дисс... докт. хим. наук. М., 2005. 333 с.
9. Сербин А.В., Веселовский А.В., Цветков В.Б. Исследование *in vitro* и *in silico* интерферогенных аналогов нуклеиновых кислот, искусственно программируемых на блокаду начальных этапов ВИЧ-инфицирования клеток // *Биотехнология.* 2012. № 1. С. 72–89.
10. Tsvetkov V.B., Serbin A.V. A Novel View of Modelling interactions between synthetic and biological polymers via docking // *J. Comp.-Aid. Mol. Design.* // 2012. V. 26, N 12. P. 1369–1388.
11. Tsvetkov V.B., Serbin A.V. Molecular dynamics modeling the synthetic and biological polymers interactions pre-studied via docking // *J. Comp.-Aid. Mol. Design.* 2014. V. 28, N 6. P. 647–673.
12. Кабанов В.А. От синтетических полиэлектролитов к полимер-субъединичным вакцинам // *Высокомолекулярные соединения А.* 2004. Т. 46, № 5. С. 759–782.
13. Serbin A.V., Karaseva E.N., Dunaeva I.V., et al. Controlled free radical copolymerization of maleic anhydride and divinyl ether in the presence of reversible addition-fragmentation chain-transfer agents // *Polymer Science, Ser. B.* 2011. V. 53, N 3-4. P. 116–124.
14. Bolshchikov B.D., Tsvetkov V.B., Alikhanova O.L., Serbin A.V. How to fight kinetics in complex radical polymerization processes // *Macromol. Chem. Phys.* 2019. V. 220, N 23. 1900389, P. 1–20.
15. Сербин А.В., Карасева Е.Н., Федорова Н.Е., Павлова М.В., Климова Е.В., Леонтьева М.В., Куш А.А. Производные карбокси-миметиков полимерного остова нуклеиновых кислот, ингибирующие

цитомегаловирус человека. 1. Микробицидный эффект *in vitro* // Антибиотики и химиотерапия. 2007. Т. 52, № 11-12. С. 8–13.

16. Патент РФ № 2270690. Комплексное ати-ВИЧ соединение / Тимофеев И.В., Сербин А.В., Перминова Н.Г., Тимофеев Д.И., Плясунова О.А., Неклюдов В.В., Карпышев Н.Н. Оpubл. 27.02.2006 г. Бюл. № 6.

17. Патент РФ № 2281297. Ингибиторы репродукции вируса иммунодефицита человека на основе полианионных производных норборнана и способ их получения / Букринская А.Г., Бурштейн М.Е., Алиханова О.Л., Ермаков И.В., Касьян Л.И., Касьян А.О., Сербин А.В., Тарабара И.Н. Оpubл. 10.02.2006 г. Бюл. № 4.

18. Патент РФ № 2315617. Комплекс мембранотропных соединений для профилактики и лечения ВИЧ-инфекции / Тимофеев И.В., Перминова Н.Г., Сербин А.В., Тимофеев Д.И., Плясунова О.А. Оpubл. 27.01.2008 г. Бюл. № 3.

19. Патент РФ № 2306950. Комплексная аутологичная вакцина против ВИЧ-инфекции и СПИД / Тимофеев И.В., Перминова Н.Г., Блинов В.М., Карпышев Н.Н. Оpubл. 27.09.2007 г. Бюл. № 27.

20. Патент США № 5880154. Polymeric adamantine analogues / Boukrinskaja A.G., Serbin A.V., Bogdan O.P., Stotskaya L.L., Alymova I.V., Klimochkin Yu.N. Оpubл. 09.03.1999 г.

ПОРОШКОВЫЕ КАРБОКСИЛИРОВАННЫЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НАБУХАЮЩИХ РЕЗИН

Черезова Е.Н.*, Накып А.М., Карасева Ю.С.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

*cherezova59@mail.ru

Разработан энергосберегающий метод частичного карбоксилирования порошковых лигноцеллюлозных продуктов из соломы травянистых растений с использованием для ускорения процесса микроволнового излучения. Показано, что карбоксилирование порошковой лигноцеллюлозы повышает степень набухания резины в водных растворах различной минерализации и повышает прочностные характеристики резины в сравнении с Na-карбоксиметилцеллюлозой.

Ключевые слова: порошковая лигноцеллюлоза, карбоксилирование, бутадиев-нитрильный каучук, набухающая резина.

POWDER CARBOXYLATED LIGNOCELLULOSES AS FILLERS FOR SWELLING RUBBERS

Cherezova E.N., Nakyp A.M., Karaseva Yu.S.

Kazan National Research Technological University

An energy-saving technique has been developed for the partial carboxylation of powdered lignocellulosic products from the straw of herbaceous plants using microwave radiation to accelerate the process. It is shown that carboxylation of powdered lignocellulose from oat straw increases the degree of swelling of rubber in aqueous solutions of various mineralization and increases the strength characteristics of rubber in comparison with Na-carboxymethylcellulose.

Keywords: powdered lignocellulose, carboxylation, nitrile butadiene rubber, swelling rubber.

Введение

Использование отходов однолетних культур сельскохозяйственных растений в качестве сырьевой базы для получения ценных продуктов является актуальным направлением исследований. Главные достоинства этого сырья – ежегодная воспроизводимость, возможность переработки любыми способами невысокая стоимость [1–3]. Основным компонентом листьев и стеблей травянистых растений является целлюлоза с небольшим количеством лигнина. Способность целлюлозы легко поглощать влагу [4] позволяет использовать лигноцеллюлозное сырье в роли наполнителя при создании резин, набухающих в воде. Водонабухающие резины нашли применение как уплотнительные манжеты заколонных пакеров (скважинных уплотнителей) при добыче нефти, обеспечивающие разобщение зон ствола скважины и изоляцию пространства колонны. Для обеспечения высокого уровня набухания количество водонабухающего наполнителя в резинах достигает 100 масс.ч. на 100 масс.ч. базового эластомера [5].

В качестве эластомера при производстве набухающих пакеров широко используют маслобензостойкий термостабильный каучук БНКС [6–8]. В качестве гидросорбционных полимеров описано использование натрий карбоксиметилцеллюлозы (NaКМЦ), крахмала, поливинилового спирта, полиакриламида, поливинилацетата, полиэтиленоксида. Наиболее широкое применение в качестве водонабухающих наполнителей нашли NaКМЦ и композиции NaКМЦ с другими водонабухающими полимерами [9–11]. Однако введение в состав резины большого количества NaКМЦ снижает ее прочностные характеристики. Кроме того, с течением времени NaКМЦ вымывается из полимерного материала, вследствие чего теряется основная функция пакера. Выше изложенное указывает на необходимость поиска новых добавок, которые обеспечивают достаточные прочностные характеристики резин при эксплуатации и, наряду с этим, требуемую степень набухания.

Ранее было показано, что использование порошковых лигноцеллюлоз из травянистых растений позволяет повысить прочностные характеристики резин, однако, при этом снижается способность резин к набуханию в водных средах [12, 13].

Гипотеза исследования состояла в возможности обеспечения высокой степени набухания резин при сохранении требуемых прочностных характеристик набухающих в воде резин путем использования в качестве гидрофильного наполнителя частично карбоксилированной лигноцеллюлозы из травянистых растений (овса, льна, люцерны и т.п.), полученных путем варки костры в щелочном растворе с последующим карбоксилированием полученного порошкового продукта.

Эксперимент

Объекты исследования: порошок из соломы овса (ПЩ-Ов), полученный по методике [14] (α -целл., 77,0 %; лигнин, 3,8 %; смолы и жиры, 1,8 %), NaКМЦ марки Полицелл КМЦ 9В (ТУ 2231-017-32957739-09: степень полимеризации не менее 700, степень замещения 0,8–0,9). Образцы наполнителей предварительно фракционировали ситовым методом. Использовали фракцию с размером частиц 0,5–1,0 мм.

ИК-спектры сняты на ИК-Фурье спектрометре «Nicolet iS10» (Thermo Fisher Scientific, США), разрешение спектра – 2 см⁻¹.

Подготовку резиновой смеси с серной вулканизирующей системой проводили в два этапа. Предварительно готовили базовую резиновую смесь (БРС) без водонабухающего наполнителя (ВНН). Ингредиенты БРС (табл. 1) смешивали на вальцах при температуре валков 70 °С. В ряде образцов использовали пластификатор.

БРС выдерживали в течение суток при комнатной температуре и далее смешивали с ВНН в закрытом лабораторном резиносмесителе пластикордера Brabender Plasti-Corder® Lab-Station W50 E с ВНН.

Таблица 1

Ингредиенты базовой резиновой смеси

Ингредиент	Характеристики	Мас.ч.
Каучук БНКС-28 АМН	ТУ 38.30313-2006	100,0
Сера	ГОСТ 127.4-93	1,5
Оксид цинка	ГОСТ 202-84	5,0
Стеариновая кислота	ГОСТ 6484-96	2,0
2-меркаптобензотиазол	ГОСТ 739-74	0,8
Технический углерод П-324	ГОСТ 7885-86	45,0
Пластификатор Т-92	ТУ 20.14.60-029-05766801-2016	30,0

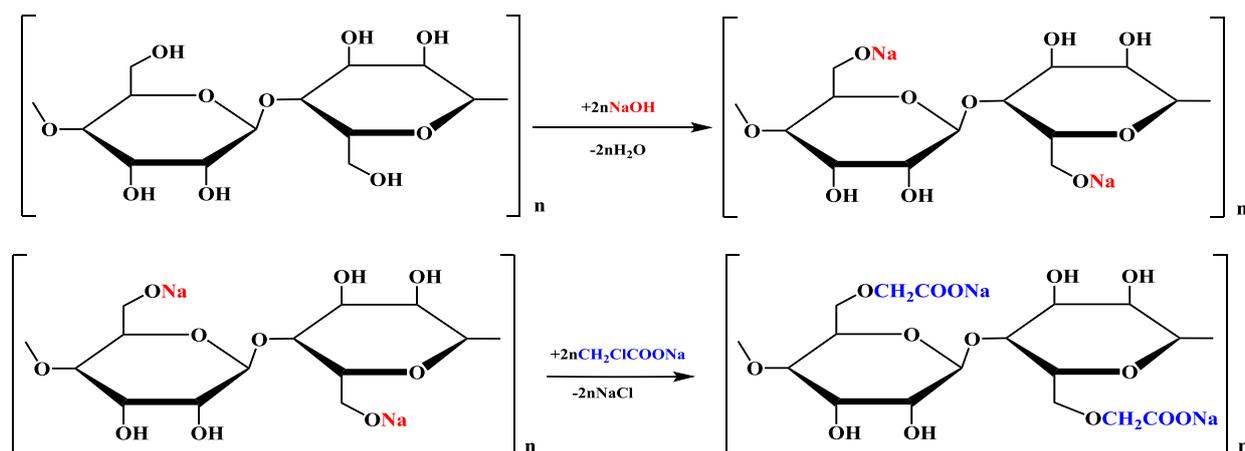
Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе с электрообогревом плит при температуре 160 °С. Упруго-прочностные свойства вулканизатов определяли согласно ГОСТ 270-81 с использованием разрывной машины РМИ-250 (скорость растяжения образцов 500 мм/мин).

В работе использовали высоконаполненную резину: соотношение ВНН:БРС =1:1 по массе (100 мас.ч. ВНН на 54-66 мас.ч. каучука).

Степень набухания резины в водных средах определяли по ГОСТ Р ИСО 1817-2009-дейст. весовым методом. Для испытаний сорбционных свойств использовали водные растворы серной кислоты, гидроксида натрия и хлоридно-натриевую пластовую воду (Показатели химического анализа (мг-экв): Cl⁻ = 139; Na⁺+K⁺ = 70; рН=6,3)

Результаты и их обсуждение

Карбоксилирование целлюлозы традиционно проводят суспензионным методом при 70–80 °С в течение 3–4 часов [15]. Для интенсификации химических процессов достаточно широко применяют физические воздействия, в частности микроволновое излучение [16]. Данный прием был использован в работе для ускорения процесса карбоксилирования ПЩ-Ов.



Реакцию карбоксилирования проводили в две стадии. На первой стадии реакционную массу (ПЦ-Ов (5 г), изопропиловый спирт (50 мл), NaOH (4,1 г)) активировали воздействием МВИ различной мощности (210–350 Вт) в течение 30–120 сек. В активированную реакционную массу добавляли монохлоруксусную кислоту (6,9 г) и продолжали процесс в тех же условиях (табл. 2). Далее отделяли осадок на воронке Бюхнера, промывали 70 %-ным водным раствором этанола. Полученный продукт отфильтровали в вакуум-фильтре, затем сушили на воздухе. Выход продукта составил 86–89 %.

Наличие карбоксильных групп в полученном продукте фиксировали методом ИК-спектроскопии. Измерения проводили в диапазоне от 600 до 4000 см^{-1} . В ИК-спектре карбоксилированного продукта КМЦ-Ов (рис. 1, график 2) зафиксирована широкая полоса поглощения валентных колебаний связей О–Н, участвующих в образовании меж- и внутримолекулярных водородных связей, с максимумом при 3422 см^{-1} ; полосу валентных колебаний, характерную для карбоксильной группы $> \text{C} = \text{O}$ с максимумом пика 1739 см^{-1} , полосу колебаний ν_a простой эфирной связи (C–O–C) в области 1060 см^{-1} .

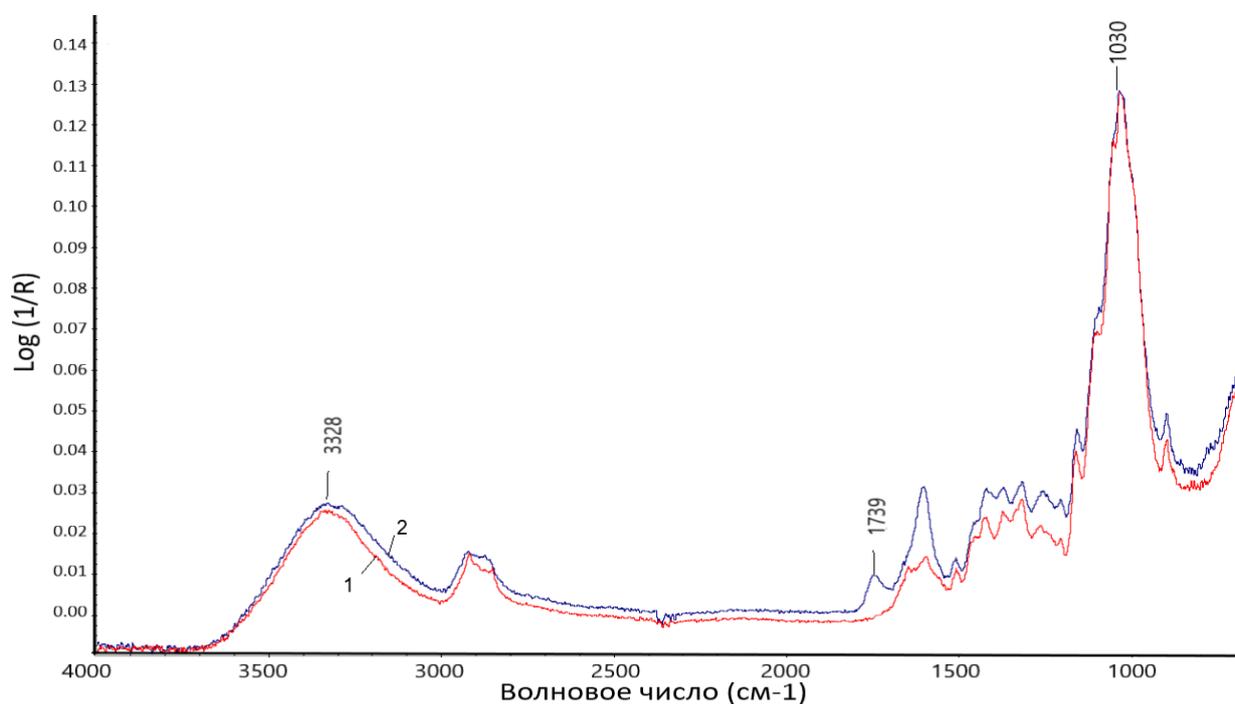


Рис. 1. ИК спектры: 1- порошковая лигноцеллюлоза из соломы овса (ПЦ-Ов), 2 - карбоксилированный продукт (КМЦ-Ов).

Количество карбоксильных групп в синтезированном продукте КМЦ-Ов определяли методом титриметрического анализа по методике [17]. Поученные данные показали, что степень карбоксилирования возрастает при увеличении мощности МВИ (табл. 2).

Таблица 2

Условия реакции карбоксилирования лигноцеллюлозы из порошка овса (ПЦ-Ов) и результаты определения количества карбоксильных групп в КМЦ-Ов

Мощность МВИ,Вт	Время облучения, сек		Количество С(О)ОН групп, мг-экв
	I стадия	II стадия	
–	–	–	6±1
210	30	30	30±1
210	60	60	28±1
210	90	90	28±1
350	30	30	26±1
350	60	60	29±1
350	90	90	32±1
350	120	120	32±1

Для испытаний в составе набухающих резин использован КМЦ-Ов, полученный при МВИ-облучении мощностью 350 Вт в течение 90 сек. Для сравнения использовали промышленный продукт NaКМЦ, а также немодифицированную порошковую целлюлозу из соломы овса ПЦ-Ов. Соотношение БРС:ВНН составляло 1:1 по массе.

Вулканизацию резин на основе БНК, согласно литературным данным, проводят при температурах 150–170 °С. На основе анализа реограмм вулканизации (табл. 3) определили оптимальное время вулканизации при 160 °С, которое составило 30 мин.

Таблица 3

Параметры реометрических кривых вулканизации резиновых смесей («Monsanto 100S», 160 °С, соотношение БРС:ВНН=1:1, по массе)

Показатель	Набухающий наполнитель					
	–	NaКМЦ	ПЦ-Ов	КМЦ-Ов	NaКМЦ+ ПЦ-Ов (1:1)	NaКМЦ+ КМЦ-Ов (1:1)
M _{мин} , дН·м	16	16	20	24	18	25
M _{макс} , дН·м	29	40	47	53	42	54
t _s , мин	2,3	1,5	2,0	1,5	1,5	1,5
t ₍₉₀₎ , мин	24,8	25,6	22,3	27,8	27,6	26,8

Как и предполагалось, введение NaКМЦ привело к резкому снижению условной прочности при растяжении резины (*f_p*) по сравнению с контрольным образцом без ВНН (табл. 4). Использование карбоксилированного ПЦ-Ов позволило повысить *f_p* на 14 %, тогда как при замене NaКМЦ на ПЦ-Ов *f_p* возрастала в 2 раза. Однако резины, в состав которых вводился ПЦ-Ов, обладали низкими значениями относительного удлинения при разрыве. Важным свойством резин, используемых в пакерном оборудовании, является устойчивость к углеводородам и водным средам. В связи с этим определены прочностные характеристики резин после выдерживания их в нефти и пластовой воде при комнатной температуре в течение 72 час. Условная прочность при растяжении образцов после выдержки в нефти и пластовой воде существенно не изменились, несмотря на то, что резины в данных средах набухали.

Таблица 4

Результаты физико-механических испытаний вулканизатов

Показатель	Водонабухающий наполнитель					
	– (контр.)	NaКМЦ	ПЦ-Ов	КМЦ-Ов	NaКМЦ+ ПЦ-Ов	NaКМЦ + КМЦ-Ов
<i>f_p</i> , МПа	14,8	3,4	7,2	3,9	4,8	4,3
ε, %	440	340	40	350	90	300
После выдерживания в нефти (72 часа)						
<i>f_p</i> , МПа	–	3,5	6,2	3,5	4,1	4,1
После выдерживания в пластовой воде (72 часа)						
<i>f_p</i> , МПа	–	3,4	6,1	3,6	4,1	4,2

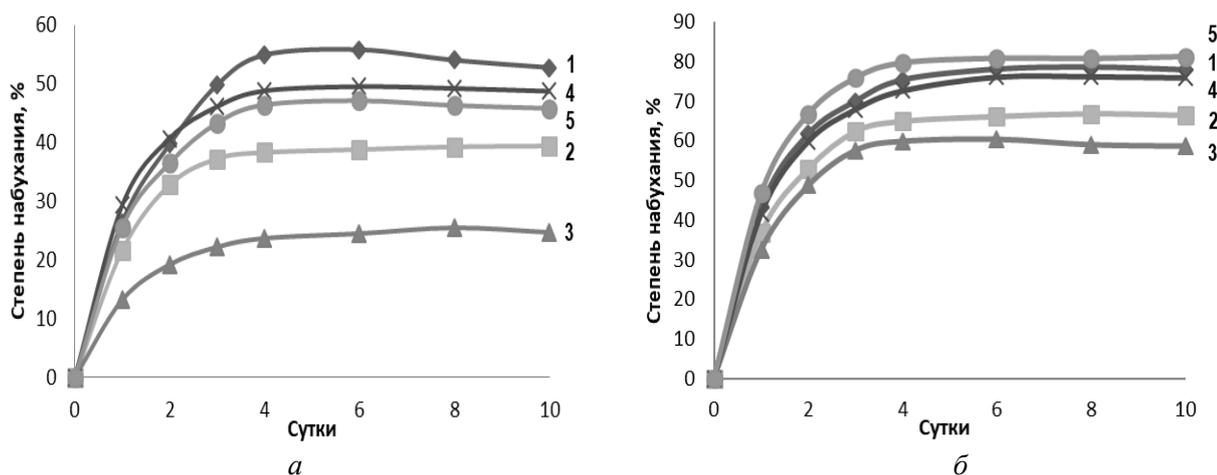


Рис. 2. Влияние состава водонабухающего наполнителя на степень набухания резин:
1 – Na-КМЦ; 2 – NaКМЦ+ПЦ-Ов; 3 – ПЦ-Ов; 4 – NaКМЦ+КМЦ-Ов;
5 – КМЦ-Ов. Среда: а – пластовая вода, б – 10 %-ый водный раствор NaOH

Наибольшей способностью к набуханию в пластовой воде обладал образец, содержащий NaКМЦ (58 %) (рис. 2а). Сравнимую степень набухания имели резины, содержащие карбоксилированную лигноцеллюлозу КМЦ-Ов (46 %) и композицию КМЦ-Ов с NaКМЦ (55 %). Аналогичные зависимости наблюдали при набухании резин в модельной системе, представляющей собой 10%-ный раствор NaOH (рис. 2б).

Выводы

Проведена реакция карбоксилирования порошковой лигноцеллюлозы из соломы овса с использованием для активации процесса микроволнового излучения. Получены продукты с содержанием карбоксильных групп от 24 до 32 мг-экв. Карбоксилированный продукт использован в качестве гидронабухающего наполнителя в составе стандартной резины на основе каучука БНКС-28 АМН. В качестве наполнителей сравнения использована натрий-карбоксиметилцеллюлоза. Показано, что карбоксилирование порошковой лигноцеллюлозы из соломы овса позволяет повысить степень набухания резины в водных растворах различной минерализации. Достаточно высокая степень набухания резин и повышение прочностных характеристик резин отмечены при использовании композиции набухающих наполнителей, состоящей из натрий-карбоксиметилцеллюлозы и частично карбоксилированной лигноцеллюлозы из соломы овса.

Благодарности

Работа выполнена в рамках реализации программы проекта ПИШ «ПромХимТех» «Передовые технологии получения эластомеров» с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии и наноматериалы ФГБОУ ВО «КНИТУ». Образец порошка овса предоставлен м.н.с. кафедры ТППКМ ФГБОУ ВО «КНИТУ» Момзяковой К.А.

Библиография

1. Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы: в 3 т. М.: Экология, 1994. Т. 3. 466 с.
2. Жалина В.А., Родин С.В. Кинетика щелочной делигнификации стеблей хлопчатника // Бумажная промышленность. 1990. № 5. С. 41–45.
3. Вураско А.В., Минакова А.Р., Дриккер Б.Н., Сиваков В.П., Косачева А.М. Технология получения целлюлозы из недревесного растительного сырья // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 165–168.
4. Осовская И.И., Добош А.Ю. Гидрофильные свойства природных полимеров: учебное пособие. СПб.: ВШТЭ СПбГУПТД, 2020. 80 с.
5. Ахмедзянова Д.М. Разработка водо- и нефтенабухающих термопластичных вулканизатов с регулируемым временем набухания: дис... канд. техн. наук. Казань: КНИТУ, 2018. 109 с.
6. Ефимов К.В., Егоров Е.Н., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. Влияние гидросорбционных полимеров на свойства водонабухающей резины // Бутлеровские сообщения. 2020. Т. 64, № 10. С. 90–93.
7. Сигунова А.А. Разработка рецептуры водонабухающей резины для пакерного оборудования // Neftegaz.RU. 2023. № 3. С. 68–71.

8. Целых Е.П., Третьякова Н.А. Влияние наполнителей различной активности на водонабухание резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // *Каучук и резина*. 2022. Т. 81, № 3. С. 134–137.
9. Черезова Е.Н., Карасева Ю.С., Галиханов М.Ф. Влияние натрий-карбоксиметилцеллюлозы на свойства высоконаполненных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // *Промышленное производство и использование эластомеров*. 2021. № 3. С. 33–37.
10. Новаков И.А., Ваниев М.А., Лопатина С.С., Нилидин Д.А., Сычев Н.В., Савченко Я.Ю. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования // *Каучук и резина*. 2019. Т. 78, № 4. С. 228–237.
11. Патент РФ № 2715543. Водонабухающая эластомерная композиция для изготовления уплотнительных элементов пакерного оборудования / Лопатина С.С., Ваниев М.А., Сычев Н.В., Савченко Я.Ю., Брук А.Д., Новаков И.А. Опубл. 28.02.2020.
12. Черезова Е.Н., Карасева Ю.С., Аль-Базили Н.М.Х., Момзякова К.А. Влияние добавок целлюлозы травянистых растений на комплекс свойств резин серной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука // *Вестник Технологического университета*. 2020. Т. 23, № 10. С. 30-33.
13. Черезова Е.Н., Карасева Ю.С., Абдельрехим А.Х.С.М., Момзякова К.А. Использование порошковой целлюлозы из соломы овса в составе ограниченно набухающих резин для уплотнительных элементов // *Каучук и резина*. 2020. Т. 79, № 2. С. 72–77.
14. Момзякова К. С., Дебердеев Т.Р., Валишина З.Т., Дебердеев Р.Я., Ибрагимов А.В. Экструзионная технология получения порошков целлюлозы различного происхождения // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX)*. 2019. № 1-2. С. 79–81.
15. Маркин В.И. Исследование карбоксиметилирования древесины суспензионным способом: дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. 159 с.
16. Маркин В.И., Базарнова Н.Г., Галочкин А.И., Захарова В.В. Исследование реакции карбоксиметилирования древесины осины методом полного факторного эксперимента // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 1998. Т. 41, № 5. С. 108–111.
17. Борисова Т. Ф., Миляев Ю. Ф. Определение карбоксильных групп в отбеленной целлюлозе // *Известия Тульского государственного университета. Естественные науки*. 2014. № 1-2. С. 58–65.

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕГЛАМЕНТА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ
ИЗ ФТОРОПЛАСТОВ ОБЪЕМНЫМ ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ
И ОЦЕНКА ИХ ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

Чуприкова А.А.*, Завражин Д.О., Баронин Г.С.

Тамбовский государственный технический университет

***chuprikova-anastasia21@yandex.ru**

В работе исследованы технологические режимы изготовления радиотехнических изоляторов из фторопластов, проведена оценка качества и шероховатости поверхности изделия, его теплостойкости в зависимости от степени обжатия заготовок. Разработан технологический регламент получения изделий.

Ключевые слова: объемная штамповка, фторопласт, экструзионное отношение.

**DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL REGULATIONS FOR OBTAINING
PRODUCTS FROM FLUOROPLASTS BY VOLUME PLASTIC DEFORMATION
AND EVALUATION OF THEIR TECHNICAL CHARACTERISTICS**

Chuprikova A.A., Zavrazhin D.O., Baronin G.S.

Tambov State Technical University

In this paper, the technological modes of manufacturing radio engineering insulators from fluoroplastics are investigated, the quality and roughness of the surface of the product, its heat resistance, depending on the degree of workpiece reduction, are assessed. Technological regulations for obtaining products have been developed.

Keywords: forging, fluoroplast, extrusion ratio.

Введение

Экспериментальные исследования методов объемной штамповки термопластов показали, что математические модели, описывающие отдельные стадии процесса с высокой точностью, не позволяют определить режимы формования реальных изделий. Процессы, происходящие при объемной штамповке, можно разделить на следующие: осадка заготовки, выдавливание (затекание) в зазоры пресс-формы, осесимметричное сжатие при выдержке под давлением. Таким образом, при объемной штамповке реализуются различные схемы деформирования материала [1–3].

Установлено, что для осадки заготовки давление не превышает 50 МПа/мм². Значительное увеличение давления формования происходит при затекании материала в зазоры, возникновении местных сопротивлений, использовании сложносоставных пресс-форм с наличием резких переходов и т. п. Давление формования значительно зависит и от пластических свойств материала. Предельные значения давления формования наблюдаются на стадии выдержки и охлаждения изделия в форме. При этом протекают сложные физико-химические процессы в полимере, обеспечивающие высокие физико-механические показатели и размерную точность изделия. Применение чрезмерно высоких давлений при штамповке полимеров в твердой фазе нежелательно, поскольку оно приводит к образованию в изделии значительных внутренних остаточных напряжений и растрескиванию [4, 5].

Изделия из фторопласта обладают высокой размерной точностью и низкой технологической усадкой, что является одним из важнейших критериев качества и работоспособности. Эти показатели напрямую зависят от скорости релаксации полимера при формовании.

В работе [6] исследованы режимы выдавливания образцов фторопласта через фильеры с разными диаметрами. Отмечено, что с повышением степени обжатия наблюдаются значительные колебания давления во времени, вследствие чего по цилиндрической поверхности экструдата распространяются вин-

товые образования, характерные при неустойчивости течения. Повышение степени обжатия приводит к разрушению образца (рис. 1, 2).

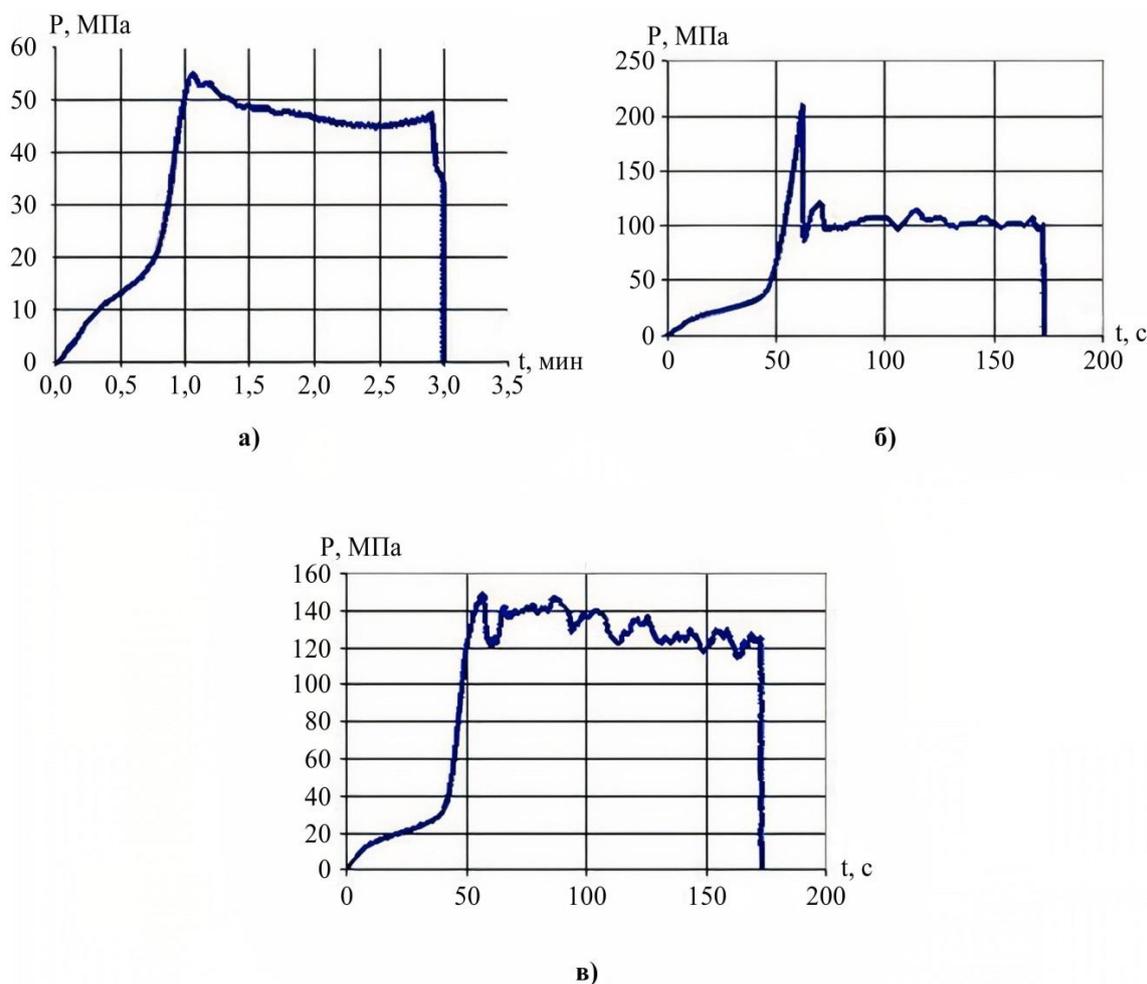


Рис. 1. Зависимость давления экструзии от времени образцов фторопласта-4 при экструзионном отношении $\lambda_{\text{экс}}=1,73$; $d_{\text{фил}}=3,8$ мм (а); $\lambda_{\text{экс}}=4$; $d_{\text{фил}}=2,5$ мм (б); $\lambda_{\text{экс}}=5,17$; $d_{\text{фил}}=2,2$ мм (в)



Рис. 2. Фото экструдатов фторопласта-4 при различных степенях обжатия: 1 – $d_{\text{фил}}=2,2$ мм; $\lambda_{\text{экс}}=5,17$; 2 – $d_{\text{фил}}=2,5$ мм; $\lambda_{\text{экс}}=4$; 3 – $d_{\text{фил}}=3,8$ мм; $\lambda_{\text{экс}}=1,73$; 4 – исходный образец. Температура испытаний $T=295$ К

Данный эффект объясняется следующим фактором: неустойчивость течения возникает при определенных условиях, в том случае, когда вязкоупругая среда становится твердообразной и вызывает нерегулярное накопление и сброс упругих деформаций. Указанные выводы нашли подтверждение в теоретических работах [7–9], в которых представлена неизотермическая математическая модель процесса

твердофазной плунжерной экструзии вязкого структурированного материала. Полученные результаты необходимо учитывать при разработке технологического регламента получения изделий методами пластической деформации.

Эксперимент

На основании приведенных выше рекомендаций разработаны режимы объемной штамповки фторопластов, обеспечивающие реализацию структурной релаксации полимера в полном объеме. Данное утверждение основано на полученных результатах реализованных процессов, в результате которых технологическая усадка изделий из фторопласта не превышает 0,3 %, что позволяет получать изделия из фторопласта с высокой размерной точностью.

При конструировании пресс-форм для объемной штамповки необходимо учитывать основные практические рекомендации: следует сократить до минимума число плоскостей разреза, стремиться реализовать схему двухстороннего сжатия с плавающей матрицей, обеспечить зазор в сопряжении пуансона с матрицей не более $\varnothing H8/h8$ так, чтобы исключить затекание в него материала под давлением. Пресс-форма должна быть закрытого типа, т. е. обеспечивать равномерное распределение нагрузки по всей площади поверхности заготовки. Последнее требование накладывает жесткие допуски на размеры заготовки с учетом её сжимаемости под действием давления штампования [2, 10, 11].

Опыт показывает, что заготовка по форме должна приближаться к форме изделия. Главный диаметральный размер её, как правило, на 25–30 % меньше соответствующего размера изделия, что обеспечивает пластическое течение материала при объемной штамповке. Объем заготовки должен быть на 5–10 % больше объема изделия для учета сжимаемости и уплотнения материала. В данной работе предлагается получать полимерные изоляторы из фторопласта-4 методами твердофазной объемной штамповки. Основной принцип данной технологии заключается в формовании изделия из заготовки в твердом агрегатном состоянии в закрытой пресс-форме за счет воздействия высокого давления. Получаемые таким способом изделия отличаются улучшенными эксплуатационными показателями и обладают рядом преимуществ перед изделиями, полученными традиционными технологиями [12].

Оценка эффективности объемной штамповки проводилась на образцах трех диаметров: 18, 22 и 24 мм. Диаметр готового изделия составляет 28 мм. Технологические параметры процесса формования соблюдались для каждой заготовки. Предварительная оценка проводилась визуально, оценивалось качество поверхности: наплывы, трещины, раковины и т. д. (рис. 3, 4).

Оценка шероховатости поверхности образцов изделий, полученных из заготовок диаметром 22 и 24 мм проводилась на бесконтактном оптическом профилометре Veeco NT 9080, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Среднеквадратическая шероховатость поверхности, R_q

		Образец	Значение
Заготовка, полученная механической обработкой без шлифования		Ф-4	22,05
		Ф4С15	8,88
Изолятор	Ø 22 мм	Ф4	7,16
		Ф4С15	3,29
	Ø 24 мм	Ф4	7,24
		Ф4С15	5,16

Примечание: погрешность экспериментальных результатов составляет менее 4 %.

Результаты и их обсуждение

Рекомендации по конструированию пресс-форм для объемной твердофазной штамповки фторопласта-4 и подбора размера и формы заготовки учитывались при разработке временного технологического регламента (технологической карты) изготовления изделий из фторопласта и организации опытного участка изготовления реальных изделий радиотехнического назначения (рис. 5).

Форма изолятора осложнена наличием внутреннего шестигранного отверстия для установки металлической вставки – крепления. Кроме того, область крепления имеет меньший наружный диаметр.

Рассматривая технологию изготовления предлагаемого изолятора механической обработкой можно выделить ряд отрицательных факторов, основные из которых это значительные трудозатраты и количество отходов.

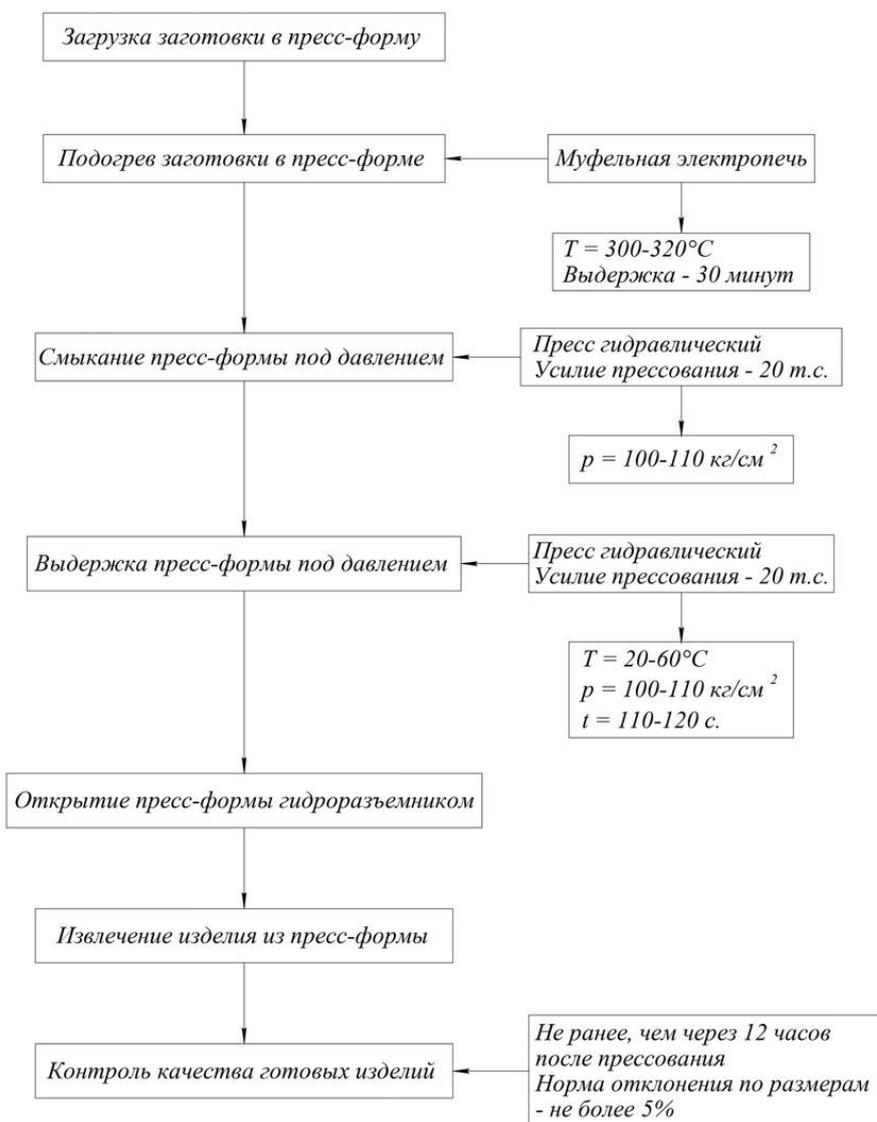


Рис. 5. Технологический регламент получения опорного изолятора объемной штамповкой

Для изготовления изолятора на токарно-фрезерных станках понадобится заготовка, минимальным диаметром 30 мм. Особые сложности вызовет изготовление шестигранного отверстия по центру. Его можно изготовить протяжкой, либо на долбежном станке.

Для изготовления опорного изолятора из фторопласта была спроектирована пресс-форма (с учетом основных рекомендаций), разработана 3D-модель процесса (рис. 6).

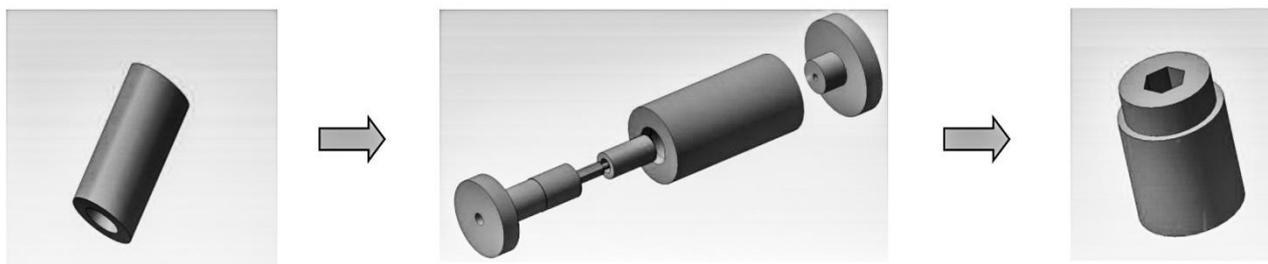


Рис. 6. 3D-модель процесса изготовления опорного изолятора

На рис. 3 видно, что изделия, полученные из заготовок диаметром 18 мм. имеют значительное нарушение структуры поверхности. Все изделия, полученные из заготовок диаметром 22 и 24 мм (рис. 4) имели четкие контуры и высокое качество поверхности. Бракованных изделий выявлено не было.



Рис. 3. Фотография заготовок (слева) и изделий из заготовок диаметром 18 мм (справа).



Рис. 4. Фотография изделий заготовок диаметром 22 мм (слева) и изделий заготовок диаметром 24 мм (справа)

Анализ экспериментальных данных (см. табл. 1) позволяет сделать вывод, что показатель средне-квадратической шероховатости поверхности полученных методом объемной штамповки изделий снижается в 2,5-3,0 раза в сравнении с механической обработкой на токарном станке. Высокая чистота поверхности изолятора значительно увеличивает ресурс его работы, повышает надежность электрооборудования и значительно сокращает расходы на его обслуживание. На такой поверхности будут меньше образовываться загрязнения, которые часто приводят к его пробую и потере работоспособности.

Важным параметром работоспособности изделий, полученных обработкой давлением в твердой фазе, является температура теплостойкости – предельная температура работоспособности изделия. Определение температуры теплостойкости проводится методом построения диаграмм изометрического нагрева [12]. Экспериментальные данные были статистически обработаны и сведены в табл. 2.

Таблица 2

Температура теплостойкости изоляторов, полученных объемной штамповкой

		Образец	Значение, °С
Изолятор	Ø 22 мм	Ф4	260
		Ф4 С15	305
	Ø 24 мм	Ф4	286
		Ф4 С15	294

*Погрешность экспериментальных результатов составляет менее 5 %.

Полученные данные (табл. 2) подтверждают, что при использовании заготовок диаметром 22 мм формируются наилучшие эксплуатационные свойства материала представленного изделия.

Выводы

На основе анализа полученных экспериментальных данных было выбрано наилучшее отношение диаметра заготовки к диаметру изделия, которое, в данном случае, должно составлять 0,786. Показано улучшение эксплуатационных характеристик материала изделия и улучшение качества его поверхности в сравнении с механической обработкой проката. Технологический процесс получения изоляторов из фторопласта-4 методом твердофазной объемной штамповки характеризуется значительным снижением трудо- и энергозатрат, повышенной производительностью и практически полным отсутствием отходов [12]. Возможна организация производства заготовок заданной формы из порошка фторопласта вместо получения их механической обработкой, что сделает предлагаемую технологию полностью безотходной. В связи с этим возможно прогнозировать получение значительного экономического эффекта от внедрения представленных в статье разработок в производство.

Библиография

1. Баронин Г.С., Кербер М.Л., Минкин Е.В., Радько Ю.М. Переработка полимеров в твердой фазе. Физико-химические основы: монография. М.: Машиностроение-1, 2002. 320 с.
2. Баронин Г.С., Радько Ю.М. Объемная штамповка деталей из термопластов для машиностроения // Процессы и аппараты производства полимерных материалов, методы и оборудование для переработки их в изделия: тез. докл. науч.-техн. конф. М., 1986. Т. 2. С. 39–40.
3. Патент РФ № 2446188 С2. Способ подготовки заготовок из полимерных композиционных материалов для обработки давлением в твердой фазе / Баронин Г.С., Дмитриев В.М., Завражин Д.О., Кобзев Д.Е., Комбарова П.В., Ткачев А.Г. Опубл. 27.03.2012. Заявка № 2010108492/05 от 09.03.2010.
4. Горяинова А.В., Божков Г.К., Тихонова М.С. Фторопласты в машиностроении. М.: Машиностроение, 1972. 185 с.
5. Чегодаев Д.Д., Наумова З.К., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Госхимиздат, 1960. 192 с.
6. Пугачев Д.В. Влияние структурных и реологических факторов на кинетику процессов твердофазной обработки термостойких полимерных материалов: дисс... канд. техн. наук. Тамбов, 2010. 155 с.
7. Стельмах Л.С., Столин А.М. Математическое моделирование СВС-экструзии. Ч.2. Реодинамические модели // Инженерно-физический журнал. 1993. Т. 64, № 3. С. 90–94.
8. Стельмах Л.С., Столин А.М., Хусид Б.М. Реодинамика выдавливания вязких сжимаемых материалов // Инженерно-физический журнал. 1991. Т. 61, № 2. С. 268–276.
9. Стельмах Л.С., Столин А.М., Баронин Г.С. Математическое моделирование твердофазной экструзии композиционных материалов // Перспективные материалы. Специальный выпуск 2008. Ч. 2, № 6. С. 279–284.
10. Баронин Г.С., Радько Ю.М., Воробьев Ю.В. Объемная штамповка изделий из фторопластов для машиностроения // Современные методы синтеза машин-автоматов и их систем: тез. докл. Всесоюз. совещ. Тамбов, 1981. С. 173.
11. Баронин Г.С., Артемова Т.Г., Радько Ю.М., Воробьев Ю.В. Переработка фторопластов в твердом агрегатном состоянии // Тамбов. ин-т хим. машиностроения. Тамбов, 1982. 1 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ (Черкассы) № 47хп-Д82.
12. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Спусканюк В.З. Теория и практика гидроэкструзии. Киев: Наукова думка, 2007. 248 с.

**ВЛИЯНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ФОРМЫ
НА ПРОЦЕСС ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ**

¹Шабает А.С.*, ¹Гедуев А.А., ¹Слонов А.Л., ¹Мусов И.В.,
²Савин А.В., ^{1,3}Молоканов Г.О., ¹Хаширова С.Ю.

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

²*Российский государственный университет туризма и сервиса*

³*Балтийский федеральный университет им. И. Канта*

*alberttrshabaev53@mail.ru

Исследованы термические свойства суперконструкционных композитных материалов на основе полиэфирэфиркетонот. Определены наполнители, способные значительно улучшить как термические, так и физико-механические свойства. Установлена связь между термическими характеристиками и процентным содержанием наполнителей.

Ключевые слова: ПЭЭК-полиэфирэфиркетон, газовая хроматография, термическая деструкция, монтмориллонит.

**INFLUENCE OF FILLERS OF DIFFERENT NATURE AND FORM ON THE PROCESS OF
THERMAL DESTRUCTION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYETHERKETONES**

¹Shabaev A.S., ¹Geduev A.A., ¹Slonov A.L., ¹Musov I.V.,
²Savin A.V., ^{1,3}Molokanov G.O., ¹Khashirova S.Yu.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Russian State University of Tourism and Service*

³*Immanuel Kant Baltic Federal University*

The thermal properties of high performance composite materials based on polyetheretherketones have been studied. Fillers have been identified that can significantly improve both thermal and physical-mechanical properties. A relationship has been established between thermal characteristics and the percentage of fillers.

Keywords: PEEK-polyetheretherketone, gas chromatography, thermal degradation, montmorillonite.

Введение

В настоящей работе исследовалась термическая деструкция ПЭЭК и композитных материалов на его основе при температуре близкой к температурам их переработки.

Ранее нами была исследована термическая деструкция ПЭЭК в широком интервале температур (400–500 °С), предложены механизмы их разрушения, выявлено влияние воды на процессы деструкции, а также предложены способы их стабилизации [1–3].

При переработке этих полимеров в изделия (литье под давлением, 3D-печать) происходят незначительные термические превращения, которые могут оказывать влияние на качество полученных изделий. Тем более это актуально для наполненных композитных материалов, которые были получены нами с целью улучшения их физико-механических показателей.

Методика исследования

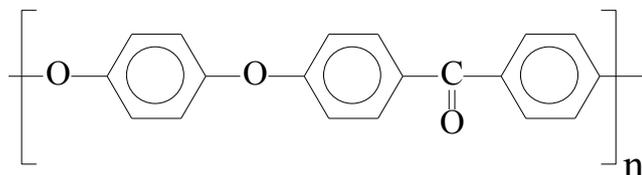
Анализ газообразных продуктов термической деструкции композиционных материалов проводился на газовом хроматографе «Цвет-800» по методике [4]. В связи с тем, что температуры переработки композиционных материалов в изделия лежат в интервале 360–400 °С для изучения кинетики образования газообразных продуктов была выбрана температура 380 °С и время пиролиза от 0 до 60 минут.

Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 50 °С/мин при закрытом гидрозатворе [4]. Для всех композитов навеска составляла 60 мг.

Наполнители вводились в полимерную матрицу смешиванием в расплаве на экструдере марки «TWINTECH SCREW 10 mm» с $L/D = 30$ (Великобритания) и пятью зонами нагрева, со скоростью вращения шнека 60 об./мин и прямой подачей ингредиентов через бункер. Температуры в зонах нагрева варьировались от 200 до 355 °С.

Результаты и обсуждение

Объектом изучения служил ПЭЭК следующего строения:



В качестве наполнителей были использованы мел, аэросил, тальк, монтмориллонитовая глина, галлуазит и углеволокна (УВ) в различных процентных соотношениях. Состав композитов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав композитных материалов

№ комп.	Состав	№ комп.	Состав
1	ПЭЭК	9	ПЭЭК+1 % аэросил
2	ПЭЭК+5 % мел	10	ПЭЭК+3 % аэросил
3	ПЭЭК+10 % мел	11	ПЭЭК+1 % галлуазит
4	ПЭЭК+15 % мел	12	ПЭЭК+3 % галлуазит
5	ПЭЭК+1 % тальк	13	ПЭЭК+3 % глина ММТ
6	ПЭЭК+5 % тальк	14	ПЭЭК+ 7 % глина ММТ
7	ПЭЭК+10 % тальк	15	ПЭЭК+5 % УВ
8	ПЭЭК+20 % тальк	16	ПЭЭК+15 % УВ

На рис. 1 представлены кинетические кривые образования водорода для исходного ПЭЭК и композитов, наполненных мелом в различных процентных соотношениях.

Сразу следует отметить, что количество образовавшегося водорода для всех композитов заметно меньше, чем для чистого ПЭЭК. Наибольший эффект наблюдается для композита с 15 %-ным содержанием мела. Уменьшение его содержания до 10 раз по сравнению с исходной матрицей свидетельствует о более упорядочной структуре композита, замедляющей процессы разветвления и структурирования.

Поведение композитов, в которых в качестве наполнителя использовался тальк несколько другое (рис. 2).

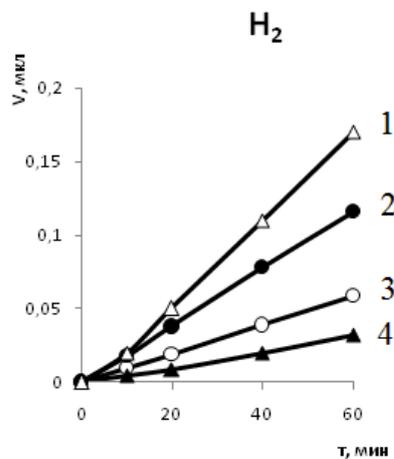


Рис. 1. Образование H_2 для композитов с мелом

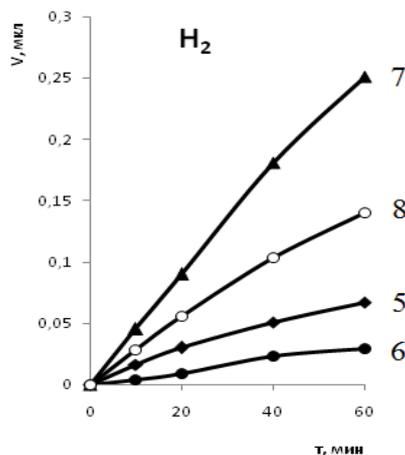


Рис. 2. Образование H_2 для композитов с тальком

Наилучшие результаты показали композиты с содержанием талька 1 и 5 %, соответственно. Дальнейшее повышение его концентрации приводит к ухудшению термостойкости композитов. Так выход водорода для композита с 10 %-ным содержанием талька даже больше, чем у исходной матрицы (рис. 1). Таким образом, оптимальным по выходу водорода является композит с 5 %-ным содержанием талька.

Весьма эффективными оказались композиты, в которых в качестве наполнителей использовались аэросил и галлуазит. Добавление всего 1 % каждого из этих наполнителей приводит к уменьшению выхода водорода в несколько раз по сравнению с исходным ПЭЭК (рис. 3).

Увеличение содержания этих наполнителей до 3 % безрезультатно. Отличие заключается в том, что выход водорода для композита, наполненного 3 % галлуазита с течением времени замедляется. Такое поведение связано либо с его участием в дальнейших термических превращениях в композитах, либо с затруднением выхода в образовавшихся сшитых структурах на первоначальном этапе пиролиза.

Далее были исследованы композиты с углеродными нанотрубками и ММТ глиной (рис. 4).

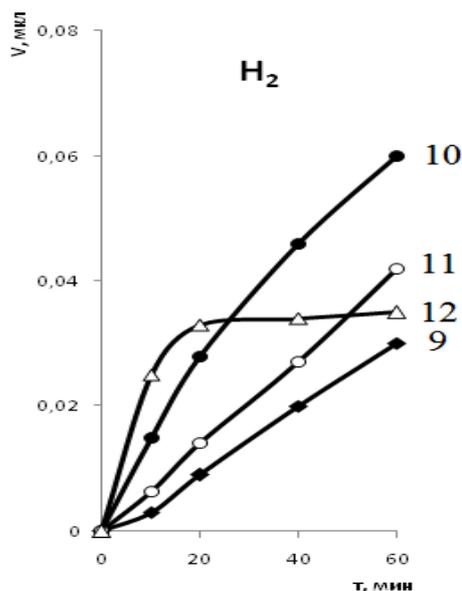


Рис. 3. Образование H₂ для композитов с аэросилом и галлуазитом

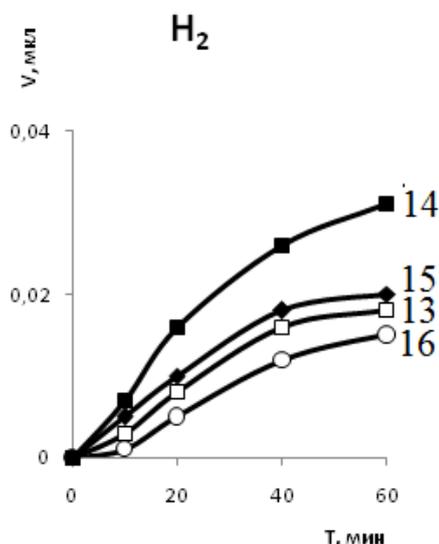


Рис. 4. Образование H₂ для композитов с УВ и ММТ

Хорошие результаты показали композиты с 15 %-ным содержанием УВ и композиты с содержанием 3 %-ным ММТ глины. Для всех исследованных композиционных материалов максимальный выход водорода не превышает 0,2 мкл, что свидетельствует о некоторых структурных изменениях в материалах при таких режимах пиролиза. Такие количества не смогут влиять на однородность отлитых или распечатанных на 3D-принтере изделий. Однако на изменение физико-механических свойств с течением времени сказываться могут.

Подробно механические свойства ПЭЭК изучены в работе [5]. Было показано, что повышение молекулярной массы приводит к повышению относительного удлинения и ударной вязкости, при этом незначительно снижается модуль упругости.

Другая картина наблюдалась при исследовании кинетики образования CO₂ для всех композиционных материалов при таких же условиях. Максимальные его количества в некоторых случаях достигали 6 мкл (чистый ПЭЭК).

На рис. 5 представлены кинетические кривые образования CO₂ для чистого ПЭЭК и композитов, наполненных мелом.

Наилучший результат показал композиционный материал с 10 %-ным содержанием мела, для которого количество образовавшегося диоксида углерода в три раза меньше чем у исходной матрицы. Дальнейшее повышение концентрации наполнителя приводит к увеличению выхода CO₂.

Весьма убедительным оказалось введение в матрицу в качестве наполнителя талька (рис. 6).

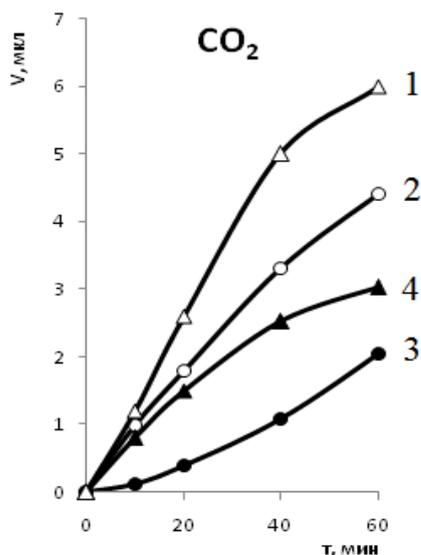


Рис. 5. Образование CO₂ для композитов с мелом

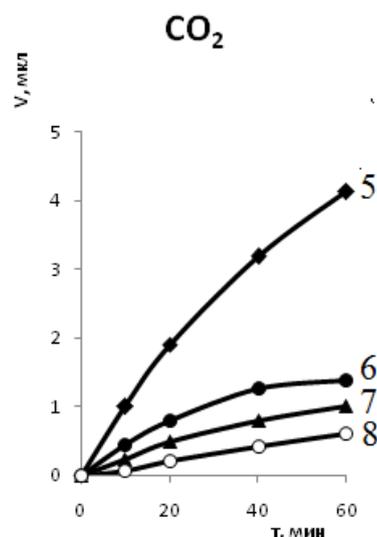


Рис. 6. Образование CO₂ для композитов с тальком

Добавление всего одного процента талька существенно уменьшает выход CO₂, а увеличение концентрации талька до 20 % уменьшает его выход больше, чем на порядок по сравнению с исходной матрицей (рис. 5).

Исследования механических свойств композитов ПЭЭК и талька показали, что введение талька приводит к равномерному повышению модуля упругости ПЭЭК как при изгибе, так и при растяжении (табл. 2).

Таблица 2

Механические свойства композитов на основе ПЭЭК и талька

Состав	A _p , кДж/м ²		E _{изг} , МПа	E _{раст} , ГПа	σ _{разр} , МПа	σ _{тек} , МПа	ε, %
	б/н	с/н					
ПЭЭК 450	н/р	8,5	3,5	3,1	117,0	96,0	120,0
ПЭЭК + 1 % талька	н/р	8,6	3,8	3,3	108,0	96,3	91,5
ПЭЭК + 5 % талька	н/р	12,4	4,2	3,6	111,0	99,2	93,0
ПЭЭК + 10 % талька	н/р	13,0	5,0	4,2	109,4	99,8	95,0
ПЭЭК + 20 % талька	102	10,8	6,5	5,4	106,5	–	9,5
ПЭЭК + 30 % талька	52	9,1	8,2	6,7	116,5	–	7,0

Недеформируемые частицы талька ограничивают деформацию полимерной матрицы, что обуславливает увеличение жесткости. Также видно, что при содержании до 10 масс. % талька ПЭЭК сохраняет высокую ударопрочность: образцы при испытаниях без надреза не разрушаются, а при испытаниях с надрезом наблюдается тенденция к повышению ударной вязкости, что говорит о затруднении частицами талька распространения трещины при разрушении и большем поглощении энергии. Однако при достижении 20 % концентрации наполнителя происходит резкое падение пластических свойств, которое выражается в значительном снижении относительного удлинения и ударной вязкости, а также в отсутствии предела текучести при растяжении, что указывает на хрупкий характер разрушения без пластической деформации. В дальнейшем были изучены композиционные материалы с аэросилом и галлузитом (рис. 7).

Судя по результатам, наиболее перспективными являются композиты с галлузитом. Следует так же отметить, что дальнейшее увеличение его концентрации существенно не меняет картины.

Введение в композит углеволокон и ММТ глины уменьшает выделение диоксида углерода по сравнению с исходной матрицы более чем в пять раз, причем более эффективным оказалось использование в качестве наполнителя ММТ глины (рис. 8).

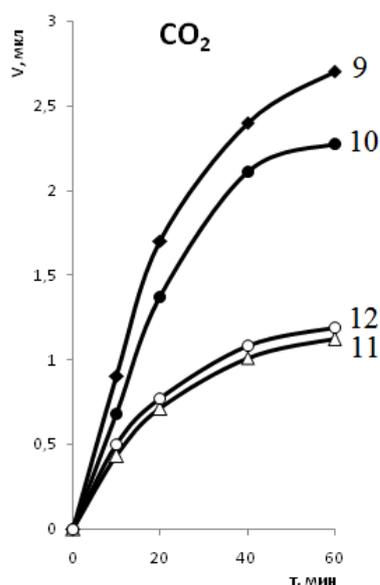


Рис. 7. Образование CO₂ для композитов с аэросилом и галлазитом

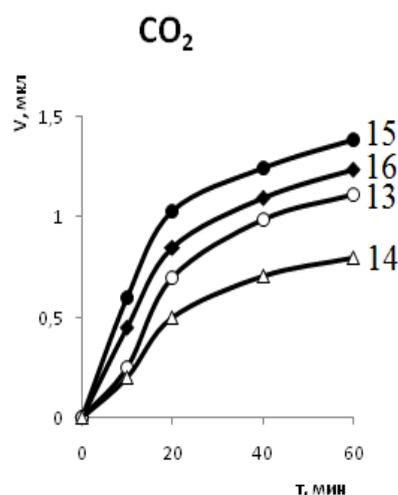


Рис. 8. Образование CO₂ для композитов с УВ и ММТ глиной

Выводы

1. Количество водорода, образующегося для всех композитов (не более 0,1 мкл), не может влиять на однородность отлитых или распечатанных на 3D-принтере изделий.
2. Удалось создать композиционные материалы, в которых значительно уменьшилось выделение диоксида углерода, способное ухудшать условия переработки композитов в изделия. Наилучшие результаты показали композиционные материалы с тальком (№ 6-8 таблицы 1).

Библиография

1. Шабает А.С., Жанситов А.А., Кучменова Л.Х., Хаширова С.Ю. Исследования термической и термоокислительной деструкции ПЭЭК методом газовой хроматографии // Материалы XIII международной научно-практической конференции «Новые композиционные материалы». Нальчик: «Принт-Центр», 2017. С. 293–298.
2. Шабает А.С., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Локьяева З.А., Чеченов И.З., Ржевская Е.В., Хаширов А.А. Сравнительные исследования термической деструкции полиэфиркетонов различного строения методом пиролитической газовой хроматографии // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. 7, № 2. С. 64–69.
3. Шабает А.С., Жанситов А.А., Хакяшева Э.В., Хаширова С.Ю. Исследование закономерностей термоокислительных превращений нестабилизированного и стабилизированного полиэфирэфиркетона // Высокомолекул. соед. Б. 2019. Т. 61, № 4. С. 356–362.
4. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. New method of Investigation of Polysulfone Thermal Destruction // Polymer Science. Series B. 2017. V. 59. N 2. P. 216–224.
5. Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3d printing // Fibre Chemistry. 2018. V. 49, N 6. P. 414–419.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
НА ПОЙМЕННОМ УЧАСТКЕ РЕКИ МАЛКА В НИЖНЕМ ТЕЧЕНИИ**

Шамарина М.А.*, Квашин В.А., Жаникаева З.А.

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

***shamarinam@mail.ru**

Определён химический состав аллювиальных отложений на пойменном участке реки Малка в нижнем течении в районе города Прохладный. Изучено влияние физико-географических условий региона на химический состав аллювиальных отложений. Обнаружено, что формирование химического состава аллювиальных отложений происходит под влиянием совокупности природно-ресурсных особенностей бассейна реки Малка.

Ключевые слова: аллювиальные отложения, река Малка, ионно-солевой состав.

**INVESTIGATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF ALLUVIAL SEDIMENTS
ON THE FLOODLAND SECTION OF THE MALKA RIVER IN THE LOWER ROUTE**

Shamarina M.A., Kvashin V.A., Zhanikaeva Z.A.

Kabardino-Balkarian State University

The chemical composition of alluvial sediments in the floodplain section of the Malka River in the lower reaches near the city of Prokhladny was determined. The influence of the physical and geographical conditions of the region on the chemical composition of alluvial sediments was studied. It was discovered that the formation of the chemical composition of alluvial sediments occurs under the influence of a combination of natural resource features of the Malka River basin.

Keywords: alluvial sediments, Malka River, ion-salt composition.

Введение

Состояние речных экосистем и биотических сообществ речных бассейнов зависят от гидрологического режима территории, подверженного изменениям под воздействием естественных и антропогенных факторов.

Река Малка – наиболее крупный водный объект, расположенный на территории Кабардино-Балкарской Республики. В научной литературе имеется много информации посвящённой всестороннему изучению пойменных геосистем реки Малка в верхнем течении. Вместе с тем, природные комплексы реки Малка в нижнем течении изучены мало.

Проведение геохимических исследований необходимо для изучения ландшафтной организации территории. Исследование химического состава отдельных составляющих геосистемы позволяет установить пространственные взаимосвязи между ними и закономерности распространения и распределения веществ в природе.

Объектом исследования в данной работе является пойменный участок реки Малка в её нижнем течении, расположенный в районе города Прохладный. На данном участке ведется интенсивная сельскохозяйственная деятельность, работают промышленные и перерабатывающие предприятия, имеются объекты транспортной инфраструктуры. В связи с этим устойчивость природной экосистемы подвержена влиянию не только природных, но и антропогенных факторов.

Цель работы – установить качественный химический состав аллювиальных отложений, формирующихся в нижнем течении реки Малка, и выявить влияние на него физико-географических условий региона.

Экспериментальная часть

Образцы для исследования химического состава аллювиальных отложений отбирались в период межени в декабре 2016 г. и в январе 2023 г. по методике, описанной в рекомендациях [1]. Использовали пробоотборник из нержавеющей стали объемом 500 см³. Места отбора проб указаны на карте и обозначены маркерами на рис. 1. Для транспортировки и хранения проб использовали герметично закрывающиеся полиэтиленовые пакеты.

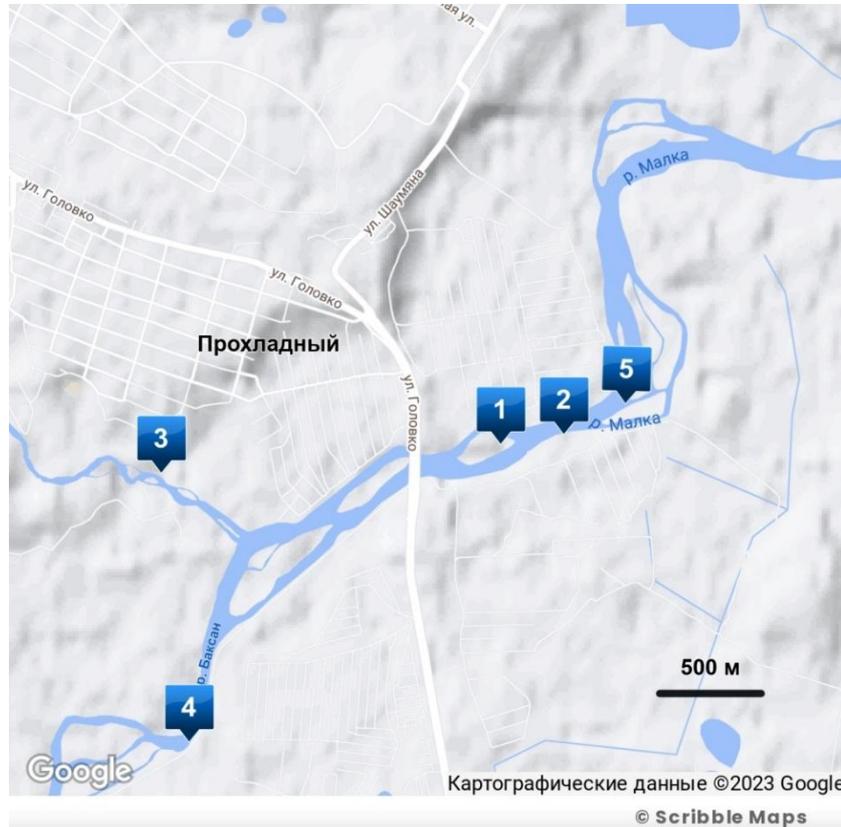


Рис. 1. Карта участка реки Малка с указанием мест отбора проб аллювия:
1 – место образцов № 1-4; 2 – место отбора образца № 5; 3 – место отбора образца № 6;
4 – место отбора образца № 7; 5 – место отбора образца № 8

Взятые точечные пробы тщательно перемешивали в отдельных ёмкостях. Из нескольких точечных проб формировали объединённую пробу, из которой методом квартования формировали аналитическую пробу.

Методы исследования. Исследования качественного химического состава образцов аллювия проводили в лаборатории центра коллективного пользования КБГУ «Рентгеновская диагностика материалов» с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектроскан МАКС-GV.

Результаты и обсуждение

На территории Кабардино-Балкарии встречаются отложения всех геологических систем, начиная от докембрийских до верхнетретичных и четвертичных [2]. В ущельях реки Малки расположено Тызильское свинцово-цинковое месторождение. На реке Муште (один из притоков Малки) имеется полиметаллическое месторождение и рудопоявление свинца. Геологоразведочными работами установлено, что в верховьях реки Малки, по ее притокам Хасаут и Муште, находятся залежи кварцевых и кварцево-сульфидных жил, содержащие золото и серебро. В нижнем течении реки Малка, недалеко от селения Хабаз, находятся залежи железо-хром-никелевого орудинения [3].

Контактируя с горными породами, природная вода минерализуется. Химический состав горных пород определяет гидрохимический состав речной воды [2], а, следовательно и аллювиальных наносов.

Для повышения минерализации воды большое значение имеет процесс выветривания, особенно алюмосиликатов. Разложение их происходит благодаря деятельности воды и углекислого газа при их длительном соприкосновении [4]. Вместе с тем, происходит процесс выщелачивания горных пород, образуя из нераство-

римых пород растворимые соли или ионы. Помимо этих ионов образуются также при выветривании и хлоридные ионы, содержащиеся в хлорапатитах $[Ca_3(PO_4)_3]Cl$ и содалите $3NaAlSiO_4 \cdot NaCl$.

При процессах выветривания наибольшее значение играет действие углекислоты совместно с выпадающими осадками, резкая смена температуры и действие ледников в высокогорной части. Высокогорные источники в своем составе несут большое количество углекислоты разного происхождения, которая действует на горные породы, выщелачивая и вводя в свой состав карбонаты щелочных и щелочноземельных ионов. Таким образом, обогащаются и формируются щелочные воды. При окислении сульфидных минералов получается сульфатный тип природных вод. В результате окисления сульфидов образуются сульфаты металлов и свободная серная кислота, которая действует на породы. Таким образом, обогащение катионами Ca, Mg и анионами HCO_3^- и SO_4^{2-} происходит за счет действия на породы серной кислоты, образующейся в результате окисления сульфидов [5].

По химическому составу подземные воды гранитов, кристаллических сланцев и других кристаллических пород относятся к типу гидрокарбонатных и гидрокарбонатно-сульфатных, кальциево-натриевых или магниевых.

Содержание гидрокарбонат-ионов в верхнем течении реки Малка достигает максимума в мае 122 мг/дм^3 , минимум наблюдается в ноябре и составляет $128,1 \text{ мг/дм}^3$. В реке Малка, после того как она вбирает все источники в своем нижнем течении, содержание гидрокарбонат-иона достигает максимума в мае $213,8 \text{ мг/дм}^3$, минимальное содержание наблюдается в сентябре $123,03 \text{ мг/дм}^3$. Отсюда видно, что минерализация реки Малка увеличивается за счет гидрокарбонат-иона, который вносится в реку подземными водами.

Второе место после гидрокарбоната в подземных водах Малки принадлежит сульфат-иону. Содержание сульфат-иона в подземных водах высокогорной части источников реки Малки колеблется от 30 до 600 мг/дм^3 . Нами установлено, что содержание ионов SO_4^{2-} по результатам многолетних наблюдений колеблется от 75 мг/дм^3 в июне, до 280 мг/дм^3 в декабре [6].

Из щелочных металлов основными компонентами в солевом составе являются ионы натрия и калия. Ионы натрия и калия могут появляться в воде благодаря растворению хлористых солей, которые находятся в осадочных породах, из продуктов выветривания коренных горных пород, а также могут приноситься с атмосферными осадками. Свинец, в основном в сопровождении цинка – один из распространенных элементов в подземных водах района реки Малки. Перенос свинца осуществляют гидрокарбонатные воды, которые повышают его растворимость [7]. Описанные геохимические особенности региона оказывают влияние на состав аллювиальных наносов, формирующихся в нижнем течении реки Малка.

Для исследования качественного химического состава аллювиальных отложений были отобраны 8 образцов. Время, место и описание образца приведены в табл. 1.

Таблица 1

Образцы аллювиальных отложений, отобранные для анализа

№ образца	Время отбора	Место отбора	Описание
1	период межени, декабрь 2016 г.	остров площадью $22,797 \text{ м}^2$	мощность $35,2 \text{ см}$
2	период межени, декабрь 2016 г.	остров площадью $22,797 \text{ м}^2$	мощность $41,5 \text{ см}$,
3	период межени, декабрь 2016 г.	остров площадью $22,797 \text{ м}^2$	мощность $44,5 \text{ см}$,
4	период межени, декабрь 2016 г.	остров площадью $22,797 \text{ м}^2$	мощность $42,5 \text{ см}$
5	период межени, декабрь 2016 г.	правый берег р. Малка, после слияния с притоком р. Баксан	песок, береговой ил и обломочный материал реки
6	период межени, январь 2023 г.	левый берег р. Малка до впадения притока р. Баксан	песок, береговой ил и обломочный материал реки
7	период межени, январь 2023 г.	правый берег р. Баксан перед впадением в р. Малка	песок, береговой ил и обломочный материал реки
8	период межени, январь 2023 г.	правый берег р. Малка после впадения р. Баксан	песок, береговой ил и обломочный материал реки

В составе образцов № 1 и № 2, отобранных на острове, обнаружены минералы: лепидокрокит FeO_2 ; клиноберморит $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, уолстромит $\text{BaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, уранинит UO_2 ; партеит $\text{Ca}_2(\text{Si}_4\text{Al}_4)\text{O}_{15}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; гидраргиллит или гиббсит $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{OH})$. В составе образца обнаружены примеси соединений марганца, титана, бора, стронция, галлия.

В составе образца № 3, отобранного на острове, обнаружены минералы: кремнезем SiO_2 ; святославит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; низкоклиностатит (клиностатит) основная формула MgSiO_3 ; куппрориваит $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$; перовскит CaTiO_3 ; магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}2\text{O}_4$; гидраргиллит или гиббсит основная формула $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(\text{OH})$. В составе образца обнаружены примеси соединений титана, хрома, марганца, церия, ниобия, цинка, никеля, ванадия, галлия.

В составе образца № 4, отобранного на острове, обнаружены минералы: пегматит (интрузивная магматическая горная порода); лепидокрокит $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$. В составе образца обнаружены примеси соединений марганца.

Образец берегового ила перед исследованием был разделён на фракции по размеру частиц. В составе образца № 5 (мелкая фракция берегового ила) обнаружены минералы: барисилит $\text{Pb}_8\text{Mn}(\text{Si}_2\text{O}_7)_3$; полевой шпат изоморфный $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]\text{-Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]\text{-Ca}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$; кентролит $\text{Pb}_2\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$; лепидокрокит $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$. В составе образца обнаружены примеси соединений цинка, титана, марганца.

В составе образца № 5 (крупная фракция берегового ила, коричневые вкрапления) обнаружены минералы: висмут Bi сомородный минерал; святославит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; лепидокрокит $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$; куппрориваит $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. В составе образца обнаружены примеси соединений мышьяка, сурьмы, марганца.

В составе образцов № 6-8 обнаружены минералы: кальцит (известковый шпат) CaCO_3 – один из наиболее распространённых минералов земной коры, полигенный, породообразующий минерал осадочных горных пород; сейфертит SiO_2 – редкий минерал, один из самых плотных природных ромбических полиморфов кремнезёма, предположительно образуется в земной мантии на глубине около 1700 км [8]; кальсилит KAlSiO_4 – силикат, породообразующий минерал, присутствует в глубинных магматических щелочных породах вместо лейцита [9]. Обнаружены примеси соединений меди, титана, марганца, молибдена, диспрозия, свинца и кобальта.

Выводы

Химический состав аллювиальных отложений на исследуемом участке реки Малка формируется под влиянием естественных физико-географических условий и является результатом деятельности геологических процессов, зависящих от строения рельефа, местности, климата и времени года. Все процессы, происходящие в природных водах, полностью подчиняются физико-химическим законам. На формирование солевого состава речных вод, увеличивая в них содержание растворенных веществ, оказывают влияние подземные воды.

На основании анализа литературных данных и результатов собственных исследований можно заключить, что химический состав аллювиальных наносов весьма разнообразен, наиболее велико содержание кремнезёма, в составе присутствуют соли кальция, калия, железа, алюминия, титана.

Библиография

1. ПНД Ф 12.1:2.2.2.3.2-03. Методические рекомендации. Отбор проб почв, грунтов, донных отложений, илов, осадков сточных вод шламов промышленных сточных вод отходов производства и потребления. М., 2014. 15 с.
2. Ланге О.К. О некоторых проблемах гидрогеологии // Сборник статей по вопросам гидрогеологии и инженерной геологии. М.: Издательство МГУ, 1962.
3. Гурбанов А.Г., Винокуров С.Ф., Богатилов А.Б. и др. Новые данные о геохимических особенностях вод реки Баксан района деятельности Тырныузского вольфрамо-молибденового комбината // Вестник Кавказского научного центра. 2017. № 1. С. 46–57.
4. Хатухов А.М. Годовой отчет гидробиологической лаборатории КБГУ по оценке качества поверхностных вод Кабардино-Балкарии методом биоиндикации (I–XII 2009 г.). Нальчик, 2009. 47 с.

5. Кузнецова Е.В., Кузнецов И.Г. Цветные и редкие металлы КБАССР. Природные ресурсы КБАССР. М.-Л.: АН СССР, 1946.
6. Шагин С.И., Шамарина М.А., Татаренко Н.В. Геоэкологическая характеристика участка реки Малка от города Прохладный до устья // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География. Геоэкология. 2020. № 3. С. 72–77.
7. Казанчев А.Ч., Дружинин И.Г., Мирзоева Ф.Б., Кумыков Г.И. Гидрохимическая характеристика, формирование ионно-солевого состава реки Малка // Ученые записки КБГУ. 1969. Вып. 41. С. 447–453.
8. Goresy A.E., Dera P., Sharp T.G., Prewitt C.T., Chen M., Dubrovinsky L., Wopenka B., Boctor N.Z., Hemley R.J. Seifertite, a dense polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami // European Journal of Mineralogy. 2008. V. 20. P. 523–528.
9. Химическая энциклопедия / под ред. И.Л. Кнунянца и др. М.: Советская энциклопедия, 1995. Т. 4. 639 с.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 517.929.7

РЕШЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ЗАДАЧ ДЛЯ НЕКОТОРЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА

Тхабисимова М.М.*, Бечелова А.Р., Исакова М.М., Медалиева Р.Х., Тхабисимова И.К.

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

*tembotova.mari@mail.ru

Предлагаемая работа посвящена исследованию краевой задачи для модифицированного уравнения влагопереноса в стохастических условиях и анализу математических моделей влагопереноса с детерминированными и нелокальными краевыми условиями.

Ключевые слова: краевая задача, модифицированное уравнение влагопереноса, математическая модель, граничные условия, стохастические условия, математическое ожидание, метод последовательных приближений.

SOLUTION OF NONLINEAR PROBLEMS FOR SOME TRANSFER PROCESSES

Thabisimova M.M., Bechelova A.R., Isakova M.M., Medalieva R.Kh., Thabisimova I.K.

Kabardino-Balkarian State University

The proposed work is devoted to the study of the boundary value problem for the modified moisture transfer equation under stochastic conditions and the analysis of mathematical models of moisture transfer with deterministic and non-local boundary conditions.

Keywords: boundary value problem, modified moisture transfer equation, mathematical model, boundary conditions, stochastic conditions, mathematical expectation, method of successive approximations.

В работе исследуется краевая задача для модифицированного уравнения влагопереноса (уравнения Аллера) в стохастических условиях [1].

$$\frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left[k \frac{\partial u}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} \right] = f(x, t), \quad (1)$$

$$u_x(0, t) = \mu_1(t), \quad 0 \leq t \leq T \quad (2)$$

$$u(l, t) = -\frac{1}{\alpha} \int_0^1 u(x, l) dx + \mu_2(t) \quad 0 \leq t \leq T, \quad (3)$$

$$u(x, 0) = u_0(x), \quad 0 \leq x \leq l, \quad (4)$$

где $f(x, t)$ – интенсивность источников влаги; μ_1, μ_2 – граничные условия; $u_0(x)$ – начальное распределение влаги.

Построена и исследована стохастическая модель для модифицированного уравнения влагопереноса [2] в рамках корреляционной теории случайных процессов.

Для решения линейного уравнения предложен итерационный процесс

$$\frac{\partial u^{k+1}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(u^k) \frac{\partial u^{k+1}}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u^{(k+1)}}{\partial x \partial t} \right].$$

При решении нелокальных задач получаются алгебраические системы, не являющиеся трехдиагональными [2] и в этом случае рассмотрен итерационный процесс

$$\frac{\partial^{s+1} u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k(x, t) \frac{\partial^{s+1} u}{\partial t} \right) + \eta(x, t) \frac{\partial^{s+1} u}{\partial x^2 \partial t} + f(x, t) \quad (5)$$

$$u_x^{s+1}(0, t) = \mu_1(t), \quad (6)$$

$$u_x^{s+1}(l, t) = -\frac{1}{p} \int_0^l u^s(x, t) dx + \mu_2(t), \quad 0 \leq t \leq T \quad (7)$$

$$u_x^{s+1}(0, t) = \mu_0(t), \quad 0 \leq t \leq l \quad (8)$$

и получена оценка

$$\left\| u_x^{s+1} \right\|_{2Qt}^2 \leq M \left\| u_x^s \right\|_{2Qt}^2,$$

из которой следует, что сходимость имеет место при $M < 1$.

Построен процесс последовательных приближений, сводящей решение нелинейной задачи к решению последовательности линейных задач с помощью метода итерации. Для определения математического ожидания влажности $\bar{u}(x, t)$ решена детерминированная задача типа (5)–(8).

Таким образом, построена и исследована стохастическая модель для модифицированного уравнения влагопереноса с детерминированными и нелокальными краевыми условиями [3] и предложены итерационные методы решения нелинейной задачи Аллера [4]. При построении модели использовались идеи, изложенные в работах [5–6].

Библиография

1. Аллер М.М. Термодинамика почвенной влаги. Л.: Гидрометиздат, 1966. 325 с.
2. Чудновский А.Ф. Теплофизика почв. М.: Наука, 1976. 353 с.
3. Лафишева М.М., Темботова М.М. Численное решение краевой задачи для уравнения влагопереноса с нелокальным условием // Охрана природных ландшафтов – главная задача человечества. Нальчик: КБГСХА, 2008. С. 190–193.
4. Янгарбер В.А. Сеточная схема для решения модифицированного уравнения влагопереноса // Доклады ВАСХНИЛ. 1966. № 8. С. 46–48.
5. Тхабисимова М.М., Кудяева Ф.Х., Бечелова А.Р., Карданова М.Р. Решение задачи влагопереноса в рамках корреляционной модели методами теории случайных процессов // Сб. XVII Межд. конф. «Российская наука в современном мире». М., 2018. С. 146–149.
6. Бечелова А.Р., Тхабисимова М.М., Лафишева М.М., Абрегов М.Х. Разностная трактовка нелокальной задачи для уравнения теплопроводности // Известия КБГУ. 2020. Т. 10, № 4. С. 8–14.

КРАЕВАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ С НЕЛИНЕЙНОЙ НАГРУЗКОЙ

Абрегов М.Х., Нахушева Ф.М.*, Бицуев А.Б.

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

*fatima-nakhusheva@mail.ru

В работе исследуется начально-краевая задача для уравнения теплопроводности с нелинейной нагрузкой. Доказана однозначная разрешимость исследуемой задачи. Методом Фурье получено ее решение сведением к классической начально-краевой задаче для однородного уравнения теплопроводности.

Ключевые слова: уравнение теплопроводности, нелинейная нагрузка, метод Фурье, однозначная разрешимость.

BOUNDARY VALUE PROBLEM FOR THE EQUATION
IN HEAT CONDUCTION WITH NONLINEAR LOAD

Abregov M.Kh., Nakhusheva F.M., Bitsuev A.B.

Kabardino-Balkarian State University

The work investigates the initial-boundary value problem for the heat conduction equation with a non-linear load. The unique solvability of the problem under investigation is proven. Its solution is obtained using the Fourier method by reducing it to the classical initial-boundary value problem for the homogeneous heat conduction equation.

Keywords: heat conduction equation, nonlinear load, Fourier method, unique solvability.

В работе изучается на однозначную разрешимость модифицированный вариант одной из классических задач теории теплопроводности. Для тонкого однородного стержня длиной l , на боковой поверхности которого происходит конвективный теплообмен с внешней средой нулевой температуры с теплоизолированными концами и с известным начальным распределением температуры, требуется найти распределение температуры стержня. Будет рассмотрен случай, когда коэффициент теплообмена с внешней средой пропорционален ходу температуры в фиксированной точке стержня.

Пусть $u(x,t)$ температура стержня в точке x в момент времени t . Тогда математическая модель задачи может быть представлена в виде [1, 2]

$$u_t = a^2 u_{xx} - m u(\xi, t) u, \quad 0 < x < l, \quad 0 < t < +\infty, \quad (1)$$

$$u_x(0, t) = u_x(l, t) = 0, \quad (2)$$

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

где $\varphi(x)$ удовлетворяет условиям

$$\varphi(x) \in C^2[0, l], \quad \varphi(x) \geq 0, \quad \varphi(0) = u(0, 0), \quad \varphi(l) = u(l, 0), \quad \varphi'(0) = u_x(0, 0), \quad \varphi'(l) = u_x(l, 0). \quad (4)$$

Пусть решение задачи (1)–(3) существует. Введём обозначение $\mu(t) = u(\xi, t)$ и сведём решение задачи к решению системы

$$u_t = a^2 u_{xx} - \mu(t) u, \quad 0 < x < l, \quad 0 < t < +\infty, \quad (5)$$

$$u_x(0,t) = 0, \quad u_x(l,t) = 0, \quad 0 \leq t < +\infty, \quad (6)$$

$$u(x,0) = \varphi(x), \quad 0 \leq x \leq l, \quad (7)$$

$$\mu(t) = u(\xi, t), \quad 0 \leq t < +\infty \quad (8)$$

относительно неизвестных $u(x,t)$ и $\mu(t)$. Задача (5)–(7) однозначно разрешима [2]. Её решение представимо в виде

$$u(x,t) = \exp\left(-\int_0^t \mu(s) ds\right) \cdot v(x,t), \quad (9)$$

где $v(x,t)$ – решение задачи

$$v_t = a^2 v_{xx}, \quad v_x(0,t) = 0, \quad v_x(l,t) = 0, \quad v(x,0) = \varphi(x). \quad (10)$$

Таким образом, приходим к системе

$$u(x,t) = \exp\left(-\int_0^t \mu(s) ds\right) \cdot v(x,t), \quad u(\xi, t) = \mu(t). \quad (11)$$

Подставив в первое уравнение системы (11) $x = \xi$ и воспользовавшись вторым уравнением, приходим к уравнению относительно функции $\mu(t)$

$$\mu(t) \exp\left(\int_0^t \mu(s) ds\right) = v(\xi, t), \quad (12)$$

решение которого имеет вид

$$\mu(t) = v(\xi, t) \left/ \left(1 + \int_0^t v(\xi, s) ds\right) \right. . \quad (13)$$

Заметим, что знаменатель в правой части (13) положителен. Из свойств функции $v(x, t)$ и представления (13) следует, что $\mu(t)$ дифференцируема на $(0, +\infty)$. Таким образом, задача (1)–(3) свелась к решению задачи (5)–(7), где функция $\mu(t)$ имеет вид (13). Из однозначной разрешимости задачи (5)–(7) следует однозначная разрешимость задачи (1)–(3) и её решение представляется через решение задачи (10) в виде

$$u(x,t) = v(x, t) \left/ \left(1 + \int_0^t v(\xi, s) ds\right) \right. . \quad (14)$$

Функция $v(x, t)$ в представлении решения задачи (1)–(3) будет неотрицательной и ограниченной. При отсутствии теплообмена с внешней средой в стержне устанавливается постоянная температура, равная $\frac{a_0}{2} = \frac{2}{l} \int_0^l \varphi(x) dx$. Из указанных свойств функции $v(x, t)$ следует, что знаменатель в правой части равенства (14) становится бесконечно большой величиной при $t \rightarrow +\infty$, и, таким образом, функция $u(x, t)$ стремится к нулю, то есть происходит остывание стержня за счёт теплообмена с внешней средой.

Библиография

1. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1977. 736 с.
2. Будаков Б.М., Самарский А.А., Тихонов А.Н. Сборник задач по математической физике. М.: МГУ, ММИ, 1952. 688 с.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 10 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 подписуточных 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 редакционной коллегии – **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: yka@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046Х17540)

Банк получателя:

ГРКЦ НБ Кабардино-Балкарск. Респ. Банка России г. Нальчика

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 450 руб. (в т.ч. НДС).

Копия платежного документа передается или высылается в редакцию журнала по электронной почте.

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XIV, № 1, 2024

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

В печать 26.03.2024. Формат 60×84 ¹/₈.
12,55 усл.п.л. 12,5 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 29.03.2024.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 725
Цена договорная

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