

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

**ТОМ XV, № 1, 2025**

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.,  
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.

Зарегистрировано Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций. Реестровая запись от 15.08.2019 г. ПИ № ФС 77-76623.

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2025

© Кабардино-Балкарский государственный  
университет им. Х.М. Бербекова, 2025

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

**Editorial board**

Ashkhotov O.G., Berlin A.A., Borukaev T.A., Dedkov V.G., Dyshekov A.A., Kireev V.V.,  
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.

Registered by the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology and Mass Media.  
Registre entry dated 15.08.2019. PI No. FS 77-76623.

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2025

© Kabardino-Balkarian State University, 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ ФИЗИКА

|                                                                                                                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Долбин И.В., Кудрова Е.Г., Солодовник С.Г., Астапенко А.В., Козлов Г.В. Межфазные характеристики биокмполитов эпоксиполимер/растительное волокно: фрактальная модель .....              | 5  |
| Долбин И.И., Козлов Г.В., Кудров Ю.В., Давыдова В.В., Долбин И.В. Механизмы разрушения биоразлагаемых полимерных композитов в условиях ударного нагружения .....                        | 10 |
| Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Здравомыслов Д.М. Арсенид-силикатные стекла, сформированные окислением $\text{SiH}_4$ и $\text{AsH}_3$ для диффузии мышьяка в Si и $\text{SiO}_2$ ..... | 16 |
| Куготова А.М., Агноков А.Т., Гайтукиева З.Х., Кунижев Б.И. Исследование процесса разрушения полиимидного композита при динамическом нагружении .....                                    | 21 |

## ХИМИЯ

|                                                                                                                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Алтуева А.М., Алтуев М.Х., Гринева Л.Г., Балаева С.М., Бесланеева З.Л., Хутов А.М., Мирзоева Н.М. Исследование сравнительных характеристик полиэтилена трубных марок .....                | 26 |
| Аншин В.С., Дьяконов В.А., Зелененко Г.О., Назаров Е.С. Длительное термоокислительное старение фенолтриазиновых полимеров .....                                                           | 31 |
| Бегиева М.Б., Жабоева Э.Э., Бегиева Ф.Х., Цаххаева З.С., Паритов А.Ю., Хараев А.М. Получение масла из виноградных косточек и исследование его свойств .....                               | 37 |
| Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Шокумова М.У., Кодзокова М.Х. Эксплуатационные характеристики и прикладные аспекты полиэтилентерефталата .....                                       | 45 |
| Забуга Н.Н., Климешина Е.Ю., Котова С.В. Исследование влияния минеральных наполнителей и их содержания на эксплуатационные свойства герметиков на основе бутадиенитрильного каучука ..... | 49 |
| Кокоева А.А., Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б. Оптические свойства алкилированных аминокислот .....                                                                                          | 53 |
| Косенко Е.А., Баурова Н.И. Оптимизация выбора материала жидкой фазы при производстве изделий из волокнистых полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования .....    | 57 |
| Лобанова Н.А., Бондаренко Д.С., Тальрозе Р.В., Лобанов А.Н., Погорелый А.М. Полимеризация жидкокристаллических мономеров и их смесевых композиций с хиральными добавками .....            | 62 |
| Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., Джалилов А.Т. Влияние образования четвертичных аммониевых солей на полимеризацию некоторых винильных мономеров .....                                       | 68 |
| Машуков Н.И. Модификация термопластов полифункциональным стабилизатором .....                                                                                                             | 73 |
| Паштова Л.Р., Хашхожева Р.Р., Бесланеева З.Л., Паштова Э.З., Борукаев Т.А., Машуков Н.И. Фотостабилизация полибутилентерефталата сажей .....                                              | 77 |
| Петров Н.С. Исследование термомеханических свойств эпоксиакрилового олигомера .....                                                                                                       | 81 |
| Попок В.Н. Определение кинетических констант из первичных кинетических данных термического разложения конденсированных материалов .....                                                   | 86 |
| Хараева Р.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Барокова Е.Б., Жекамухов А.Б. Синтез ароматических олигосульфонов и блок-сополиэфиров на их основе .....                                          | 91 |
| Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» .....                                                      | 96 |

## CONTENTS

### PHYSICS

|                                                                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Dolbin I.V., Kudrova E.G., Solodovnik S.G., Astapenko A.V., Kozlov G.V.</b> An interfacial characteristics of biocomposites epoxy polymer/plant fibre: a fractal model .....                           | 5  |
| <b>Dolbin I.I., Kozlov G.V., Kudrov Yu.V., Davydova V.V., Dolbin I.V.</b> The failure mechanisms of biodegradable polymer composites in the conditions of impact loading .....                            | 10 |
| <b>Mustafaev G.A., Mustafaev A.G., Zdravomyslov D.M.</b> Arsenide-silicate glasses formed by oxidation of $\text{SiH}_4$ AND $\text{AsH}_3$ for the diffusion of arsenic into Si and $\text{SiO}_2$ ..... | 16 |
| <b>Kugotova A.M., Agnokov A.T., Gaitukieva Z.Kh., Kunizhev B.I.</b> Investigation of the process of destruction of a polyamide composite under dynamic loading .....                                      | 21 |

### CHEMISTRY

|                                                                                                                                                                                                        |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>Altueva A.M., Altuev M.Kh., Grineva L.G., Balaeva S.M., Beslaneeva Z.L., Khutov A.M., Mirzoeva N.M.</b> Study of comparative characteristics of polyethylene pipe grades .....                      | 26        |
| <b>Anshin V.S., Dyakonov V.A., Zelenenko G.O., Nazarov E.S.</b> Long-term thermo-oxidative aging of phenolic triazine polymers .....                                                                   | 31        |
| <b>Begieva M.B., Zhaboeva E.E., Begieva F.Kh., Tsakhkhaeva Z.S., Paritov A.Yu., Kharaev A.M.</b> Obtaining oil from grape seeds and an expulsion of its properties.....                                | 37        |
| <b>Beeva D.A., Beev A.A., Borisov V.A., Shokumova M.U., Kodzokova M.Kh.</b> Performance characteristics and application aspects of polyethylene terephthalate.....                                     | 45        |
| <b>Zabuga N.N., Klimeshina E.Yu., Kotova S.V.</b> Study of the influence of mineral fillers and their content on the performance properties of sealants based on nitrile-butadiene rubber .....        | 49        |
| <b>Kokoeva A.A., Malkanduev Yu.A., Begieva M.B.</b> Optical properties of alkylated amino acids .....                                                                                                  | 53        |
| <b>Kosenko E.A., Baurova N.I.</b> Optimization of the choice of liquid phase material in the production of products from fibrous polymer composite materials with two-phase reinforcement scheme ..... | 57        |
| <b>Lobanova N.A., Bondarenko D.S., Talrose R.V., Lobanov A.N., Pogorely A.M.</b> Polymerization of liquid crystal monomers and their mixed compositions with chiral additives .....                    | 62        |
| <b>Malkanduev Yu.A., Kokoeva A.A., Jalilov A.T.</b> The effect of the formation of quaternary ammonium salts on the polymerization of some vinyl monomers .....                                        | 68        |
| <b>Mashukov N.I.</b> Modification of thermoplasts with a polyfunctional stabilizer .....                                                                                                               | 73        |
| <b>Pashtova L.R., Khashkhozheva R.R., Beslaneeva Z.L., Pashtova E.Z., Borukaev T.A., Mashukov N.I.</b> Photostabilization of polybutyleneterephthalate with carbon black.....                          | 77        |
| <b>Petrov N.S.</b> Research of the thermomechanical properties of epoxyacrylate oligomer .....                                                                                                         | 81        |
| <b>Popok V.N.</b> Determination of kinetic constants from primary kinetic data of thermal decomposition of condensed materials.....                                                                    | 86        |
| <b>Kharaeva R.A., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Barokova E.B., Zhekamukhov A.B.</b> Synthesis of aromatic oligosulfones and block copolyesters based on them .....                                      | 91        |
| <b>The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University» .....</b>                                                  | <b>96</b> |

---

# ФИЗИКА

---

УДК 541.64: 546.26

## МЕЖФАЗНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОКОМПОЗИТОВ «ЭПОКСИПОЛИМЕР/РАСТИТЕЛЬНОЕ ВОЛОКНО»: ФРАКТАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ

<sup>1</sup>Долбин И.В.\*, <sup>2</sup>Кудрова Е.Г., <sup>2</sup>Солодовник С.Г., <sup>2</sup>Астапенко А.В., <sup>1</sup>Козлов Г.В.

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

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

\*i\_dolbin@mail.ru

**Аннотация.** *Исследованы межфазные эффекты в биоккомпозитах (композитах, армированных растительными волокнами) в рамках фрактального анализа. Показано, что использованные методы фрактального анализа позволяют дать достаточно точное количественное описание наиболее важных характеристик межфазного взаимодействия «полимерная матрица–растительное волокно», а именно прочности межфазного контакта на сдвиг и глубины проникновения (просачивания) матричного полимера в приповерхностный слой армирующего волокна.*

**Ключевые слова:** композит, эпоксидная матрица, льняное волокно, прочность на сдвиг, глубина проникновения, фрактальный анализ

## AN INTERFACIAL CHARACTERISTICS OF BIOCOMPOSITES «EPOXY POLYMER/PLANT FIBRE»: A FRACTAL MODEL

<sup>1</sup>Dolbin I.V., <sup>2</sup>Kudrova E.G., <sup>2</sup>Solodovnik S.G., <sup>2</sup>Astapenko A.V., <sup>1</sup>Kozlov G.V.

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

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

**Abstract.** *The interfacial effects in biocomposites (composites reinforced with plant fibres) were studied within the framework of fractal analysis. It has been shown that used methods of fractal analysis allow enough precise quantitative description of the most important characteristics of interfacial interaction polymer matrix-plant fiber, namely, shear strength of interfacial contact and depth of penetration (infiltration) of matrix polymer in superficial layer of reinforcing fiber. The fulfilled analysis corresponds fully to results for other types of reinforcing fibers, i.e. plant fibers cannot make in a separate class of reinforcing elements. Diameter of initial fiber serves as basic characteristic for analysis fulfillment.*

**Keywords:** composite, epoxy matrix, flax fiber, shear strength, penetration depth, fractal analysis

## Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке биокomпозитов (композитов, армированных растительными волокнами), которые сочетают хорошие механические характеристики и не оказывают сильного вредного воздействия на окружающую среду [1–3]. Показаны экологические преимущества растительных (в частности, льняных) волокон, по сравнению со стекловолокном [2].

Очевидно, что межфазные эффекты оказывают большое влияние на характеристики полимерных биокomпозитов, и поэтому авторы [3] исследовали указанные эффекты в биокomпозитах «эпоксиполимер/льняное волокно» для двух типов волокон (Hermes и Electra) и предположили, что различие прочности на сдвиг межфазной границы для этих волокон обусловлено различием биохимического состава приповерхностного слоя волокон на глубине примерно 2 мкм, т. е. в пределах микрообъема, проникающего в волокно эпоксиполимера. Такой качественный вывод был сделан на основе экспериментальных исследований с помощью четырех экспериментальных методик – если три из них не показали существенных отличий структуры и состава эпоксиполимера, проникшего в приповерхностный слой волокон, то ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье (FTIR) указывает на несколько различий химического состава для двух исследуемых волокон. Предполагается также, что это обстоятельство может влиять на отслаивание ячеистой стенки волокна от эпоксидной матрицы. Такая трактовка выделяет растительные волокна в отдельный класс армирующих элементов для полимерных биокomпозитов. С целью решения этого вопроса в настоящей работе выполнен структурный анализ межфазных эффектов в системах «эпоксиполимер/льняное волокно» в рамках общих для армирующих волокон фрактальных моделей [4–6].

## Материалы и методы

Использованы льняные волокна марки Hermes и Electra, имеющие модуль Юнга  $67 \pm 16$  и  $51 \pm 15$  ГПа и прочность  $1057 \pm 462$  и  $808 \pm 342$  МПа соответственно. Диаметр волокон  $D_v$  приведен в табл. 1. В качестве матричного полимера использован эпоксидный олигомер диглицидиловый эфир бисфенола А (ДГЭБА), отвержденный алифатическим амином в количестве 32 масс. % [3].

Таблица 1

Полученные экспериментально и рассчитанные теоретически характеристики льняных волокон

| Волокно | $l_{np}$ , мкм | $\tau_k$ , МПа | $S_u$ , м <sup>2</sup> /Г | $d_n$ | $S_k$ , мм <sup>2</sup> | $S_k^{fp}$ ,<br>отн. ед. | $l_{np}^T$ ,<br>мкм | $\tau_k^T$ ,<br>МПа | $D_v$ ,<br>мкм |
|---------|----------------|----------------|---------------------------|-------|-------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|----------------|
| Hermes  | $1,7 \pm 0,7$  | $22,5 \pm 1,5$ | 246                       | 2,18  | $5,42 \times 10^{-3}$   | 608                      | 1,19                | 26,3                | 21,0           |
| Electra | $2,2 \pm 0,8$  | $13,2 \pm 3,2$ | 177                       | 2,16  | $7,95 \times 10^{-3}$   | 1172                     | 1,43                | 18,7                | 29,2           |

Уровень межфазной адгезии характеризовался прочностью на сдвиг  $\tau_k$  межфазного контакта, определенный по методу выдергивания (pull-out) волокна на установке и подробно описанный в работе [7]. Измерение глубины проникновения (просачивания) эпоксиполимера в приповерхностный слой волокон измерено лазерной конфокальной микроскопией с использованием лазерного сканирующего микроскопа модели Zeiss LSM510 при увеличении 40×. Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии получены на приборе SCIENTA SES-200. Анализ микрообъема поверхности волокон в рамках ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье выполнен на спектрометре Nicolet FT-IR на глубину 1–3 мкм [3].

## Результаты и обсуждение

Уровень межфазной адгезии, характеризуемый прочностью межфазного контакта на сдвиг  $\tau_k$ , для рассматриваемых систем, относительно невысок – величина  $\tau_k$  варьируется в пределах 13,2–22,5 МПа при диаметре льняного волокна  $\sim 20$ –30 мкм [3]. Отметим, что для системы полисульфон-органическое волокно на основе поли-п-амидобензимидазола (ПСФ-СВМ) величина  $\tau_k$  варьируется в диапазоне 30–70 МПа при диаметре волокон несколько микрон [8], а для углеродных нанотрубок значение  $\tau_k$  может достигать  $\sim 400$  МПа при их диаметре несколько десятков нанометров [9]. Эти данные предполагают, что неболь-

шие значения  $\tau_k$  для растительного (например, льняного) волокна в биокomпозитах обусловлены наличием масштабного эффекта, который заключается в сильном снижении контактной прочности на сдвиг по мере увеличения площади контакта [10]. Такое увеличение может быть реализовано как за счет повышения диаметра волокна  $D_\epsilon$  [11], так и за счет роста длины контакта [12]. Поэтому рассмотрим наблюдаемые в биокomпозитах эффекты межфазной прочности в рамках фрактальной модели адгезионных явлений в полимерных системах [12].

Удельную поверхность  $S_u$  растительных волокон Hermes и Electra можно определить согласно хорошо известной формуле [13]

$$S_u = \frac{6}{\rho_\epsilon D_\epsilon}, \quad (1)$$

где  $\rho_\epsilon$  – плотность волокна, принятая равной 1150 кг/м<sup>3</sup> [3].

Полученные согласно уравнению (1) величины  $S_u$ , равные 246 м<sup>2</sup>/г для волокна Hermes и 177 м<sup>2</sup>/г для волокна Electra соответствуют аналогичным величинам для льняных волокон (150–230 м<sup>2</sup>/г [3]). Далее можно определить фрактальную размерность поверхности  $d_n$  рассматриваемых волокон с помощью следующего соотношения [12]:

$$S_u = 1,7 \times 10^3 \left( \frac{D_\epsilon}{2} \right)^{d_n - d}, \quad (2)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ), а  $D_\epsilon$  дается в нанометрах.

Оценки согласно уравнению (2) дали значения  $d_n \approx 2,20$  (см. таблицу) для волокон Hermes и Electra, что и следовало ожидать в силу их большого диаметра [14]. Затем была определена фрактальная площадь контакта волокно-эпоксиполимер  $S_\kappa^{\phi p}$  согласно следующему уравнению [12]:

$$S_\kappa^{\phi p} = D_\epsilon^{d_n} a^{2-d_n}, \quad (3)$$

где  $a$  – линейный масштаб, который может варьироваться в следующих пределах [15]:

$$r < a < L, \quad (4)$$

где  $r$  и  $L$  – предельные масштабы фрактального поведения.

Поскольку величина  $a$  точно не определена, то в настоящей работе, следуя [12], была выбрана следующая аппроксимация:

$$a = 0,2 D_\epsilon. \quad (5)$$

В свою очередь, площадь контакта  $S_\kappa$  в евклидовом приближении можно определить согласно уравнению [2]:

$$\tau_\kappa = \frac{P}{S_\kappa}, \quad (6)$$

где  $P$  – максимальная величина нагрузки при выдергивании волокна из эпоксидной матрицы, которая равна 0,125 Н для волокна Hermes и 0,102 – для Electra. В табл. 1 приведены значения  $S_\kappa$  для рассматриваемых волокон: увеличение диаметра волокна  $D_\epsilon$  от 21,0 до 29,2 мкм приводит к повышению  $S_\kappa$  примерно в 1,5 раза и соответствующему снижению  $\tau_\kappa$ , что и ожидалось [11]. В этой же таблице приведены значения  $S_\kappa^{\phi p}$ , полученные в рамках фрактальной модели (уравнение (3)), откуда следует повышение  $S_\kappa^{\phi p}$  примерно в два раза, обусловленное фрактальной природой поверхности волокна, при изменении  $D_\epsilon$  от 21,0 до 29,2 мкм. И наконец, теоретические значения контактной прочности на сдвиг  $\tau_\kappa^T$  могут быть рассчитаны согласно уравнению [12]:

$$\tau_\kappa^T = 100 - \ln S_\kappa^{\phi p}, \quad \text{МПа.} \quad (7)$$

Рассчитанные согласно уравнению (7) величины  $\tau_k^T$  для волокон Hermes и Electra приведены в таблице, и их сравнение с соответствующими экспериментально полученными значениями  $\tau_k$  демонстрирует, что теоретически полученные величины  $\tau_k^T$  согласуются с верхней границей экспериментально определенного интервала  $\tau_k$  (их среднее расхождение составляет  $\sim 10\%$ ).

Далее рассмотрим анализ глубины проникновения (просачивания) эпоксиполимера в приповерхностный слой льняного волокна  $l_{np}$  для волокон Hermes и Electra, которая равна  $1,7 \pm 0,7$  мкм для первого из указанных волокон и  $2,2 \pm 0,8$  – для второго. В рамках фрактального анализа теоретическая оценка величины  $l_{np}^T$  ( $l_{np}^T$ ) может быть выполнена согласно уравнению [16]

$$l_{np}^T = a' \left( \frac{D_e}{2a'} \right)^{2(d-d_n)/d}, \quad (8)$$

где  $a'$  – нижний предел фрактального поведения, который равен  $0,1$  мкм [17].

Рассчитанные согласно уравнению (8) величины  $l_{np}^T$  для обоих рассматриваемых растительных волокон приведены в таблице, откуда следует их соответствие с нижней границей экспериментального диапазона величин  $l_{np}$  (среднее расхождение теории и эксперимента составляет  $\sim 6,5\%$ ). Отметим, что близость (или практическое равенство) величин  $\tau_k^T$  к верхнему пределу экспериментальных значений  $\tau_k$  и близость значений  $l_{np}^T$  к нижнему пределу экспериментальных величин  $l_{np}$  означает, что оценка фрактальной размерности  $d_n$  согласно уравнению (2) дает несколько заниженные величины указанной размерности. Сравнение теории и эксперимента показывает, что растительные (в рассматриваемом случае – льняные) волокна подчиняются тем же закономерностям, что и другие типы волокон – углеродные, стеклянные, органические.

## Выводы

Таким образом, изложенные выше результаты продемонстрировали, что основные показатели межфазных взаимодействий в системе эпоксиполимер-растительное волокно корректно описываются в рамках общих для полимерных композитов концепций. Методы фрактального анализа позволяют получить достаточно точное количественное предсказание базовых параметров таких взаимодействий: прочности адгезионного контакта на сдвиг и глубины проникновения (просачивания) эпоксиполимера в приповерхностный слой волокна. Отметим, что базой таких оценок является линейный масштабный фактор, а именно диаметр растительного волокна. Это означает, что трактовка растительных (льняных) волокон как особого класса армирующих элементов для полимерных композитов не имеет оснований.

## Библиография

1. Le Duigou A., Grohens Y., Baley C., Creachcadec R., Davies P., Sohier L. A multi-scale study of the interface between natural fibres and a biopolymer // Composite. Part A. 2014. V. 65. P. 161–168.
2. Le Duigou A., Davies P., Baley C. Environmental impact analysis of the production of flax fibres to be used as composite material reinforcement // Journal of Biobased material and bioenergy. 2011. V. 5. P. 153–165.
3. Le Duigou A., Kervoelen A., Le Grand A., Nardin M., Baley C. Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: existence of a complex interphase // Composite Science and Technology. 2014. V. 100. P. 152–157.
4. Долбин И.В., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Влияние жесткости полимерной матрицы на эффективность армирования нанокомпозитов углеродными нанотрубками // Известия вузов. Физика. 2022. Т. 65, № 12 (781). С. 128–131.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В., Карнет Ю.Н., Власов А.Н. Сравнительный анализ эффективности армирования полимерных нанокомпозитов 2D-нанонаполнителями на примере полиимид/ $\text{Na}^+$ -монтмориллонит и поливиниловый спирт/оксид графена // Механика композиционных материалов и конструкций. 2022. Т. 28, № 2. С. 247–254.

6. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В., Козлов Г.В., Кумышева Ю.А. Природа армирующего элемента в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2021. Т. 11, № 2. С. 34–39.
7. Le Duigou A., Davies P., Baley C. Exploring durability of interfaces in flax fibre/epoxy micro-composites // Composite. Part A. 2013. V. 48. P. 121–128.
8. Довгяло В.А., Жандаров С.Ф., Писанова Е.В. Определение адгезионной прочности в системе термопласт-тонкое волокно // Механика композитных материалов. 1990. Т. 26, № 1. С. 9–12.
9. Cooper C.A., Cohen S.R., Barber A.H., Wagner H.D. Detachment of nanotubes from a polymer matrix // Applied Physics Letters. 2002. V. 81, N 20. P. 3873–3875.
10. Barber A.H., Cohen S.R., Kenig S., Wagner H.D. Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix // Composites Sci. Techn. 2004. V. 64, N 15. P. 2283–2289.
11. Lau K.-T. Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 370, N 3-4. P. 399.
12. Яхьяева Х.Ш., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Структура и адгезионные явления в полимерных системах. М.: Перо, 2016. 254 с.
13. Сумм Б.Д., Иванова Н.И. Объекты и методы коллоидной химии в нанохимии // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 11. С. 995–1008.
14. Kozlov G.V., Yanovsky Yu.G., Zaikov G.E. Synergetics and fractal analysis of polymer composites filled with short fibers. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. 223 p.
15. Van Damme H., Levitz P., Bergaya F., Alcover J.F., Gatinneau L., Fripiat J.J. Monolayer adsorption of fractal surfaces: a simple two-dimensional simulation // J. Chem. Phys. 1986. V. 85, N 1. P. 616–625.
16. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
17. Бучаченко А.Л. Нанохимия – прямой путь к высоким технологиям нового века // Успехи химии. 2003. Т. 72, № 5. С. 419–437.

## МЕХАНИЗМЫ РАЗРУШЕНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ В УСЛОВИЯХ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ

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

<sup>1</sup>Российский государственный университет туризма и сервиса

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

\*i\_dolbin@mail.ru

**Аннотация.** В рамках фрактального анализа исследован процесс разрушения двух биоразлагаемых композитов на основе полилактонной кислоты, армированных разными типами природных волокон. Основным фактором, определяющим резкое повышение ударной вязкости этих биокompозитов, является фрактальная размерность их структуры, контролирующая тип разрушения и, как следствие, величину поглощаемой в условиях ударного нагружения энергии. Условием перехода от квазихрупкого к квазипластичному разрушению служит достижение фрактальной размерностью структуры биокompозита величины 2,7. Межфазные взаимодействия налагают ограничения на поглощаемую в процессе ударного нагружения механическую энергию, снижая ударную вязкость. При больших размерностях структуры биокompозитов ( $>2,87$ ) в них реализуется эффект сверхпластичности, т. е. образец деформируется, но не разрушается в условиях ударных испытаний.

**Ключевые слова:** биокompозит, природное волокно, фрактальная размерность, ударная вязкость, межфазная адгезия, механизм разрушения, сверхпластичность

## THE FAILURE MECHANISMS OF BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITES IN THE CONDITIONS OF IMPACT LOADING

<sup>1</sup>Dolbin I.I., <sup>2</sup>Kozlov G.V., <sup>1</sup>Kudrov Yu.V., <sup>1</sup>Davydova V.V., <sup>2</sup>Dolbin I.V.

<sup>1</sup>Russian State University of Tourism and Service

<sup>2</sup>Kh.M Berbekova Kabardino-Balkarian State University

**Abstract.** The failure process of two biodegradable composites on the base of polylactic acid, reinforced with two types of different natural fibers was studied within the framework of fractal analysis. The fractal dimension of their structure, controlling failure type and as consequence, the value of energy, adsorbed in conditions of impact loading, is the main factor, defining sharp enhancement of impact toughness of these biocomposites. The condition of transition from quasibrittle to quasiductile failure serves achievement by fractal dimension of structure of biocomposite the value of 2.7. Interfacial interactions are imposed restrictions on adsorbed in process of impact loading mechanical energy, reducing impact toughness. At large dimensions of biocomposites structure ( $>2.87$ ) in them the effect of superplasticity, i.e. sample is deformed, but not failed in the conditions of impact tests.

**Keywords:** biocomposite, natural fiber, fractal dimension, impact toughness, interfacial adhesion, failure mechanism, superplasticity

### Введение

В последние годы применение традиционных полимеров и композитов на их основе, наполненных стекловолокном, углеродными и арамидными волокнами, подвергается сильной критике из-за быстрорастущей загрязненности окружающей среды [1]. Особенно эта проблема очевидна в области при-

менения упаковочной тары. Поэтому резко возрос интерес к использованию в этой области биоразлагаемых полимеров и композитов на их основе, наполненных природными волокнами (полученными на базе льна, хлопка, вискозы, конопли и т.п.) [2]. Такие полимерные материалы принято называть «зелеными композитами» из-за возможности их быстрой и естественной утилизации.

Однако такие «зеленые композиты» обладают низкими механическими свойствами, по сравнению с традиционными полимерными композитами и особенно с нанокompозитами [2]. Следует выделить в этом отношении такое свойство полимерных материалов, как пластичность, высокий уровень которой является обязательным в случае применения их в качестве упаковочной тары [3]. Одной из наиболее важных характеристик этого свойства служит ударная вязкость  $A_p$ . Авторы [2] получили биоразлагаемый композит полилактонной кислоты/вискозы, где вискоза использована в форме волокон, для которых величина  $A_p$  более чем в четыре раза превышает соответствующий показатель для исходного матричного полимера (72 и 16 кДж/м<sup>2</sup>, соответственно). Однако в работе [2] не дано детального количественного анализа этого важного для биоразлагаемых полимерных композитов показателя. Поэтому целью настоящей работы является теоретическое описание влияния природных волокон на ударную вязкость биоразлагаемых композитов на основе полилактонной кислоты [2].

### **Материалы и методы**

Полилактонная кислота (ПЛК) марки Polymer 6202D производства фирмы Cargil Dow LLC (США) использована в качестве матричного полимера. Этот термопластичный полимер имеет плотность 1240 кг/м<sup>3</sup>, температуру стеклования – 333–338 К и температуру плавления – 433–443 К. Его механические характеристики были следующими: модуль упругости – 3,11 ГПа, прочность при растяжении – 44,5 МПа и ударную вязкость – 16,1 кДж/м<sup>2</sup> [2].

В качестве наполнителей использованы два типа природных волокон на основе льна и вискозы. Первый тип представлен волокном марки Holstein HO-0401b, имеющим прочность 87,4 МПа и модуль упругости 14,6 ГПа. Средний диаметр пучка волокон составлял 31 мкм. Вискозное волокно марки Cordenka 700, поставленное фирмой Cordenka, Обернбург (ФРГ), использовано в качестве второго наполнителя. Его модуль упругости равен 20 ГПа, прочность – 83,3 МПа. Исследованы образцы с содержанием указанных волокон 10, 20 и 30 масс. % [2].

Смешивание компонентов выполнено методом инъекционного литья на приборе марки UNILOG 4000 фирмы Battenfeld (ФРГ) при температуре в зоне инъекции 453 К и давлении 10 МПа [2].

Все механические испытания выполнены при температуре 296 К и влажности 50 % окружающей среды. Испытания на растяжение проводили на приборе Zwick/Roell, Ульм (ФРГ) при скорости ползуна 10 мм/мин на образцах в форме двухсторонней лопатки с поперечными размерами 4×10 мм и базовой длиной 80 мм. Ударные испытания по методу Шарпи на образцах без надреза с размерами 4×10×80 мм (расстояние между опорами прибора 60 мм) были выполнены согласно стандарту DIN EN ISO 179. Использован маятниковый прибор для ударных испытаний Thwing-Albert FRANK, Вальдбюттельбрунн (ФРГ) [2].

### **Результаты и обсуждение**

Авторы [2] получили сильно различающиеся результаты для биокомпозитов ПЛК/льна и ПЛК/вискозы: если для первых величина  $A_p$  варьируется в диапазоне 9,97–11,13 кДж/м<sup>2</sup>, то для вторых – в интервале 43,44–72,24 кДж/м<sup>2</sup>. Между этими интервалами  $A_p$  наблюдаются два качественных различия. Во-первых, для композитов ПЛК/льна величина  $A_p$  меньше соответствующего показателя для матричного ПЛК, тогда как для композитов ПЛК/вискозы – существенно (примерно в 2,5–4,5 раз) больше. Во-вторых, значения  $A_p$  порядка 10 кДж/м<sup>2</sup> типичны для хрупких полимеров (например, полистирола), а порядка 60 кДж/м<sup>2</sup> – для вязких полимеров (например, поликарбоната) [4]. Это позволяет предположить, что композиты ПЛК/льна в ударных испытаниях подвергаются хрупкому разрушению, а ПЛК/вискозы – вязкому.

Далее авторы [2] выделили три механизма поглощения механической энергии в ударных испытаниях рассматриваемых композитов – разрыв связей на межфазной границе наполнитель-полимерная матрица, выдергивание волокон из матрицы и их разрушение. В этом случае предполагается, что энергия деформации, которая расходуется на разрыв связей и разрушение волокна, пропорциональна длине разрыва. Поэтому был сделан вывод, что слабая адгезия между волокном и полимерной матрицей при-

водит к повышенному поглощению энергии удара [5]. Этот постулат вызывает определенные сомнения, поскольку чем слабее межфазная адгезия, тем меньше энергии требуется на разрушение контакта наполнитель-полимерная матрица и тем меньше должна быть величина  $A_p$ . Кроме того, в работах [2, 5] не учитывается энергия, затраченная на деформацию и разрушение полимерной матрицы, хотя ее доля в общей энергии разрушения и, следовательно, в ударной вязкости достаточно велика [6].

Выполним оценку изменения ударной вязкости  $A_p$  рассматриваемых биокomпозитов в рамках фрактального анализа. Величину фрактальной размерности их структуры  $d_f$  можно определить с помощью следующего уравнения [6]:

$$\sigma_p^k = 84(d_f - 2), \quad (1)$$

где  $\sigma_p^k$  – напряжение разрушения композита, задаваемое в МПа.

Теоретический анализ в рамках фрактальной концепции пластичности [7] продемонстрировал, что значение коэффициента Пуассона в точке текучести  $\nu_T$  можно оценить так:

$$\nu_T = \nu\chi + 0,5(1 - \chi), \quad (2)$$

где  $\nu$  – величина коэффициента Пуассона в области упругих деформаций,  $\chi$  – относительная доля упруго деформированного полимерного материала.

Величина  $\nu_T$  принята равной 0,45 [6], а значения  $\nu$  определены с помощью уравнения [8]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (3)$$

где  $d$  – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае  $d=3$ ).

На рис. 1 показана зависимость ударной вязкости  $A_p$  от относительной доли упруго деформированного материала для рассматриваемых биокomпозитов, которая оказалась линейной и может быть аппроксимирована следующим уравнением:

$$A_p = 225(\chi - 0,2), \text{ кДж/м}^2. \quad (4)$$

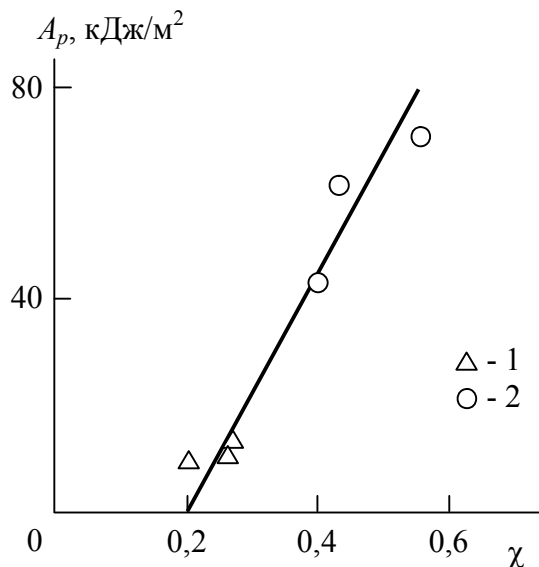


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости  $A_p$  от относительной доли упруго деформированного материала  $\chi$  для биокomпозитов ПЛК/льна (1) и ПЛК/вискозы (2)

Из уравнения (2) следует, что при  $\nu=\nu_T$  величина  $\chi=1,0$ , а уравнение (4) показывает, что максимальная величина ударной вязкости  $A_p^{\max}$  для рассматриваемых биокomпозитов составляет 180 кДж/м². Отметим также, что нулевая величина  $A_p$  достигается при  $\chi=0,20$ , что согласно уравнению 2 соответствует  $\nu=0,25$  и согласно уравнению 3 –  $d_f=2,5$ . Указанная величина  $d_f$  соответствует идеально хрупкому

разрушению материала, когда образец такого материала разрушается практически без поглощения механической энергии [8].

Определить долю механической энергии  $\eta_d$ , поглощаемой при разрушении, можно согласно следующему уравнению [9]:

$$\eta_d = 1 - \Lambda_i^{-\beta_p}, \quad (5)$$

где  $\Lambda_i$  – коэффициент автомодельности структуры полимерного композита,  $\beta_p$  – дробная часть фрактальной размерности поверхности разрушения  $d_p$ .

Как отмечалось выше, композиты ПЛК/лен разрушаются квазихрупко, а ПЛК/вискозы – квазивязко. Поэтому величина  $d_p^{xp}$  для первых определяется согласно уравнению [6]

$$d_p^{xp} = \frac{10(1+\nu)}{7-3\nu}, \quad (6)$$

а для вторых – согласно формуле [6]:

$$d_p^{вяз} = \frac{2(1+4\nu)}{1+2\nu}. \quad (7)$$

Как показано в работе [6], коэффициент автомодельности структуры композита  $\Lambda_i$  равен размерности областей локализации избыточной энергии  $D_f$ , связанной с размерностью структуры  $d_f$  следующим образом:

$$D_f = 1 + \frac{1}{d - d_f}. \quad (8)$$

На рис. 2 приведена зависимость  $\eta_d(\chi)$  для рассматриваемых биокompозитов, которая показала линейный рост доли диссипированной в процессе ударного разрушения механической энергии  $\eta_d$  по мере увеличения относительной доли упруго деформированного материала  $\chi$ , что аналитически можно выразить так:

$$\eta_d = 2,40(\chi - 0,2). \quad (9)$$

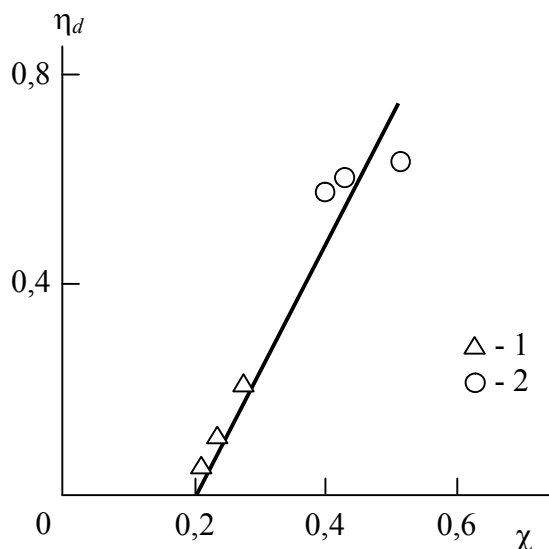


Рис. 2. Соотношение относительных долей поглощаемой при разрушении механической энергии  $\eta_d$  и упруго деформированного материала  $\chi$  для биокompозитов ПЛК/льна (1) и ПЛК/вискозы (2)

Уравнение (9) демонстрирует, что при  $d_f=2,5$  или переходе к идеально хрупкому разрушению  $\eta_d=0$ , что. При максимальной величине  $\eta_d=1,0$  наибольшее значение  $\chi$  ( $\chi^{\max}$ )=0,617 и согласно уравнениям 2 и 3 –  $\nu^{\max}=0,418$  и  $d_f^{\max}=2,836$ . Последнее значение  $d_f^{\max}$  соответствует эффекту сверхпластичности материала, т. е. условию  $\eta_d=1,0$ , когда вся приложенная к образцу механическая энергия поглощается упруго деформированными областями его структуры [8].

Далее вернемся к изложенному выше постулату, предполагающему увеличение поглощения механической энергии при ослаблении межфазной адгезии. Уровень последней можно охарактеризовать безразмерным параметром  $b_\alpha$ , величина которого определяется с помощью следующего соотношения [10]:

$$\frac{E_\kappa}{E_m} = 1 + 11(c b_\alpha \varphi_n)^{1,7}, \quad (10)$$

где  $E_\kappa$  и  $E_m$  – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение  $E_\kappa/E_m$  принято называть степенью усиления композита),  $c$  – коэффициент, показывающий соотношение толщины межфазного слоя и диаметра волокна и равный для рассматриваемых биокompозитов  $\sim 1,20$  [10].

На рис. 3 приведена зависимость  $\eta_d(b_\alpha)$ , которая показала ожидаемое снижение  $\eta_d$  по мере увеличения  $b_\alpha$ , что аналитически можно описать следующим эмпирическим уравнением:

$$\eta_d = 1 - 0,51b_\alpha. \quad (11)$$

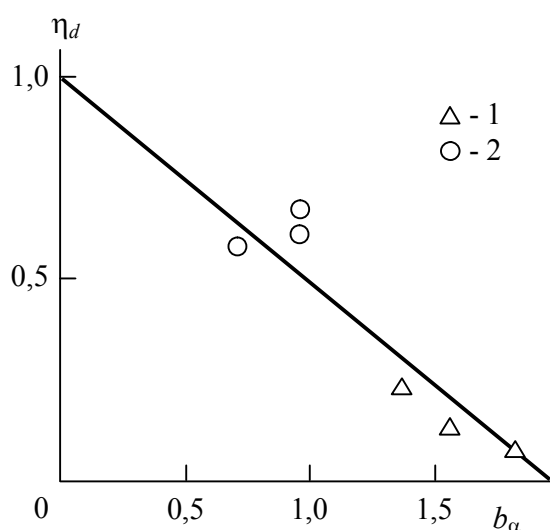


Рис. 3. Зависимость относительной доли поглощаемой при разрушении механической энергии  $\eta_d$  от уровня межфазной адгезии  $b_\alpha$  для биокompозитов ПЛК/льна (1) и ПЛК/вискозы (2)

Таким образом, график рис. 3 и уравнение (11) демонстрируют сдерживающее действие межфазной адгезии на долю механической энергии, поглощаемой образцом в ударных испытаниях, и эта доля равна 1,0 только при условии  $b_\alpha=0$ , т. е. при отсутствии межфазной адгезии. Вероятно, этот эффект обусловлен снижением относительной доли упруго деформированного материала из-за ограничений, налагаемых межфазными взаимодействиями. Из уравнения (11) следует, что условие  $\eta_d=0$  реализуется при  $b_\alpha=1,96$ . Это не означает нулевую величину  $A_p$ , а определяет переход механизма поглощения энергии удара – от упруго к пластически деформированным областям структуры полимерного материала [6].

### Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы продемонстрировали, что основным механизмом, позволяющим существенно повысить ударную вязкость биокompозитов, является переход от хрупкого к вязкому разрушению. Условием такого перехода служит достижение фрактальной размерностью структуры биокompозитов величины  $\sim 2,7$ . При значении указанной размерности  $\leq 2,5$  реализуется идеально хрупкое разрушение без заметного поглощения прилагаемой механической энергии. Межфазные взаимодействия «полимерная матрица-наполнитель» налагают определенные ограничения на долю упруго деформированных областей структуры, долю поглощаемой при разрушении механической энергии и, соответственно, величину ударной вязкости. При полном поглощении указанной механической энергии в биокompозитах реализуется эффект сверхпластичности. Следовательно, поведение биокompозитов в ударных испытаниях контролируется их структурным состоянием, характеризуемым фрактальной размерностью структуры.

### **Библиография**

1. Mohanty A.K., Misra M., Hinrichsen G. Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: an over-view // *Macromolecular Materials and Engineering*. 2000. V. 276/277, N 1. P. 1–24.
2. Bax B., Müssig J. Impact and Tensile Properties of PLA/Cordenka and PLA/Flax Composites // *Composites Science and Technology*. 2008. V. 68, N 7. P. 1601–1607.
3. Le Duigou A., Kervoelen A., Le Grand A., Nardin M., Baley C. Interfacial properties of flax fibre-epoxy resin systems: existence of a complex interphase // *Composite Science and Technology*. 2014. V. 100. P. 152–157
4. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. Л.: Химия, 1983. 288 с.
5. Thomason J.L., Vlue M.A. Influence of fibre length and concentration on the properties of glass fibre-reinforced polypropylene: 4. Impact properties // *Composite. Part A*. 1997. V. 28, N 3. P. 277–288.
6. Козлов Г.В. Фрактальная механика полимеров. М.: «Спутник +», 2016. 351 с.
7. Баланкин А.С., Бугримов А.Л., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Сандитов Д.С. Фрактальная структура и физико-механические свойства аморфных стеклообразных полимеров // *Доклады АН*. Т. 326, № 3. С. 463–466.
8. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства обороны СССР, 1991. 404 с.
9. Баланкин А.С., Иванова В.С., Бреусов В.П. Коллективные эффекты в кинетике разрушения металлов и спонтанное изменение фрактальной размерности диссипативной структуры при вязкохрупком переходе // *Доклады АН*. 1992. Т. 322, № 6. С. 1080–1085.
10. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

АРСЕНИД-СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА, СФОРМИРОВАННЫЕ ОКИСЛЕНИЕМ  $\text{SiH}_4$  И  $\text{AsH}_3$ ,  
ДЛЯ ДИФфуЗИИ МЫШЬЯКА В  $\text{Si}$  И  $\text{SiO}_2$

<sup>1</sup>Мустафаев Г.А., <sup>2</sup>Мустафаев А.Г., <sup>1</sup>Здравомыслов Д.М.\*

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

<sup>2</sup>Дагестанский государственный университет народного хозяйства

\*zoone@mail.ru

**Аннотация.** В работе исследованы арсенид-силикатные стекла, сформированные окислением  $\text{SiH}_4$  и  $\text{AsH}_3$ . Показано, что скорость осаждения резко уменьшается при концентрации  $\text{AsH}_3$  в смеси реагентов более 10 мол.%. Исследована диффузия мышьяка через барьерный окисел и без барьерного окисла с применением кислорода  $\text{O}_2$  и аргона  $\text{Ar}$  в качестве диффузионной среды. Показано, что применение кислорода  $\text{O}_2$  вместо аргона  $\text{Ar}$  в качестве диффузионной среды меняет природу дефектов, приводит к увеличению глубин переходов и поверхностной концентрации мышьяка  $\text{As}$  в диффузионных слоях. Обнаружена связь между концентрацией  $\text{As}_2\text{O}_3$  в стеклах и тенденцией к образованию дефектов в стекле при термообработке.

**Ключевые слова:** легированные стекла, диффузионная среда, термообработка, барьерный слой, окисел, поверхностная концентрация, диффузия, глубина перехода

ARSENIDE-SILICATE GLASSES FORMED BY OXIDATION OF  $\text{SiH}_4$  AND  $\text{AsH}_3$   
FOR THE DIFFUSION OF ARSENIC INTO  $\text{Si}$  AND  $\text{SiO}_2$

<sup>1</sup>Mustafaev G.A., <sup>2</sup>Mustafaev A.G., <sup>1</sup>Zdravomyslov D.M.

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

<sup>2</sup>Dagestan State University of National Economy

**Abstract.** Arsenide-silicate glasses formed by oxidation of  $\text{SiH}_4$  and  $\text{AsH}_3$  are studied in this work. It is shown that the deposition rate decreases sharply when the concentration of  $\text{AsH}_3$  in a mixture of reagents is more than 10 mol.%. The diffusion of arsenic through barrier oxide and barrier-free oxide, using oxygen  $\text{O}_2$  and argon  $\text{Ar}$  as a diffusion medium, is investigated. It is shown that the use of oxygen  $\text{O}_2$  instead of argon  $\text{Ar}$  as a diffusion medium changes the nature of defects, leads to an increase in the depths of transitions and the surface concentration of arsenic  $\text{As}$  in diffusion layers. A connection was found between the concentration of  $\text{As}_2\text{O}_3$  in glasses and the tendency to form defects in glass during heat treatment.

**Keywords:** alloyed glasses, diffusion medium, heat treatment, barrier layer, oxide, surface concentration, diffusion, transition depth

**Введение**

В производстве полупроводниковых приборов в качестве диффузионных источников применяют легированные стекла, формируемые разложением  $\text{SiH}_4$ , или  $\text{PH}_3$  в присутствии кислорода  $\text{O}_2$  над нагретыми  $\text{Si}$ -подложками [1–6]. Фосфоро-силикатные стекла и арсенид-силикатные стекла не образуют непрерывный ряд твердых растворов (подобно боросиликатным стеклам) [7–10]. Отсюда возникает повышенная тенденция к разделению фаз и кристаллизации. Такие стекла легко растрескиваются и отслаиваются от  $\text{Si}$ -подложки вследствие значительной разницы коэффициентов термического расширения. Перечисленные затруднения и приводят исследователей к применению тройных систем. Известны также исследования арсенид-силикатных стекол (АСС), полученные с применением  $\text{AsCl}_3$  и  $\text{SiH}_4$  или  $\text{AsCl}_3$  и органосиланов [6]. В настоящей работе описаны АСС, сформированные окислением  $\text{SiH}_4$  и  $\text{AsH}_3$ .

### Результаты и обсуждение

Стекла были сформированы на кремниевых подложках р-типа проводимости ( $10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) с ориентацией (100) при температуре  $500^\circ\text{C}$ . В реактор подавали 1 %  $\text{SiH}_4$  в  $\text{Ar}$  ( $380 \text{ см}^3/\text{мин}$ ), 1 %  $\text{AsH}_3$  в  $\text{Ar}$  ( $2\text{--}70 \text{ см}^3/\text{мин}$ ),  $\text{O}_2$  ( $80 \text{ см}^3/\text{мин}$ ); полный расход  $\text{Ar}$  составлял  $3200 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Толщина стекол составляла  $0,8 \pm 0,02 \text{ мкм}$ .

Результаты исследования представлены на *рис. 1* и *2*. На *рис. 1* представлена зависимость скорости осаждения АСС от концентрации  $\text{AsH}_3$  в реагентах и концентрации  $\text{As}_2\text{O}_3$  в стекле. Уменьшение скорости осаждения при высоких концентрациях  $\text{AsH}_3$ , вероятно, вызвано прерыванием пиролиза.

На *рис. 2* показана кривая максимальной концентрации  $\text{AsH}_3$  в реагентах, при которой возможен пиролиз при заданной температуре.

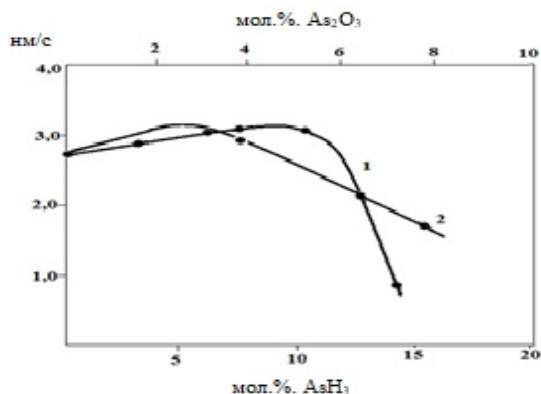


Рис. 1. Зависимость скорости осаждения АСС от концентрации  $\text{AsH}_3$ (1) в реагентах и концентрации  $\text{As}_2\text{O}_3$  (2) в стекле

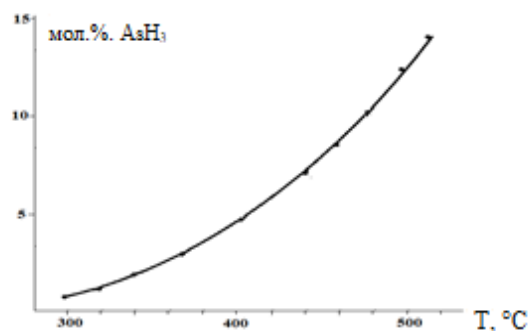


Рис. 2. Кривая максимальной концентрации  $\text{AsH}_3$  в реагентах, при которой возможен пиролиз при заданной температуре, область осаждения стекла – ниже кривой, а область нулевого осаждения – выше кривой

Для определения концентрации  $\text{As}_2\text{O}_3$  в стекле, в зависимости от концентрации  $\text{AsH}_3$ , использовалась методика измерений ИК-спектров поглощения. На *рис. 3* приведена зависимость скорости травления АСС от концентрации  $\text{As}_2\text{O}_3$ : стекла предварительно уплотняли термообработкой (5 ч при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в атмосфере аргона  $\text{Ar}$ ).

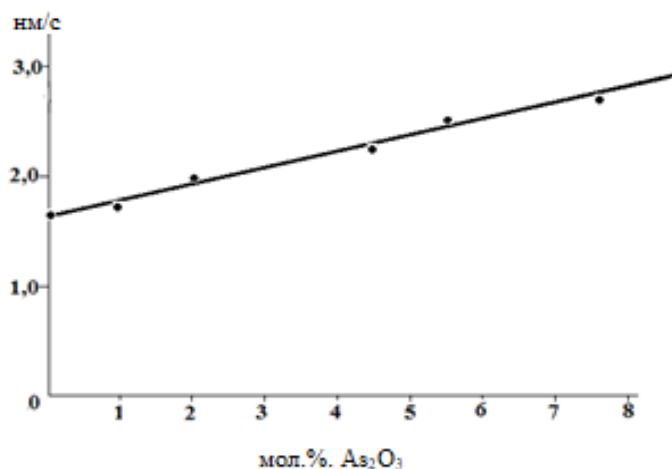


Рис. 3. Зависимость скорости травления АСС от концентрации  $\text{As}_2\text{O}_3$

Повреждение АСС с высокой концентрацией  $\text{As}_2\text{O}_3$  наблюдается в результате термообработки при температуре  $1100^\circ\text{C}$  и 7 мол. %  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Пленки АСС, полученные другим способом (разложением  $\text{AsCl}_3$ ), начинают отслаиваться от подложки при концентрации  $\text{As}_2\text{O}_3$  около 1 мол. %. Отслоение наблюдается в виде радужных кругов.

Применение кислорода  $O_2$  вместо аргона Ag в качестве диффузионной среды меняет природу дефектов, появляются кластеры диаметром порядка 40 мкм в 5 раз больше, чем при использовании аргона Ag. Дефекты в стекле приводят к образованию дефектов на кремниевой подложке. Пороговые значения для этого явления при использовании кислорода  $O_2$  – температура 1100 °C и 3 мол. %  $As_2O_3$ .

Диффузию мышьяка из таких стекол в Si и с дополнительной защитой  $SiO_2$  проводили при температуре 1100 °C в присутствии аргона Ag или кислорода  $O_2$ . Это исследование подразделяется на две группы: 1 – диффузия без барьерного окисла и 2 – диффузия через барьерный окисел. Поскольку мышьяк имеет малую скорость диффузии в Si, глубины переходов составляли около 1 мкм. Диффузия через термический  $SiO_2$  и в незащищенный Si исследовалась на одной подложке: с половины ее поверхности удаляли термический окисел и затем покрывали всю поверхность легированным стеклом. После диффузии также контролировали наличие дефектов в стекле.

В стекле для диффузии в незащищенный Si в присутствии Ag результаты указывают на относительное постоянство коэффициента диффузии в рассматриваемом диапазоне поверхностных концентраций  $N_{ss}=1,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

После диффузии и снятия стекла в HF поверхность Si оказывалась гидрофобной при концентрации  $As_2O_3$  в стекле ниже 1 мол. % и гидрофильной при более высоких концентрациях. Последнее (гидрофильность) позволяет предполагать наличие некоторого поверхностного слоя нерастворимого вещества. Поскольку поверхностная концентрация в рассматриваемом случае значительно ниже предела твердой растворимости  $1,8 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , это мало похоже на наличие вторичной фазы, наблюдаемой, например, для случаев диффузии бора или фосфора [1]. Возможно, вещество этого слоя является свободным мышьяком, и тогда это означает, что при диффузии в присутствии аргона Ag мышьяк поступает на поверхность раздела стекло-кремний значительно быстрее, чем его поглощает кремний. Этот слой не растворяется в растворе HF, но успешно снимается при УЗ-очистке. Известно [6], кроме того, об образовании «слоя некоторой фазы мышьяка» при использовании стекол, сформированных с применением тетраоксисилана и  $AsCl_3$ .

На рис. 4а, б представлены зависимости поверхностного сопротивления  $R_s$  и глубины диффузии  $x_j$  от времени  $\sqrt{t}$  для диффузии в присутствии аргона Ag.

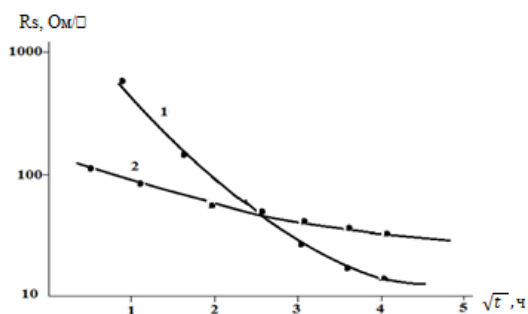


Рис. 4а. Зависимость поверхностного сопротивления  $R_s$  от времени  $\sqrt{t}$  для диффузии в присутствии аргона Ag; 1 – толщина барьерного слоя 110 нм, 2 – без барьерного слоя

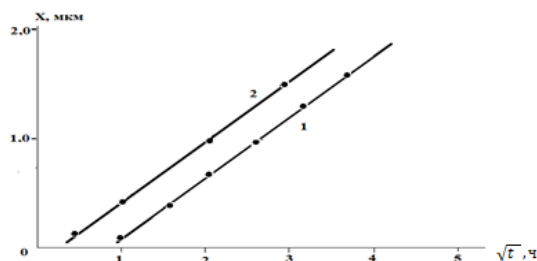


Рис. 4б. Зависимость глубины диффузии  $x_j$  от времени  $\sqrt{t}$  для диффузии в присутствии аргона Ag; 1 – толщина барьерного слоя 110 нм, 2 – без барьерного слоя, при концентрации  $As_2O_3$  в стекле 5,8 мол. % и температуре 1100 °C

Диффузия в присутствии кислорода  $O_2$  имеет иные особенности. На рис. 5а, б представлены зависимости поверхностного сопротивления  $R_s$ , глубины диффузии  $x_j$ , поверхностных концентраций  $N_{ss}$  и коэффициента диффузии  $D$  от концентрации  $As_2O_3$  для случая диффузии в течение 5 ч при температуре 1100 °C. Видно постепенное возрастание  $x_j$ . Наблюдается также возрастание коэффициента диффузии от  $1,0 \cdot 10^{-14}$  до  $4,5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$  в диапазоне поверхностных концентраций  $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ .

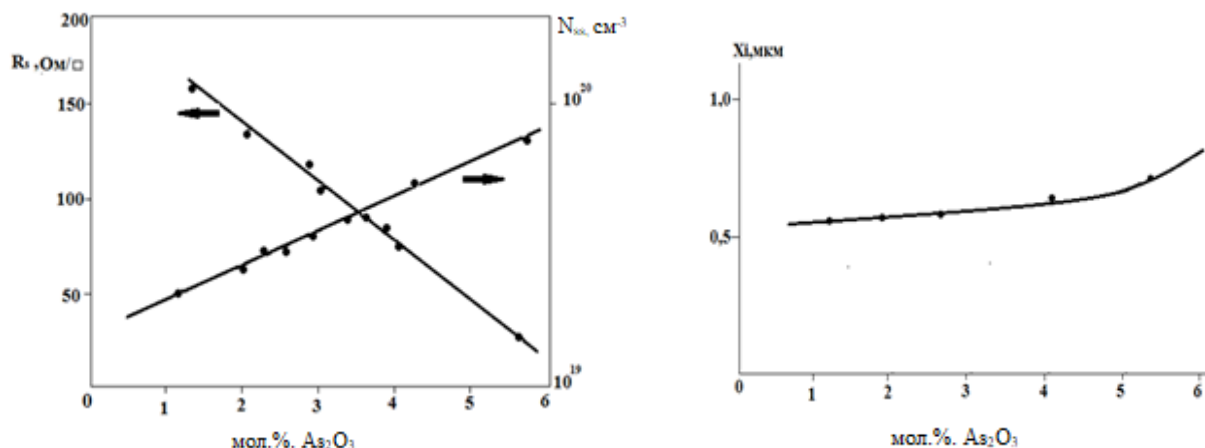


Рис. 5а. Зависимости  $R_s$ ,  $N_{ss}$  и  $x_j$  от концентрации  $As_2O_3$  для случая диффузии в течение 5 ч при температуре 1100 °С в аргоне, толщина барьерного слоя 120 нм

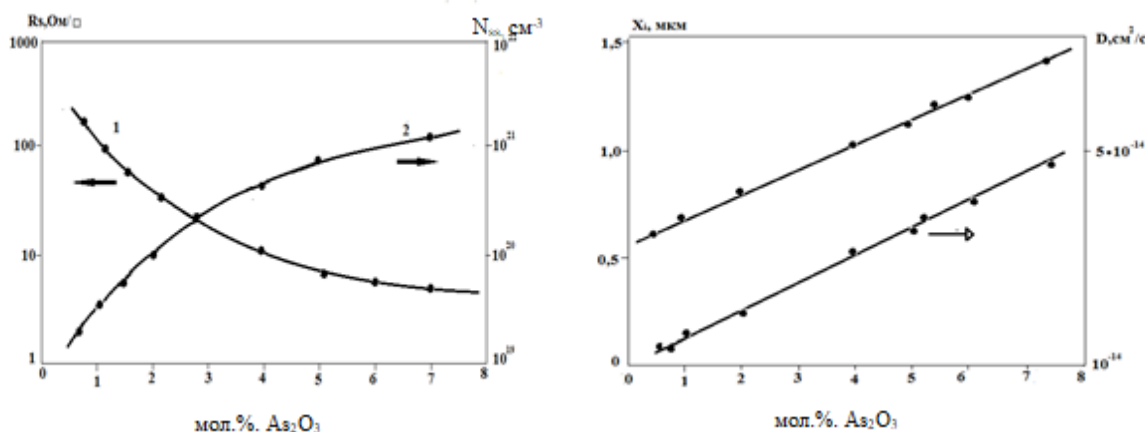


Рис. 5б. Зависимости  $R_s$ ,  $N_{ss}$ ,  $x_j$  и  $D$  от концентрации  $As_2O_3$  для случая диффузии в течение 5 ч при температуре 1100 °С в кислороде, толщина барьерного слоя 120 нм

Аналогичным образом была исследована диффузия мышьяка через барьерный слой  $SiO_2$ . На рис. 6 представлены зависимости  $R_s$ ,  $N_{ss}$  и  $x_j$  от толщины барьерного слоя  $SiO_2$  при концентрации 5,8 мол. %  $As_2O_3$  в стекле, диффузию проводили в течение 5 ч при температуре 1100 °С в присутствии аргона Ag.

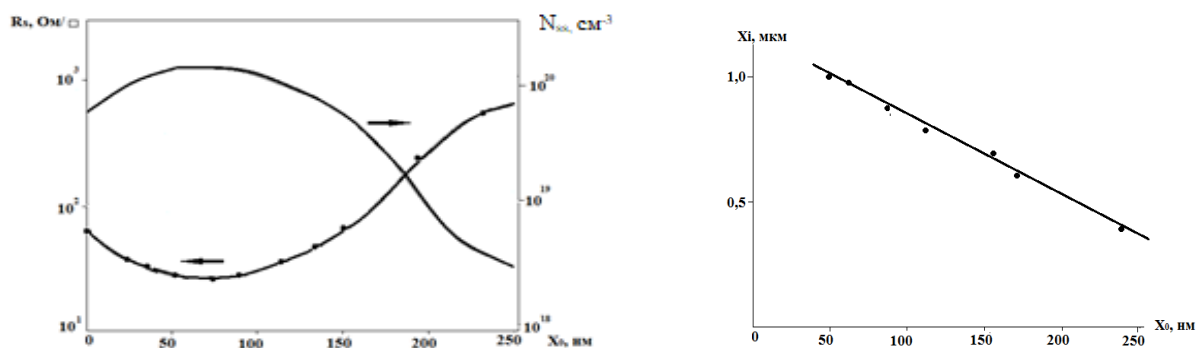


Рис. 6. Зависимости  $R_s$ ,  $N_{ss}$  и  $x_j$  от толщины барьерного слоя  $SiO_2$

Уменьшение  $x_j$  означает, что мышьяк сравнительно быстро диффундирует через  $SiO_2$  в описанных условиях. Время прохождения мышьяка через барьерный слой толщиной 120 нм при температуре 1100 °С составляет лишь 15 мин. Здесь вновь обнаруживаются гидрофобность и гидрофильность поверхности Si после диффузии и снятия стекла. Для предотвращения образования дефектов на Si во время диффузии рекомендуется применять барьерные окисные слои.

Снимались также зависимости  $R_s$  и  $N_{ss}$  от толщины барьерного окисного слоя для случая диффузии при температуре 1100 °С в присутствии кислорода  $O_2$ ; коэффициент диффузии здесь составляет  $1,5 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>/с – меньше, чем для случая диффузии в присутствии аргона Ag. По-видимому, при диффузии в присутствии аргона Ag возможна обратная диффузия свободного мышьяка, тогда как при диффузии в присутствии кислорода  $O_2$  должна происходить обратная диффузия  $As_2O_3$ .

Несмотря на толщину слоя АСС порядка 0,8 мкм, за время диффузии (5 ч) в присутствии кислорода  $O_2$  на поверхности Si наращивался слой стекла толщиной до 0,1 мкм; с этим, вероятно, связано уменьшение  $x_j$ . Тем не менее, поскольку уменьшение  $x_j$  примерно одно и то же для всех образцов (что вызвано одинаковыми условиями диффузии), наклон зависимости  $x_j$  от толщины барьерного слоя  $x_0$  не меняет своей величины, и этим эффектом можно пренебречь при расчете коэффициента диффузии мышьяка в  $SiO_2$  в присутствии кислорода  $O_2$ .

### **Выводы**

Проведенное исследование АСС, осажденных при 500 °С из смесей  $SiH_4$  и  $AsH_3$  с Ag, показало, что скорость осаждения резко уменьшается при концентрации  $AsH_3$  в смеси реагентов более 10 мол. %, снижая содержание  $As_2O_3$  в стеклах. С изменением температуры осаждения происходит монотонное изменение максимально допустимой концентрации  $AsH_3$ , которая уменьшается до 1 мол. % при температуре 300 °С. Скорость травления АСС, подвергнутых уплотнению, в растворе HF увеличивается с ростом концентрации мышьяка в стекле, доходя до 2,7 нм/с при 7 мол. %  $AsO_2$ . Диффузия мышьяка в Si из стекол с различной концентрацией  $As_2O_3$  в присутствии аргона Ag дает аномальные результаты по поверхностному сопротивлению диффузионных слоев, чего не наблюдается при замене аргона Ag на кислород  $O_2$ . Обнаружена связь между концентрацией  $As_2O_3$  в стеклах и тенденцией к образованию дефектов в стекле при термообработке. Применение кислорода  $O_2$  вместо аргона Ag приводит к увеличению глубин переходов и поверхностной концентрации As в диффузионных слоях.

### **Библиография**

1. Зи С. Технология СБИС. М.: Мир, 1986. 454 с.
2. Курносов А.И., Юдин В.В. Технология производства полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. М.: Высшая школа, 1986. 315 с.
3. Риссел Х., Руге И. Ионная имплантация: пер с нем. / под ред. М.И. Гусева. М.: Наука, 1983. 342 с.
4. Зебрев Г.И. Физические основы кремниевой наноэлектроники: учеб. пособие для вузов. М.: Лаборатория знаний, 2020. 243 с.
5. Старосельский В.И. Физика полупроводниковых приборов микроэлектроники: учебник. М.: Юрайт, 2019. 463 с.
6. Орлов А.М., Костишко Б.М., Скворцов А.А. Физические основы технологии полупроводниковых приборов и интегральных микросхем: учеб. пособие. Ульяновск: УлГУ, 2014. 423 с.
7. Таганцев Д.К. Стеклообразные материалы: учебное пособие. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. 204 с.
8. Кручинин Д.Ю., Фарафонтова Е.П. Физическая химия стеклообразного состояния: учебное пособие. М-во науки и высшего образования РФ. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. 108 с.
9. Немиллов С.В. Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла. Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009. 113 с.
10. Сугано Т., Икомо Т., Такзиси Е. Введение в микроэлектронику М.: Мир, 1989. 315 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРУШЕНИЯ ПОЛИИМИДНОГО КОМПОЗИТА ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

<sup>1</sup>Куготова А.М.<sup>\*</sup>, <sup>1</sup>Агноков А.Т., <sup>2</sup>Гайтукиева З.Х., <sup>1</sup>Кунижев Б.И.

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

<sup>2</sup>Ингушский государственный университет

\*kam-02@mail.ru

**Аннотация.** Проведено исследование процесса разрушения полиимидного композита с различной пористостью при динамическом нагружении. Получены графические зависимости давления в полиимиде с различной степенью пористости от массовой скорости; рассчитаны ударные адиабаты этих же образцов полиимида в координатах  $D$ - $u$ . Установлено, что в полиимидном композите в экстремальных условиях протекают необратимые физико-химические превращения вещества на фронте ударной волны.

**Ключевые слова:** полиимидный композит, динамическое давление, функция Грюнайзена, ударная адиабата

## INVESTIGATION OF THE PROCESS OF DESTRUCTION OF A POLYAMIDE COMPOSITE UNDER DYNAMIC LOADING

<sup>1</sup>Kugotova A.M., <sup>1</sup>Agnokov A.T., <sup>2</sup>Gaitukieva Z.Kh., <sup>1</sup>Kunizhev B.I.

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

<sup>2</sup>Ingush State University

**Abstract.** The process of destruction of a polyamide composite with different porosities under dynamic loading has been studied. Graphical dependences of pressure in polyimide with varying degrees of porosity on mass velocity are obtained; impact adiabat of the same polyimide samples in  $D$ - $u$  coordinates are calculated. It has been established that irreversible physico-chemical transformations of matter at the shock wave front occur in the polymer composite under extreme conditions.

**Keywords:** polyamide composite, dynamic pressure, Gruneisen function, impact adiabatic

Изучение различных термодинамических параметров веществ при динамическом сжатии сплошных образцов позволяет определить свойства материала вблизи ударной адиабаты. Использование в этих экспериментах образцов с различной пористостью расширяют область диаграмм состояния для исследований [1–5].

Построение диаграмм состояния полимеров при высоких давлениях и температурах необходимо для решения практических задач физики и техники высоких плотностей энергии. Однако количество работ, посвященных этой проблеме, крайне мало, хотя полимерные композиты обладают уникальными свойствами и представляют собой перспективные материалы, которые найдут широкое применение в полимерных конструкциях, несущих высокие тепловые и силовые нагрузки [1–5]. Вышеизложенное стимулировало проведение теоретических и экспериментальных исследований процессов разрушения полимерных композитов при динамическом нагружении, и на их основе построить ударные адиабаты сплошных и пористых образцов полиимидного композита.

В данной работе в качестве объекта исследования использован полиимидный композит, который широко используется при производстве аэрокосмической техники. Известно, что полиимид является представителем сложных высокомолекулярных веществ, его химическая формула достаточно сложна и вызывает большие трудности при расчете термодинамических свойств методами квантовой статистики. В связи с этим для построения диаграмм состояний и ударных адиабат полиимидного композита в экстремальных условиях использованы уравнения состояния полиимида, полученные в рамках полумпирической модели, в которых вид функциональных зависимостей термодинамического потенциала устанавливается с привлечением современных теоретических представлений. Процессы разрушения сплошных и пористых образцов полиимидного композита исследовались на электродинамическом ускорителе при различных скоростях воздействия ударника из полиэтилена [2]. Впоследствии эти экспериментальные результаты использовались для расчета численных коэффициентов в уравнениях состояний.

Описание состояния сплошных и пористых образцов из полиимидного композита проводилось с использованием термодинамически равновесной модели, где учитывается наличие газа в парах, являющегося одним из компонентов среды. При описании конденсированных фаз используется уравнение состояния Ми-Грюнайзена с учетом зависимости функции Грюнайзена от температуры. Описываемая модель позволяет в предположении одинакового давления для всех фаз рассчитать состояние композита из полиимидного композита с различной пористостью при динамическом нагружении для давлений не выше 5 ГПа. Также проведено сравнение результатов расчетов с известными экспериментальными результатами разных авторов.

Проведенные исследования состояния пористых композитных материалов при динамическом нагружении представляют интерес для многих задач современной науки, что вызывает появление в последнее время новых моделей для описания поведения смесей веществ, например [1, 2].

Несмотря на большое число подходов к выбору уравнения состояния (УС) твердого тела при динамических нагрузках [3–10], проблема расчета УС в ее точной математической постановке практически неразрешима, так как исходные уравнения (из статистической термодинамики) чрезвычайно сложны.

С учетом вышеизложенного выписываются уравнения, определяющие состояние конденсированного компонента

$$P(\rho, T) = P_x(\rho) + P_T(\rho, T) \text{ и } E(\rho, T) = E_x(\rho) + E_T(T), P_T(\rho, T) = \Gamma \rho E_T(T),$$

в предположении

$$E_T(T) = c_v(T - T_0).$$

В этих уравнениях  $P_x, E_x, P_T, E_T$  – соответственно потенциальные и тепловые составляющие давления и удельной энергии;  $c_v$  – удельная теплоемкость;  $T_0$  – начальная температура;  $\Gamma$  – коэффициент Грюнайзена.

В работе холодная составляющая давления  $P_x$  предложена в виде уравнения Тэта. Тогда термические и калорические формы УС для конденсированного компонента с текущей и начальной плотностями  $\rho, \rho_0$  имеют вид

$$P(\rho, T) = A \left( \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^n - 1 \right) + \Gamma c_v (T - T_0) \rho, \quad (1)$$

$$E(\rho, T) = \frac{A}{\rho_0} \left( \frac{1}{n-1} \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^{n-1} + \frac{\rho_0}{\rho} - \frac{n}{n-1} \right) + c_v (T - T_0).$$

Выбор этих уравнений обусловлен их простотой [11], поскольку для каждого вещества, помимо функции Грюнайзена, используются величины предельного сжатия  $h = 1 + 2/\Gamma$ , содержащее две подгоночные константы  $A$  и  $n$ , которые при наличии данных можно связать с помощью скорости звука в нормальных условиях  $c_0$ :  $A = \rho_0 c_0^2 / n$ . Для газа берется УС идеального газа,

$$P = (\gamma - 1) \rho_g c_g (T - T_0),$$

где  $\rho_g$  – плотность газа, а постоянные  $\gamma = 1,41$  – показатель адиабаты и  $c_g = 718 \text{ Дж/кг} \cdot \text{К}$  – теплоемкость газа соответствуют воздуху аналогично [2]. Затем выписываются условия динамической

совместности на фронте волны: условия сохранения потока массы для каждого компонента композита и сохранения потоков импульса и энергии для вещества в целом [10]. Использование полученных уравнений в совокупности с УС каждого компонента достаточно для нахождения зависимостей типа  $P(U)$  или  $D(U)$  ( $P$ ,  $U$ ,  $D$  – давление, массовая и волновая скорости соответственно), которые можно трактовать как ударную адиабату (УА) пористого полиимидного композита.

С учетом того, что по первоначально покоящейся среде распространяется ударная волна со скоростью  $D$ , запишем уравнения динамической совместности на фронте ударной волны для композита с двумя конденсированными компонентами:

$$\rho_{10}\mu_{10}D = \rho_{11}\mu_{11}(D-U), \quad (2)$$

$$\rho_{20}\mu_{20}D = \rho_{21}\mu_{21}(D-U), \quad (3)$$

$$\rho_{g0}(1-\mu_{10}-\mu_{20})D = \rho_{g1}(1-\mu_{11}-\mu_{21})(D-U), \quad (4)$$

$$P_0 + \rho_{10}\mu_{10}D^2 + \rho_{20}\mu_{20}D^2 + \rho_{g0}(1-\mu_{10}-\mu_{20})D^2 = P + \rho_{11}\mu_{11}(D-U)^2 + \rho_{21}\mu_{21}(D-U)^2 + \rho_{g1}(1-\mu_{11}-\mu_{21})(D-U)^2, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} P_0D + \frac{1}{2}\rho_{10}\mu_{10}D^3 + \frac{1}{2}\rho_{20}\mu_{20}D^3 + \frac{1}{2}\rho_{g0}(1-\mu_{10}-\mu_{20})D^3 = P(D-U) + \\ + \frac{1}{2}\rho_{11}\mu_{11}(D-U)^3 + \frac{1}{2}\rho_{21}\mu_{21}(D-U)^3 + \\ + \frac{1}{2}\rho_{g1}(1-\mu_{11}-\mu_{21})(D-U)^3 + \rho_{11}\varepsilon_1(D-U)\mu_{11} + \\ + \varepsilon_2\rho_{21}\mu_{21}(D-U) + \rho_{g1}(1-\mu_{11}-\mu_{21})(D-U)\varepsilon_g. \end{aligned} \quad (6)$$

В этих уравнениях  $\varepsilon_i$  – удельная внутренняя энергия для каждой из конденсированных фаз;  $\varepsilon_g$  – удельная внутренняя энергия газа;  $\rho_{i0}, \rho_{i1}, \mu_{i0}, \mu_{i1}$  – плотность и объемная доля  $i$ -й фазы вещества перед фронтом ударной волны и за ним ( $i=1, 2, g$ ),  $\rho_{g0} = 1,293 \text{ кг/м}^3$ ;  $C_{vi}$  – удельная теплоемкость для каждой из конденсированных фаз (полагается постоянной);  $A_i, n_i, \Gamma_i$  – коэффициенты в уравнениях состояния каждого из конденсированных компонентов ( $i = 1, 2$ ); начальная внутренняя энергия компонентов равна нулю.

Уравнения (2)–(4) – условия сохранения потока массы для каждой из конденсированных фаз и газа в предположении отсутствия обмена массой между компонентами, (5) – уравнение сохранения потока импульса композита, (6) – уравнение сохранения потока энергии композита. Из (2)–(6) для композита с двумя конденсированными компонентами можно получить следующее выражение (предполагается, что  $P_0 = 0$ ):

$$\begin{aligned} P = \frac{Z_1 + Z_2 \frac{\mu_{20}\sigma_1}{\mu_{10}\sigma_2}}{h_1 + \frac{\mu_{20}\sigma_1}{\mu_{10}\sigma_2}h_2 + \frac{(1-\mu_{10}-\mu_{20})\sigma_1}{\mu_{10}\sigma_g}h_g - \frac{\sigma_1}{\mu_{10}}}, \quad (7) \\ Z_i = A_i \left[ \left( h_i - \frac{n_i + 1}{n_i - 1} \right) \sigma_i^{n_i} + \frac{2n_i\sigma_i}{n_i - 1} - h_i - 1 \right], \\ h_i = \frac{2}{\Gamma_i} + 1, i = 1, h_g = \frac{2}{\gamma - 1} + 1, \end{aligned}$$

где  $\sigma_i = \rho_i / \rho_{i0}$  – степени сжатия соответствующего компонента,  $i = 1, 2, g$ . Добавляя к (7) два соотношения, которые следуют из уравнений состояния трех компонентов композита и выражают равенство температур всех компонентов, имеем в итоге три уравнения для четырех неизвестных  $P, \sigma_1, \sigma_2, \sigma_g$ , позволяющие построить УА смеси. Для вывода уравнений динамической совместности пористого полиимидного композита достаточно положить, что  $\mu_{20} = \mu_{21} = 0$ , тогда пористое вещество будет описываться как смесь с одним конденсированным компонентом. Для расчета поведения сплошного материала полагаем  $\mu_{10} = 1$ , тогда (7) преобразуется к следующему виду:

$$P = \frac{A_1}{h_1 - \sigma_1} \left[ \left( h_1 - \frac{n_1 + 1}{n_1 - 1} \right) \sigma_1^{n_1} + \frac{2n_1 \sigma_1}{n_1 - 1} - h_1 - 1 \right]. \quad (8)$$

В итоге получаем известное уравнение ударной адиабаты [9], которое использовалось в предположении  $\Gamma = const$  и успешно описывало экспериментальные данные при сравнительно невысоких давлениях и температурах.

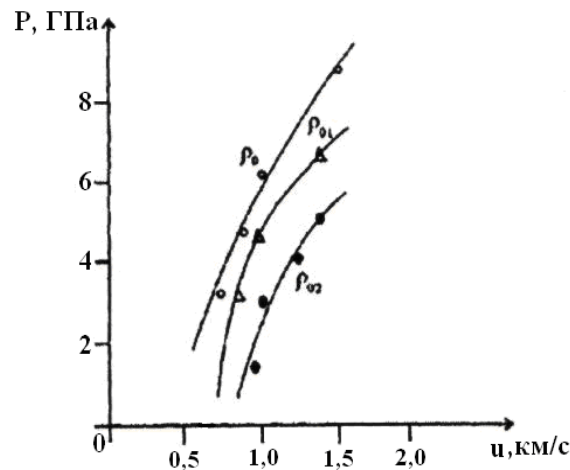
Плотность сплошных образцов исследуемого полиимида  $\rho = 1,41 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, пористых с коэффициентами пористости  $\Pi_1 = 0,52$  и  $\Pi_2 = 0,76$ .

В основе проведенного анализа экспериментальных данных как сплошных, так и пористых композитов предложена эмпирическая зависимость функции Грюнайзена от температуры в следующем виде:

$$\Gamma(T) = \frac{1}{\frac{1}{\Gamma(T_0) - \Gamma_\infty} + C(T - T_0)} + \Gamma_\infty. \quad (9)$$

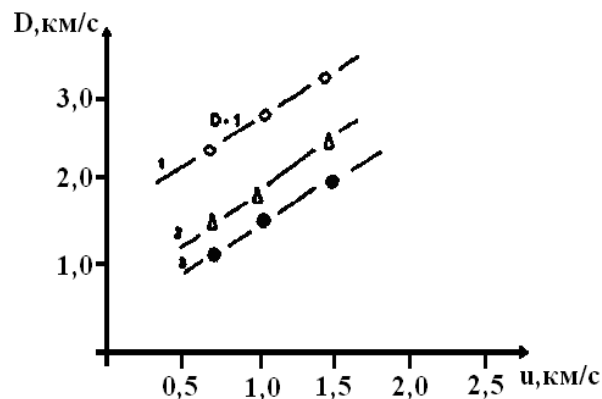
Здесь параметры выбираются из условия соответствия расчетных ударных адиабат известным экспериментальным результатам для каждого материала.

На *рис. 1* представлены зависимости динамического давления  $P$  полиимидного композита с различной степенью пористости от массовой скорости  $u$ , а на *рис. 2* – ударные адиабаты этих же образцов полиимидного композита в координатах  $D-u$  (скорость ударной волны – массовая скорость вещества за фронтом ударной волны).



*Рис. 1.* Зависимости динамического давления  $P$  от скорости ударника  $V_0$  полиимидного композита с различной пористостью: 1 – сплошной; 2 –  $\Pi = 0,52$ ; 3 –  $\Pi = 0,76$ .

Сплошные линии – результаты расчета по уравнению (8), точки – экспериментальные данные



*Рис. 2.* Ударные адиабаты полиимидного композита с различной пористостью: 1 – сплошной; 2 –  $\Pi = 0,52$ ; 3 –  $\Pi = 0,76$

Описание совокупности данных, представленных на рис. 1 и 2 и содержащихся в [9] и компендиуме [11], позволяют сделать вывод о том, что в полиимидном композите в таких экстремальных условиях происходят необратимые физико-химические превращения вещества на фронте ударной волны. Как видно, на ударной адиабате сплошного вещества превращение начинается в области давлений 4,5 ГПа и происходит с существенным изменением плотности и сжимаемости среды. На ударных адиабатах пористых образцов полиимидного композита из-за действия высоких температур эффекты физико-химического превращения постепенно сглаживаются. Приведенные процессы в полиимидном композите в условиях действия экстремальных давлений и температур связываются с химической деструкцией полимера, вызванной распадом С–Н и С–О связей, что приводит к образованию малосжимаемой алмазоподобной фазы высокого давления углерода и соответствующего большого количества молекулярного водорода, а также других низкомолекулярных компонентов [10].

### Библиография

1. Бушман А.В., Фортов В.Е. Модели уравнений состояний веществ // УФН. 1983. Т. 140, № 2. С. 741–760.
2. Кунижев Б.И., Фортов В.Е., Костин В.В., Красюк И.К., Темроков А.И. Исследование ударно-волновых и деструкционных процессов при высокоскоростном ударе и лазерном воздействии на мишень из органического стекла // ТВТ. 1997. Т. 35, № 6. С. 962–967.
3. Хищенко К.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е. Термодинамические свойства пластиков в широком диапазоне плотностей и температур // Доклады Академии наук. 1996. Т. 349, № 3. С. 322–325.
4. Цечоева А.Х., Куготова А.М., Кунижев Б.И., Таова Э.Ю., Унакафов И.М., Ахриев А.С., Мартанова Л.М. Функция Грюнайзена некоторых полимеров и композиций // Глобальный научный потенциал. 2013. Т. 23, № 2. С. 27–31.
5. Кунижев Б.И., Костин В.В., Темроков А.И., Сучков А.С. Динамическое разрушение полиметилметакрилата (ПММА) при ударе // ЖТФ. 1995. Т. 65, № 7. С. 176–179.
6. Ree F.H. Systematics of high-pressure and high-temperature behavior of hydrocarbons // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 974–983.
7. March S.P. LASL shock Hugoniot data. Univ. California Press. Berkeley, 1980. 658 p.
8. Белов С.В. Пористые проницаемые материалы. Металлургия. 1987. 238 с.
9. Куготова А.М. Высокоскоростное нагружение и разрушение полиметилметакрилата: дисс... канд. физ.-мат. наук. Нальчик. 2009. 133 с.
10. Молодец А.М. Температурная зависимость функции Грюнайзена химических элементов // Хим. физика. 1997. Т. 16, № 5. С. 122–127.
11. Гударенко Л.Ф., Гущина О.Н., Жерноклетов М.В., Медведев А.Б., Симаков Г.В. Ударное сжатие и изоэнтропическое расширение пористых образцов вольфрама, никеля и олова // ТВТ. 2000. Т. 38. С. 437–444.

---

---

# ХИМИЯ

---

---

УДК 541.6

## ИССЛЕДОВАНИЕ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭТИЛЕНА ТРУБНЫХ МАРОК

Алтуева А.М.\*, Алтуев М.Х., Гринева Л.Г., Балаева С.М.,  
Бесланеева З.Л., Хутов А.М., Мирзоева Н.М.

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

\*k-a.albina@mail.ru

**Аннотация.** В статье обсуждается новый класс сополимеров этилена- $\alpha$ -олефина, известного как PERT (полиэтилен с повышенной температурной устойчивостью), который демонстрирует улучшенные физико-химические характеристики. К числу таких характеристик можно отнести высокую термостабильность в условиях гидростатических и гидродинамических нагрузок, а также механические и диффузионные свойства. Особенностью PERT является то, что необходимая прочность при высоких температурах достигается без необходимости в сшивке макромолекул, благодаря уникальной кристаллической структуре этих материалов. С учетом его универсальности полиэтилен PERT рекомендуется при производстве труб, предназначенных для горячего водоснабжения и отопительных систем.

**Ключевые слова:** линейный полиэтилен, сомономер, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), сополимер этилена- $\alpha$ -олефина PERT

## STUDY OF COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF POLYETHYLENE PIPE GRADES

Altueva A.M., Altuev M.Kh., Grineva L.G., Balaeva S.M.,  
Beslaneeva Z.L., Khutov A.M., Mirzoeva N.M.

*Kabardino-Balkarian State University*

**Abstract.** This article discusses a new class of ethylene- $\alpha$ -olefin copolymers known as PERT (polyethylene with enhanced temperature stability), which exhibit improved physical and chemical properties. These properties include high thermal stability under hydrostatic and hydrodynamic loads, as well as mechanical and diffusion properties. A special feature of PERT is that the required strength at high temperatures is achieved without the need for cross-linking of macromolecules, due to the unique crystalline structure of these materials. Given its versatility, polyethylene PERT is recommended for the production of pipes intended for hot water supply and heating systems.

**Keywords:** linear polyethylene, co-monomer, high-density polyethylene (HDPE), ethylene- $\alpha$ -olefin copolymer, PERT

Недавние прорывы в каталитической полимеризации и технологиях привели к созданию ряда сополимеров этилен- $\alpha$ -олефина с усовершенствованными свойствами. Новый класс полимеров, полученных из химически модифицированных сомономерных полиэтиленов – PERT, демонстрирует улучшенные физико-химические характеристики, включая прочность на деформацию, теплопроводность и другие техноло-

гические параметры. Значительное улучшение исходных свойств, особенно устойчивости к высоким температурам и термостабильности под воздействием статических, динамических, механических и циклических нагрузок, достигается благодаря оптимальному соотношению длины поперечных ветвей, молекулярной массы и распределения молекулярных масс, что влияет на взаимосвязь «структура – свойства».

Важным отличием этого класса полиэтиленов является то, что новый уровень свойств достигается без структурирования (сшивания) полимера. Прямая модификация свойств полиэтилена путем структурирования (сшивания) в принципе не приводит к долговременному упрочнению материала, а возможность протекания конкурирующих реакций между деструкцией и структурированием усложняет переработку из расплава [3]. Улучшенные свойства PERT, по сути, обусловлены тем, что его можно использовать при гидростатическом давлении до  $10 \text{ кг/см}^2$  и  $110^\circ\text{C}$ , что позволяет универсально применять композиционные материалы на основе PERT при изготовлении труб горячего и холодного водоснабжения и отопления, работающих в условиях гидростатического и гидродинамического давления (в том числе циклического). Эти качества PERT позволяют ему успешно конкурировать на рынке с распространенными в настоящее время полиэтиленовыми аналогами и медными трубами; трубы PERT значительно превосходят медные трубы по прочности и стойкости к трещинам, что обуславливает более длительный срок службы, лучшую коррозионную стойкость и простоту монтажа и эксплуатации. Кроме того, по сравнению с другими аналогами полиэтилена, трубы PERT отличаются стабильностью долгосрочных свойств, в том числе при высоких температурах и в агрессивных коррозионных средах, легкостью переработки из расплавленного состояния и экономической эффективностью.

Большое улучшение взаимосвязи между структурой и свойствами в PERT обусловлено преимущественно статически контролируемой формой морфологии в сомономеров этилена- $\alpha$ -олефина, по сравнению с линейными и сшитыми структурами. Это означает, что новый молекулярный дизайн и способ укладки формирующихся монокристаллитов играют важную роль (рис. 1).

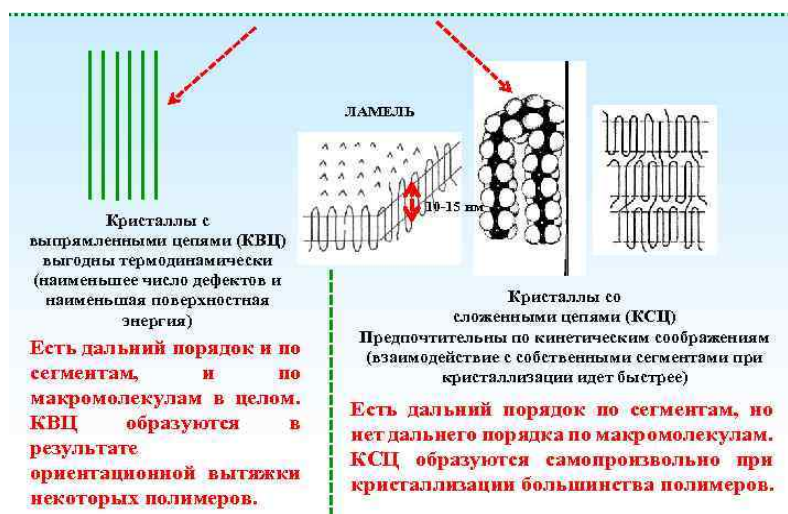


Рис. 1. Кристаллические полимеры и уровни организации гомополиэтиленов

В линейном полиэтилене не наблюдается образование более полных слоистых кристаллических структур (слоистых монокристаллов), в то время как в PERT с использованием октен-1 и гексана в качестве боковой ветви стерические препятствия приводят к образованию неполных центров кристаллической структуры, которые, по-видимому, способствуют увеличению свободного микрообъема и конформационного потенциала. Последний обеспечивает лучшее тепловое квазиравновесие всей структуры в статических и циклических динамических условиях.

Прочность матрицы полиэтилена с разветвлённой структурой (PERT) существенно зависит от архитектуры полимерной цепи. Ключевым фактором, определяющим механические свойства PERT, является увеличение концентрации длинных разветвлений и вклад межфазных областей, образующихся при использовании сомономеров, таких как октен-1 или гексан. Эти сомомеры, в отличие от коротких

метильных групп, вводят в полимерную цепь протяженные боковые ответвления. Длинные разветвления подобно «якорям» связывают между собой отдельные полимерные цепи, образуя более плотную и устойчивую трехмерную сеть. Это приводит к значительному упрочнению матрицы PERT по сравнению с линейным полиэтиленом, который характеризуется менее развитой структурой и, следовательно, более слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Более подробно механизм упрочнения можно объяснить с точки зрения конформационной энтропии и межмолекулярных взаимодействий. В линейном полиэтилене цепи относительно свободно перемещаются, что приводит к высокой конформационной энтропии. При деформации материала эти цепи переориентируются, что способствует пластической деформации и низкой прочности. Наличие длинных разветвлений в структуре PERT ограничивает подвижность полимерных цепей, снижая конформационную энтропию. Это, в свою очередь, приводит к увеличению энергии, необходимой для деформации материала и, как следствие, повышает его прочность и жесткость.

Кроме того, протяженные разветвления создают дополнительные точки контакта между полимерными цепями усиливая, межмолекулярные взаимодействия. Эти взаимодействия вносят значительный вклад в когезию полимерной системы. В межфазных областях, образующихся вблизи длинных разветвлений, концентрация таких взаимодействий особенно высока, что дополнительно укрепляет матрицу. Наличие сомономеров также может влиять на кристаллическую структуру PERT. Включение октена-1 или гексана снижает степень кристалличности, создавая аморфные области между кристаллитами. Это может привести к некоторому снижению жесткости, однако увеличение межмолекулярных взаимодействий в аморфных областях, благодаря длинным разветвлениям, компенсируют этот эффект, обеспечивая высокую общую прочность. Сравнение с линейным полиэтиленом показывает, что PERT обладает существенно лучшими механическими характеристиками, включая повышенную прочность на разрыв, ударную вязкость и модуль упругости. Более «разрыхленная» структура PERT обеспечивает повышенный диссипативный потенциал, что означает большую способность поглощать энергию при деформации. Это особенно важно при ударных нагрузках, когда PERT демонстрирует значительно высокую сопротивляемость разрушению, по сравнению с линейным полиэтиленом. Выбор типа и концентрации сомономера позволяет регулировать свойства PERT, подбирая оптимальное соотношение прочности, жесткости и ударной вязкости для конкретных применений. Таким образом, использование сомономеров с длинными боковыми цепями является эффективным методом модификации структуры и свойств полиэтилена, что позволяет создавать материалы с улучшенными механическими характеристиками (рис. 2).

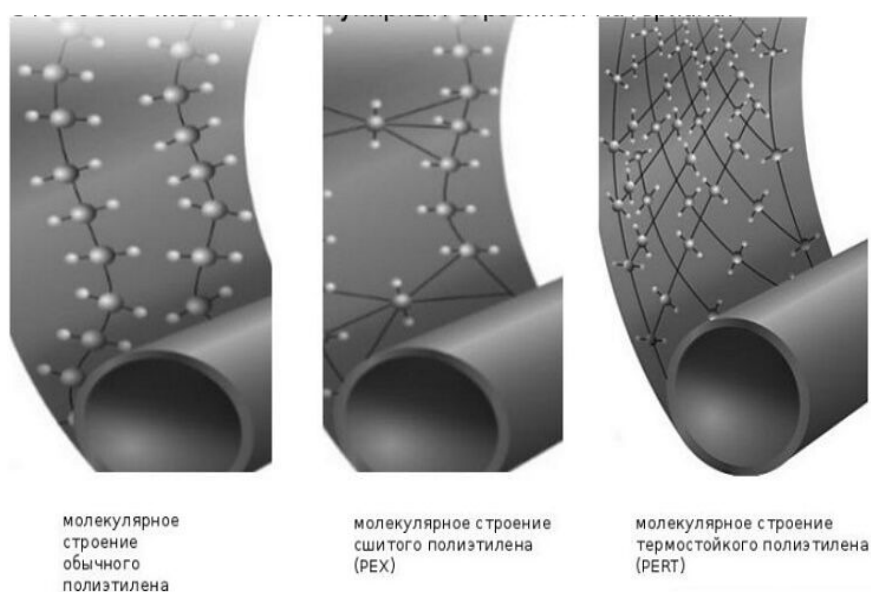


Рис. 2. Молекулярное строение различных марок полиэтилена

Еще одним важным фактором является возрастающее влияние олефинов ( $C=5$ ; 6) на вероятность получения разветвленных полимеров.

Управляемый статистический уровень сосуществующих мономеров (рис. 3) дает возможность существенно увеличить морфологические возможности в PERT, что благоприятно влияет на взаимосвязь между структурой и свойствами.

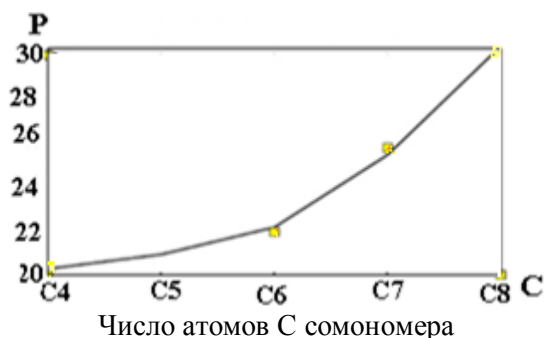


Рис. 3а. График зависимости вероятности формирования макромолекул с разветвлениями от числа атомов углерода

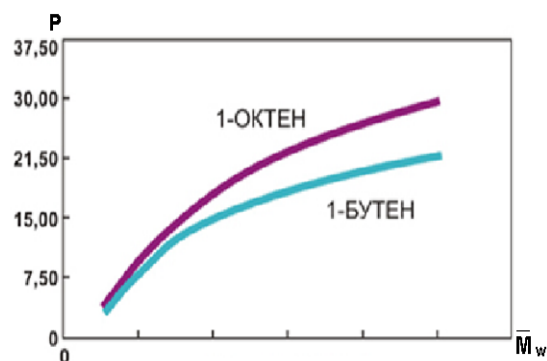


Рис. 3б. Зависимость вероятности Р формирования макромолекул с разветвлениями Р от М<sub>w</sub>

Большой интерес представляет сравнительный анализ некоторых свойств полиэтилена марки PERT, с другими аналогичными продуктами трубных марок полиэтилена, пользующихся большим спросом на рынке (таблица).

Таблица

Основные сравнительные характеристики полиэтиленов трубных марок – газофазного полиэтилена низкого давления (ГПЭНД) и полиэтилена низкого давления марки PERT

| № п/п | Свойства                                                         | ГПЭВП       | PERT   |
|-------|------------------------------------------------------------------|-------------|--------|
| 1.    | ПТР, 190 °С; 2,16 кгс, г/ 10 мин                                 | 0,3–0,5     | 0,85   |
| 2.    | Плотность , г/см <sup>3</sup>                                    | 0,953–0,957 | 0,941  |
| 3.    | Кратковременное воздействие максимальной рабочей температуры, °С | 105–110     | 124,56 |
| 4.    | Рабочая температура, °С                                          | 95–100      | 95–110 |
| 5.    | Теплопроводность ВТ (М·к) при 60 °С (ASTM 177)                   | 0,4–0,5     | 0,4    |
| 6.    | Модуль эластичности (ISO 527)                                    | ~ 500       | ~ 650  |
| 7.    | Напряжение при растяжении, МПа (ГОСТ 11262-80)                   | 21,0        | 21,0   |

Исследование свойств двух видов ПЭНД показывает, что термические характеристики материала марки PERT значительно превышают аналогичные механические свойства. Более того, меньшая вязкость расплава PERT (ПТР примерно равен 1/ММ, где ММ – молекулярная масса, η – вязкость расплава) положительно сказывается на процессе переработки.

Ключевыми областями для дальнейшего улучшения свойств ПЭНД марки PERT являются: сцепление с металлами, огнеупорность и антимикробные свойства. С точки зрения механических, теплофизических и реологических свойств ПЭНД марки PERT демонстрирует хороший потенциал для комбинирования с соответствующими материалами. В этой области проводятся активные исследования и уже получены обнадеживающие результаты, которые сейчас обрабатываются и готовятся к публикации.

### Библиография

1. Куликовская К.А., Водяков В.Н., Шабарин А.А. Исследование физико-механических и реологических характеристик нанокompозитов сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2019. № 11. С. 113–116.
2. Древаль В.Е. и др. Влияние природы и содержания звеньев разветвленных альфа-олефинов на физико-химические характеристики линейного полиэтилена // Высокомолекулярные соединения. 1991. Т. 33, № 11. С. 84.
3. Ozden S., Hatsukova M.A., Mashukov N.I., Kozlov G.V. Mechanisms of stabilization of high density polyethylene against oxidation using highly dispersed Fe–FeO mixtures // Plastics, Rubber and Composites. 2000. V. 29, N 5. P. 212–215.
4. Богданова О., Бабичев А. Трубопроводы в агрессивных средах // Химическая промышленность сегодня. 2020. № 6. С. 18–20.
5. Архипова З.В., Григорьев В.А., Веселовская Е.В. Полиэтилен низкого давления. Л.: Химия, 1980. 240 с.
6. Нехаева Л.А. и др. Синтез и строение гомо- и сополимеров этилена с другими альфа-олефинами, полученных с участием производных цирконоцendихлоридов и металалюмоксана // Высокомолекулярные соединения А. 1992. Т. 34, № 1. С. 84–91.
7. Распопов Л.Н., Белов Г.П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства // Пластические массы. 2008. № 5. С. 16.

## ДЛИТЕЛЬНОЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЕ СТАРЕНИЕ ФЕНОЛТРИАЗИНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ

Аншин В.С.\*, Дьяконов В.А., Зелененко Г.О., Назаров Е.С.

АО «Композит»

\*thiazole@bk.ru

**Аннотация.** Проведено исследование длительного термоокислительного старения фенолтриазиновых полимеров в атмосфере воздуха в изотермических условиях в широком температурном диапазоне. Также исследованы порошкообразные образцы полимера методом ТГА. Оценена энергия активации реакции деструкции. Расчетным путем построены зависимости «степень конверсии – время» в изотермических условиях. Показано несовпадение расчетных и экспериментальных кривых, что было объяснено масштабным эффектом.

**Ключевые слова:** цианатэфирные связующие, термоокислительная деструкция, длительное термическое старение, энергия активации

## LONG-TERM THERMO-OXIDATIVE AGING OF PHENOLIC TRIAZINE POLYMERS

Anshin V.S., Dyakonov V.A., Zelenenko G.O., Nazarov E.S.

JSC «Kompozit»

**Abstract.** Long-term thermo-oxidative aging of phenolic triazine polymers in the air in isothermal conditions at wide temperature range was researched. Also powder samples of the polymers were researched by TGA-method. Activation energy of the destruction reaction was evaluated. The dependences «conversion – time» in isothermal conditions were built by calculation. The discrepancy between the calculated and experimental curves is shown which is explained by scale effect.

**Keywords:** cyanate ester resin, thermo-oxidative destruction, long-term thermo-oxidative aging, activation energy

### Введение

На основе фенолтриазиновых связующих (подкласс цианатэфирных связующих) возможно получение полимеров с высокими температурами эксплуатации. Соответствующие температуры стеклования и термостабильности полимеров оказываются выше 400 °С [1]. Однако при высоких температурах, в условиях окислительной атмосферы воздуха в полимерах активизируются реакции, приводящие к постепенному старению и ухудшению свойств материала на его основе. Известны исследования [2] длительного термоокислительного старения полимеров и композиционных материалов на основе эпоксидных связующих. Показано, что при длительной экспозиции (10000–25000 часов) термоокислительное старение проявляется уже при температурах порядка 120 °С и значительно ускоряется при повышении температуры. Широкие исследования долговременного термоокислительного старения проводились для полиимидных полимеров и композиционных материалов на их основе [2]. Полиимидные связующие характеризуются более высокой стойкостью к старению – композиционные материалы на их основе устойчивы в течение 25000–50000 часов при температуре 232 °С.

Исследования термоокислительного старения цианатэфирных связующих и композитов на их основе проводились менее интенсивно – публикаций не много и все касаются мономеров на основе различных бисфенолов. В работах описано термоокислительное старение образцов фенолтриазинового гомополимера при определенной температуре [3], предложен механизм термоокислительного старения фенолтриазиновых полимеров, который полностью идентичен механизму для фенолформальдегидных полимеров [5] и связан с окислением метильных мостиков. Однако при температурах выше 300 °С, в полициануратах могут проходить специфические реакции, связанные с распадом триазиновых фрагментов, которые ускоряются в присутствии кислорода [6]. Опубликованные данные по исследованию и моделированию термической стабильности фенолтриазиновых полимеров в инертной атмосфере не позволяют оценить термоокислительное старение фенолтриазиновых полимеров.

Цель настоящей – исследование процесса термоокислительного старения образцов фенолтриазиновых полимеров в широком диапазоне температур, а также сравнение кинетики старения с расчетными данными, полученными на основании термогравиметрического анализа (ТГА).

### **Объекты и методы исследования**

Объектом исследования были образцы из гомополимера на основе фенолтриазинового связующего производства ФГУП «ГосНИИОХТ» (аналог Primaset PT-30). Для проведения длительного термоокислительного старения изготавливали образцы полимера размерами 30×30 мм и толщиной 2 мм (макроскопические образцы). Отверждение связующего проводили в силиконовых формах при 150 °С в течение 1 ч, 200 °С в течение 2 ч. Доотверждение – при 300 °С в течение 1 часа в атмосфере воздуха. Катализаторы отверждения не использовали. Для проведения исследования методом ТГА из макроскопических образцов механической обработкой получали порошок полимера.

Долговременное старение макроскопических образцов проводили в печи при постоянной температуре в атмосфере воздуха с давлением около 740 мм рт.ст., относительной влажностью около 50 % и без принудительной конвекции. Старение проводили при температурах 220, 250, 280, 310, 340, 370, 400 °С. В ходе эксперимента проводили съем образцов при различных временах выдержки (экспозиции). Измеряли массу образца до и после старения. Полученные значения использовали для расчета степени конверсии (глубины деструкции) реакций старения для соответствующей экспозиции. Степень конверсии определялась как отношение изменения массы для соответствующей экспозиции к начальной массе образца. При этом значение конверсии 1 означает нулевую массу образца, так как образцы полимеров на воздухе разлагаются нацело.

ТГА порошкообразных образцов проводили на универсальном дериватографе в атмосфере воздуха при различных скоростях нагрева. На основе проведенных измерений, по усовершенствованному интегральному изоконверсионному методу [8, 9], определили значения энергии активации реакции термоокислительной деструкции в зависимости от степени конверсии. На основании полученных данных безмодельным методом были построены расчетные зависимости степени конверсии от времени в изотермических условиях.

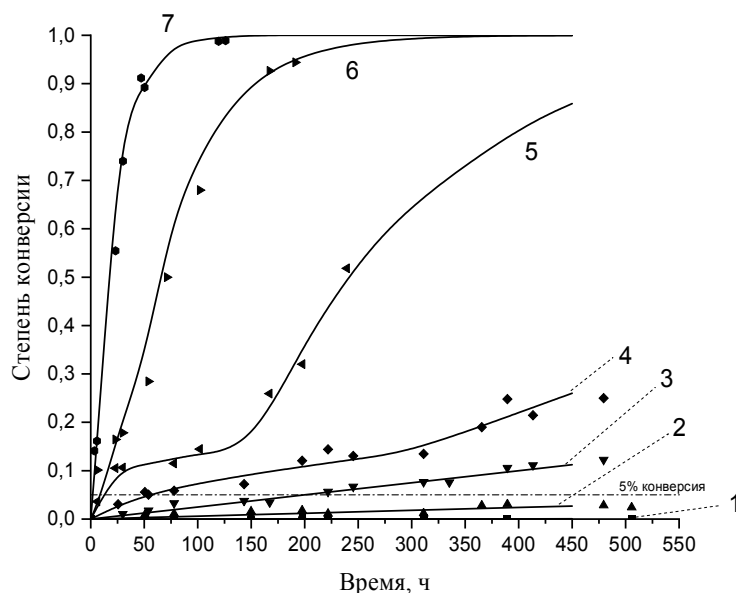
### **Результаты и обсуждение**

На *рис. 1* представлены результаты исследования длительного старения макроскопических образцов полимеров в изотермических условиях, а именно зависимости степени конверсии от длительности экспозиции образцов при различных температурах. Пунктирной линией выделена граница, на которой степень конверсии составляет 5 %. Этой границе соответствует примерная область, в которой композиционные материалы на основе термореактивных полимеров сохраняют свои механические свойства.

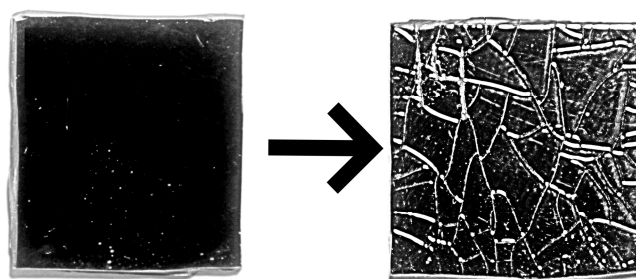
Характер хода кривых меняется с увеличением температуры. При низких температурах (кривые 1–3) зависимости носят линейный характер, показывая невысокие скорости старения. При высоких температурах (кривые 6–7) можно видеть значительные скорости старения полимера, что выражается очень быстрой потерей массы. В промежуточной температурной области (кривая 4–5) наблюдаем сложную кривую, в которой, по всей видимости, протекает несколько процессов с соизмеримыми скоростями.

Старение образцов сопровождается растрескиванием их внешней поверхности. Изначально поверхность образцов имела глянцевую гладкую поверхность. Однако при достижении степени конверсии порядка 3–6 % на поверхности образцов начинали образовываться трещины. Схематическое изображе-

ние этих трещин приведено на *рис. 2*. При старении в результате реакций термоокислительной деструкции выделяются летучие соединения, которые покидают образец, что приводит к проявлению усадочных напряжений в поверхностном слое и способствует растрескиванию образца. Такое растрескивание определенно играет роль в старении полимера, по меньшей мере увеличивая площадь контакта полимера с атмосферой.



*Рис. 1.* Зависимость степени конверсии от экспозиции макроскопических образцов фенолтриазинового полимера при постоянной температуре. Точками показаны экспериментальные значения, сплошными линиями – сглаживающие кривые. Температура эксперимента: 1 – 220 °C, 2 – 250 °C, 3 – 280 °C, 4 – 310 °C, 5 – 340 °C, 6 – 370 °C, 7 – 400 °C



*Рис. 2.* Внешний вид исходного образца (слева) и после старения в течение 480 часов при 250 °C (справа). Отчетливо видны трещины, образовавшиеся на поверхности образца

На *рис. 3* представлена зависимость времени достижения 5 %-ной степени конверсии от температуры испытаний. Значения для температур 220 и 250 °C выходили за временные пределы эксперимента, поэтому соответствующие значения получены линейной экстраполяцией экспериментальных данных. На рисунке соответствующие точки обозначены другими маркерами. Время достижения 5 %-ной степени превращения при 280 °C составляет 194 часа, в то время как при 310 °C – уже 53 часа. Полученные данные свидетельствуют о том, что реакции термоокислительного старения значительно ускоряются при повышении температуры. Это может служить значительным препятствием для получения композиционных материалов длительно эксплуатирующихся при высоких температурах. Уже при температуре 250 °C время достижения 5 %-ой конверсии составляет менее 1000 часов (42 суток).

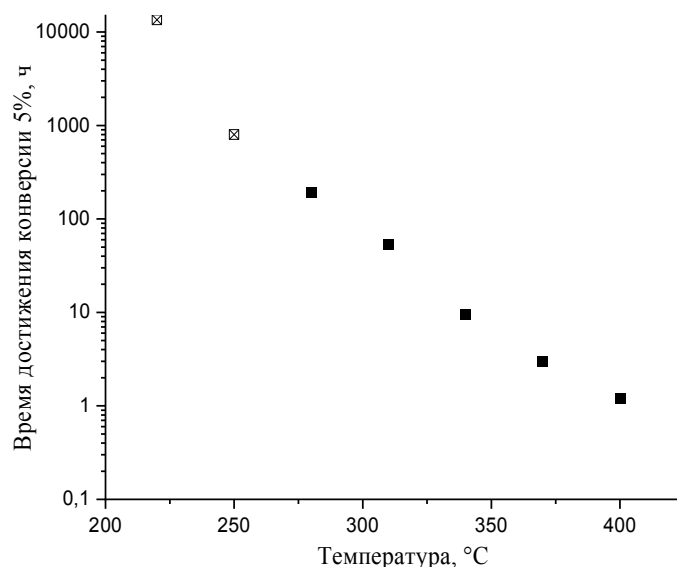


Рис. 3. Зависимость времени достижения конверсии 5 % от температуры испытания. Значения для температур 220 и 250 °C получены линейной экстраполяцией экспериментальных данных

Исследование порошкообразных образцов полимера методом ТГА позволило оценить энергию активации реакции термоокислительной деструкции. На рис. 4 представлена зависимость энергии активации от степени конверсии. Термоокислительная деструкция полимеров всегда представляет собой сложный процесс, состоящий из множества стадий и продуктов реакции, поэтому представленная энергия активации является эффективным показателем, усредненным по множеству элементарных процессов, происходящих в системе. Нетривиальная зависимость энергии активации от степени конверсии иллюстрирует сложность происходящих при деструкции процессов.

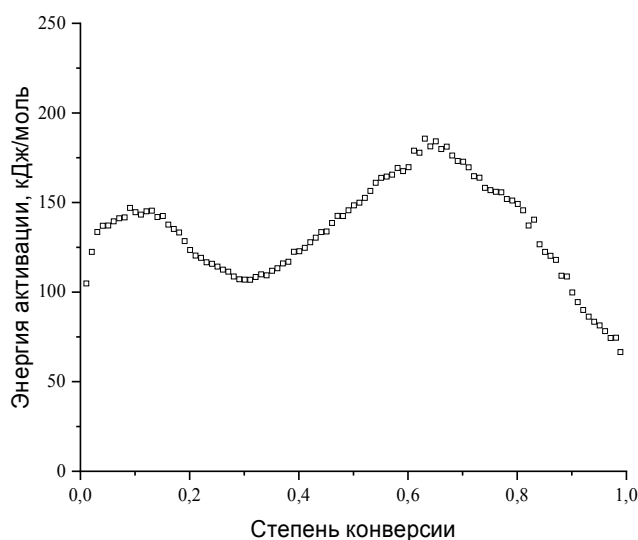


Рис. 4. Зависимость энергии активации реакции термоокислительной деструкции от степени конверсии, полученной по результатам ТГА

На основании определенной энергии активации были построены расчетные зависимости степени конверсии от времени в изотермических условиях. Расчетные зависимости сравнили с данными, полученными при длительном старении макроскопических образцов. Результаты представлены на рис. 5.

Как видно из представленных результатов, во всех случаях расчетные зависимости располагаются выше экспериментально обнаруженных. Это означает, что скорость реакции старения на макроскопических образцах ниже, причем существенно, чем расчетная скорость, полученная на основании результатов ТГА порошкообразных образцов.

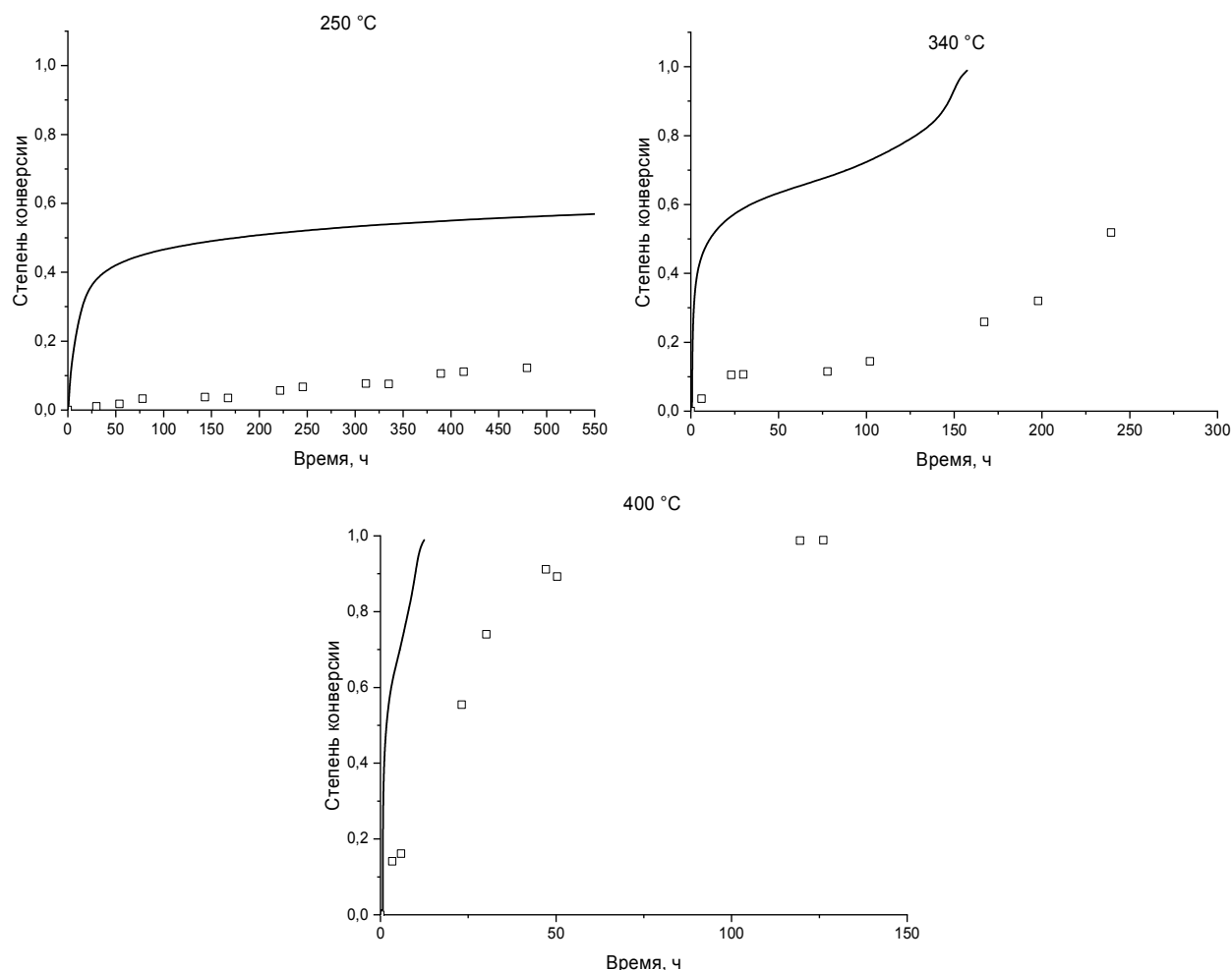


Рис. 5. Зависимости степени конверсии от времени при различных температурах. Сплошной линией показаны расчетные данные, точками – экспериментально полученные результаты на макроскопических образцах

Расхождение в прогнозных и экспериментальных данных можно объяснить с позиции масштабного фактора. Многие химические реакции, связанные с процессом термоокислительного старения, являются гетерогенными. Кислород воздуха будет взаимодействовать с полимером на границе раздела фаз. Чем больше площадь этой границы, тем быстрее будет осуществляться взаимодействие. Порошкообразные образцы имеют заведомо большую удельную поверхность, чем макроскопический образец: удельная поверхность порошка оценивается примерно в  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как для макроскопического образца она составляла  $10^{-3} \text{ м}^2/\text{г}$ . Поэтому данные ТГА, полученные на порошкообразных образцах, будут показывать более высокие скорости деструкции.

Таким образом, использование метода ТГА для прогнозирования кинетики длительного термоокислительного старения макроскопических образцов полимеров некорректно. Применение широко используемых изоконверсионных методов для оценки кинетических параметров химических реакций также оказывается некорректным, поскольку они никак не учитывают гетерогенный характер протекающих при старении процессов.

### Выводы

1. Проведено исследование процесса длительного термоокислительного старения макроскопических образцов фенолтриазинового полимера в изотермическом режиме в широком температурном интервале.
2. Установлена сильная зависимость времени достижения 5 %-ной конверсии полимера от температуры при котором происходило старение. Уже при температуре  $250 \text{ °C}$  соответствующее время оказалось менее 1000 часов.

3. Исследованы порошкообразные образцы методом ТГА в атмосфере воздуха. На основании полученных результатов построены зависимости энергии активации термоокислительной деструкции от степени конверсии и расчетные зависимости «степень конверсии – время» в изотермических условиях.

4. Доказано, что расчетные зависимости «степень конверсии – время» показывают значительно большие скорости прохождения реакций термоокислительного старения, чем экспериментально полученные при длительном старении макроскопических образцов. Подобное расхождение объяснено масштабным фактором.

### Библиография

1. Anshin V.S. Cyanate Ester Monomers and Oligomers. Overview of the Modern Research State and Perspectives // *Polymer Science. Series B*. 2022. V. 64, N 3. P. 241–270.
2. Tsotsis T.K. Thermo-oxidative aging of composite materials // *Ageing of composite*. Cambridge, 2008. P. 130–159.
3. Tsiamis A., Iredale R.J., Backhouse R., Hallett S.R., Hamerton I. Liquid processible, thermally stable, hydrophobic phenolic-triazine resin for advanced composite applications // *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. V. 1, N 6. P. 1458–1487.
4. Reghunadhan Nair C.P. Advances in addition-cure phenolic resins // *Progress in Polymer Science*. 2004. V. 29, N 5. P. 401–498.
5. Conley R.T. Oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondensation initial degradation reactions // *Journal of Applied Polymer Science*. 1965. V. 9, N 3. P. 1117–1126.
6. Коршак В.В., Павлова С.С. А., Грибкова П.Н., Циргиладзе М.В., Панкратов В.А., Виноградова С.В. О механизме термической и термоокислительной деструкции полимеров, содержащих сим-триазиновые циклы // *Высокомолекулярные соединения А*, 1980. Т. 22, № 8. С. 1714–1722.
7. Jankovic B. Thermal degradation process of the cured phenolic triazine thermoset resin (Primaset PT-30). Part I. Systematic non-isothermal kinetic analysis // *Thermochimica Acta*. 2011. V. 519, N 1-2. P. 114–124.
8. Vyazovkin S. Evaluation of activation energy of thermally stimulated solid-state reactions under arbitrary variation of temperature // *Journal of computational chemistry*. 1997. V. 18, N 3. P. 393–402.
9. Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in activation energy // *Journal of computational chemistry*. 2001. V. 22, N 2. P. 178–183.

## ПОЛУЧЕНИЕ МАСЛА ИЗ ВИНОГРАДНЫХ КОСТОЧЕК И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Бегиева М.Б.\*, Жабоева Э.Э., Бегиева Ф.Х., Цаххаева З.С., Паритов А.Ю., Хараев А.М.

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

\*madibeg@mail.ru

**Аннотация.** Обсуждены особенности получения виноградного масла как продукта переработки вторичного виноградного сырья из органического экстракта тонкого помола виноградных косточек. Определены показатели качества масла из виноградных косточек. Теоретически рассчитаны числа экстрагирования масла из виноградных косточек. Показана возможность эффективного применения виноградного масла при разработке косметического средства – крема для рук.

**Ключевые слова:** вторичное сырье, виноградные косточки, косметическое средство

## OBTAINING OIL FROM GRAPE SEEDS AND AN EXPULSION OF ITS PROPERTIES

Begieva M.B., Zhaboeva E.E., Begieva F.Kh., Tsakhkhaeva Z.S., Paritov A.Yu., Kharaev A.M.

*Kabardino-Balkarian State University*

**Abstract.** The features of obtaining grape oil were discussed as a processing product of secondary grape raw materials from organic extract of thin grape seeds. Images are determined quality oil from grape seeds. The number of extracting oil from grape seeds is theoretically calculated. It is shown that the possibility of effective use of grape oil in the development of a cosmetic product is a hand cream.

**Keywords:** secondary raw materials, grape seeds, cosmetic products

В настоящее время наиболее перспективным и эффективным источником комплекса биологически активных веществ является вторичное растительное сырье, образующееся при переработке винограда. Производство из виноградной ягоды сока и винодельческой продукции является источником формирования вторичного сырья – виноградной косточки и оболочки, содержащих ценное масло и биологически активные вещества.

Масло из косточек винограда имеет достаточно высокий спрос на мировом рынке в пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, так как оно обладает широким спектром биологической активности.

Косметологи используют виноградное масло как один из перспективных сырьевых компонентов жировых эмульсий.

Поэтому актуальным направлением исследования является разработка новых и совершенствование существующих технологий получения и переработки нетрадиционного маслосодержащего растительного сырья, позволяющих получить масла высокой пищевой и биологической ценности [1–3].

В связи с этим целью настоящей работы является разработка технологии получения масла из виноградных косточек, как продуктов переработки вторичных ресурсов виноделия, исследование его свойств и создание на их основе косметических средств.

Изучены образцы виноградной косточки выращиваемого сорта винограда в Кабардино-Балкарской Республике.

В качестве объектов исследования был выбран виноград *Vitis vinifera* столового сорта «Молдова». Работы проводились на кафедре органической химии и ВМС КБГУ.

Данная гибридная разновидность выведена в начале 60-х годов прошлого века селекционерами Молдавского научно-исследовательского института виноградарства и виноделия НПО «Виелур» путем скрещивания среднеазиатского столового сорта «Гузаль кара» с гибридом Виллар Блан (Сейв-Виллар 12-375). «Гузаль кара» – сорт винограда, использованный в качестве одной из родительских форм [4].

Для избежания образования мелких частиц при помоле измельчение проводили через конусоидальную мельницу. Мельница состоит из 2-х рабочих органов: одного подвижного рифленого конического жернова, расположенного на вертикальном валу, соединенном с редуктором, и второго конического рифленого неподвижного жернова, расположенного на корпусе мельницы. Между ними находится регулируемый зазор, с помощью которого увеличивали размер частиц измельченного помола. Виноградные косточки подавались сверху и, попадая в зазор между конусоидальными жерновами, подвергались измельчению. Мельница обеспечивала помол заданного размера при минимальном образовании мелкой примеси.

#### Методы извлечения экстрактивных веществ

Массовую долю суммы экстрактивных веществ в сырье определяют исчерпывающей экстракцией низкокипящим растворителем в стеклянном приборе Сокслета. В качестве растворителя применяют этиловый спирт (ацетон) [5].

#### Определение показателей качества масла из виноградной косточки

Переработка винограда на винодельческих и соковых заводах сопровождается накоплением виноградной выжимки, которая содержит кожуру виноградных ягод, богатых на флавоноиды, и косточки, содержащие растительное масло. Сейчас виноградную выжимку используют на корм сельскохозяйственным животным. Существует два способа переработки винограда с получением вина, в зависимости от сорта винограда и органолептических характеристик сусла: по белому и по красному способу [6]. По белому способу виноград после отделения гребней и измельчения на дисковых дробилках прессуют в шнековых прессах. Отжатое виноградное сусло на винозаводах сбраживают. По этой же схеме получают виноградный сок на консервных заводах. По красному способу виноград, преимущественно красных сортов, отделяют от гребней и измельчают на дисковых дробилках, получая мезгу, которую направляют на сбраживание. После отжима сока либо виноградного сусла накапливать выжимку на предприятиях нецелесообразно, поскольку она легко подвергается брожению, поэтому ее нужно сразу перерабатывать. Виноградные косточки, находящиеся в сбродившей выжимке, непригодны к дальнейшей переработке на масло.

Поэтому отделяли косточки из виноградной выжимки промывкой водопроводной питьевой водой. Виноградные косточки оседали на дно, а частички кожуры всплывали на поверхность. Промывную воду декантировали, отделяя косточки, и далее фильтровали.

Отделенные косточки кондиционировали по влажности до 5–9 % высушиванием на воздухе. Виноградные косточки анализировали по содержанию влаги и липидов (табл. 1). Косточки измельчали на кофемолке и помещали в бумажные пакеты, далее экстрагировали этанолом (ацетоном) в экстракторе Сокслета.

Полученный после экстракции виноградный шрот высушивали при температуре 105 °С.

Из полученной массы отгоняли дистиляцией растворитель, получая масло. Исследовали качество экстракционного масла, определяя кислотное, эфирное и йодное числа по методике [7–9].

Таблица 1

Внешний вид и массовая доля влаги в полученных косточках винограда

| Сорт винограда | Внешний вид    | Цвет            | Влажность, % |
|----------------|----------------|-----------------|--------------|
| Молдова        | Целые косточки | Коричнево-бурый |              |

Показатели качества масла из виноградной косточки связаны с периодом сбора урожая и сортовыми особенностями. Показатели качества масла из виноградных косточек, экстрагированного этанолом, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Показатели качества виноградного масла, экстрагированного этиловым спиртом

| Сорт винограда | Кислотное число, мг КОН/г масла | Эфирное число, мг КОН/г | Йодное число, г J <sub>2</sub> /100 г | Содержание хлорофилла, % | Содержание липидов, % | Выход масла, % |
|----------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| Молдова        | 0,42<br>±0,19                   | 197,1<br>±0,5           | 140,1<br>±0,5                         | –                        | 28,37<br>±0,81        | 68             |

Показатели качества масла из виноградных косточек, экстрагированного ацетоном, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Показатели качества виноградного масла экстрагированного ацетоном

| Сорт виноград | Кислотное число, мг КОН/г масла | Эфирное число, мг КОН/г | Йодное число, г J <sub>2</sub> /100 г | Содержание хлорофилла, % | Содержание липидов, % | Выход масла, % |
|---------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|--------------------------|-----------------------|----------------|
| Молдова       | 12,74<br>±0,05                  | 244,4<br>±0,5           | 112,9<br>±0,5                         | 3,4<br>±0,2              | 32,37<br>±0,81        | 78             |

Как видно из табл. 2 и 3, при экстрагировании ацетоном в экстрактивных массах выявляется содержание хлорофилла, однако выход масла увеличивается. Полученные результаты согласуются литературными данными [10–13].

#### **Разработка косметического средства на основе продуктов переработки виноградной косточки**

Многими авторами [14–17] были разработаны рецептуры и технологии производства косметических продуктов с применением экстрактов винограда. Эмульсионным кремам и бальзамам для губ предложено придание функциональных свойств за счет введения в состав экстрактов, полученных из целых ягод винограда. Наличие в мякоти винограда большого количества витамина С позволило создавать косметические продукты более длительного срока хранения. Полученные экстракты из винограда обладают высокими антиоксидантными свойствами. Мякоть целых ягод винограда сорта Изабелла имеет максимальное содержание витамина С и органических кислот, ее кожица и косточки – полифенолов. Для получения продуктов виноградного сырья авторы используют 70 %-ный раствор глицерина. Использование экстрактов винограда в составе косметических средств способствует повышению упругости кожи, но не влияет на ее увлажняемость. Включение экстрактов целых ягод винограда в рецептуру косметического крема не только обеспечивает хорошие функциональные свойства, но и положительно сказывается на устойчивости готового продукта к окислению. Включение экстрактов увеличивает срок годности косметических продуктов на 25 %. Предложен образец крема для рук, следующего состава (табл. 4).

Таблица 4

Рецептура крема для рук с использованием экстракционных масел из виноградной косточки

| Наименование компонента             | Наименование косметического продукта |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
|                                     | Крем для рук                         |
|                                     | Массовая доля в компонентах, %       |
| Водная фаза                         |                                      |
| Дистиллированная вода               | 60                                   |
| Глицерин растительный косметический | 4                                    |
| Жировая фаза                        |                                      |
| Оливковое масло                     | 8                                    |
| Масло из косточек винограда         | 18                                   |
| Масло какао                         | 4                                    |
| Пчелиный воск                       | 6                                    |

По органолептическим и физико-химическим показателям косметические кремы должны соответствовать требованиям и нормам, указанным в табл. 5. Значение показателей на конкретное изделие должно быть приведено в техническом требовании [18].

Таблица 5

Значение показателей на полученный крем для рук

| Наименования показателя      | Характеристика и норма            |
|------------------------------|-----------------------------------|
|                              | Жировые кремы                     |
| Цвет                         | Свойственный цвету данного крема  |
| Запах                        | Свойственный запаху данного крема |
| Массовая доля воды, %        | –                                 |
| Водородный показатель, pH    | 5,0–9,0                           |
| Температура каплепадения, °C | 39–55                             |
| Коллоидная стабильность      | Стабилен                          |
| Термостабильность            | Стабилен                          |

Полученный крем разлили по баночкам и раздали желающим на тестирование по следующим признакам [19]: на аллергию, зуд, покраснение. Результаты тестирования приведены в табл. 6.

Таблица 6

Шкала оценки выраженности эритематозной реакции кожи

| Визуальный учет наличия и интенсивности эритемы  | Оценка в баллах |
|--------------------------------------------------|-----------------|
| Отсутствие эритемы                               | 0               |
| Слабая эритема (розовый тон)                     | 1               |
| Умеренно выраженная эритема (розово-красный тон) | 2               |
| Выраженная эритема (красный тон)                 | 3               |
| Резко выраженная эритема (ярко-красный тон)      | 4               |
| Зуд                                              | 5               |

Результаты испытания показали, что из пятидесяти респондентов только у одного наблюдалась слабая эритема (небольшое покраснение), во всех остальных случаях наблюдались положительные отзывы.

#### **Расчет модели числа экстрагирования масла из виноградных косточек**

Масло из виноградных косточек является продуктом вторичной переработки и носит сезонный характер производства.

Сложившаяся на отечественном рынке ситуация диктует необходимость ускоренного решения вопросов импортозамещения и достижения кардинального изменения в области питания. На фоне данных изменений особенно актуальным становится вопрос повышения производства конкурентоспособных пищевых продуктов отечественной промышленности путем замещения импортируемых товаров товарами отечественного производства. Исходя из этого, важным направлением в пищевой промышленности становится производство отечественных продуктов питания массового потребления с повышенным содержанием биологически активных веществ, предназначенных для различных групп населения.

В связи с этим расчет модели экстрагирования масла из виноградной косточки приобретает актуальность.

Расчет модели экстрагирования виноградного масла проводили на примере маслоэкстракционной установки [20].

Маслоэкстракционная установка перерабатывает 1 т/ч «виноградной косточки» (раздавленные и частично обезжиренные семена косточек) с содержанием масла 28 % и бензина 2,5 %. Поступающий в установку продукт составляет 50 % от массы «виноградной косточки». По опытным данным, количество раствора, удерживаемого твердой фазой, зависит от содержания в нем масла (табл. 7) (рис. 1).

Таблица 7

Характеристики масла, полученные опытным путем

| Содержание масла, кг/кг раствора | Количество удерживаемого раствора, кг/кг твердого вещества | Содержание масла, кг/кг раствора | Количество удерживаемого раствора, кг/кг твердого вещества |
|----------------------------------|------------------------------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------------------------------|
| 0,0                              | 0,500                                                      | 0,4                              | 0,550                                                      |
| 0,1                              | 0,505                                                      | 0,5                              | 0,571                                                      |
| 0,2                              | 0,515                                                      | 0,6                              | 0,595                                                      |
| 0,3                              | 0,530                                                      | 0,7                              | 0,620                                                      |

Твердый остаток после экстрагирования содержит 5 % масла.

Задача. Определить: 1) количество экстракта и содержание в нем масла; 2) количество остаточного раствора, удерживаемого твердой фазой (шротом), и содержание в нем масла; 3) число ступеней экстрагирования.

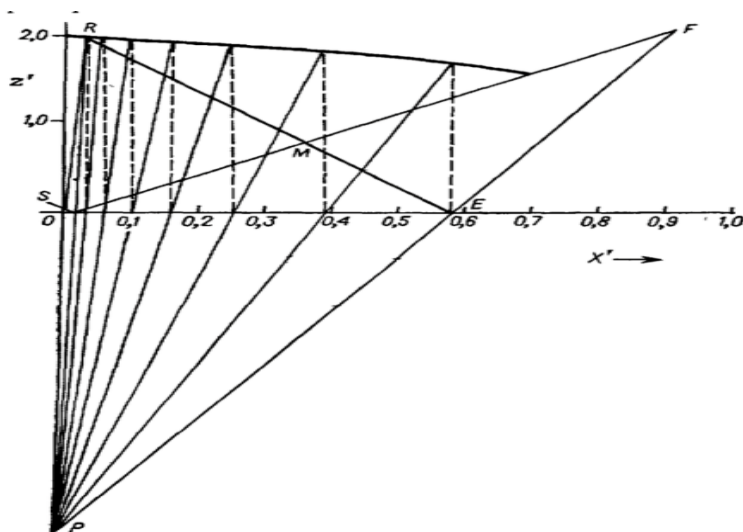


Рис. 1. Номограмма расчета числа ступеней экстрагирования

Решение. Задача решается графическим методом в прямоугольной системе координат  $X^1 - Z^1$ .

Данные первой графы равны отношению  $X^1 = \frac{x_B}{x_B + x_C}$  (табл. 8).

Данные второй графы – массовые количества раствора на единицу массы твидового вещества – надо пересчитать на обратные величины; тогда они будут выражать отношения  $Z^1 = \frac{x_A}{x_B + x_C}$ , т.е. количества твердой фазы на единицу массы.

Таблица 8

Характеристики масла, полученные опытным путем

| $X^1 = \frac{x_B}{x_B + x_C}$ | $Z^1 = \frac{x_A}{x_B + x_C}$ | $X^1 = \frac{x_B}{x_B + x_C}$ | $Z^1 = \frac{x_A}{x_B + x_C}$ |
|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 0,0                           | 2,0                           | 0,4                           | 1,818                         |
| 0,1                           | 1,980                         | 0,5                           | 1,751                         |
| 0,2                           | 1,942                         | 0,6                           | 1,681                         |
| 0,3                           | 1,887                         | 0,7                           | 1,613                         |

Данные таблицы представляют собой координаты точек кривой нижнего потока. В верхнем потоке твердого вещества нет ( $z^1 = 0$ ), поэтому линия верхнего потока сливается с осью абсцисс. После нанесения кривой вычертим на диаграмме линии материального баланса.

Определим координаты точки F, отвечающей составу «виноградной косточки» и поступающей на экстрагирование. По условию задачи

$$X_F^1 = \frac{28}{28+2,5} = 0,92$$

$$z_F^1 = \frac{100-28-2,5}{28+2,5} = 2,12 .$$

Координаты точки S, соответствующей составу растворителя:

$$x_s = \frac{1,5}{100} = 0,015; z_s = 0 .$$

Точки F и S наносятся на диаграмму, соединяются прямой, которая делится по правилу рычага точкой M на части, пропорциональные количествам поступающих продуктов, исключая нерастворимое твердое вещество (иначе правило рычага на таких диаграммах применять нельзя. Растворитель поступает в установку в количестве 50 % от массы «виноградных косточек». Если принять эту массу за единицу, то жидкая часть в нем составит  $0,28 + 0,025 = 0,305$  единицы массы, а растворитель 0,5 единицы массы. Точка M лежит на расстоянии  $0,305 / (0,5 + 0,305) = 0,38$  отрезка SF, считая от S.

Числовых данных для построения линии расхода RE нет. Известно лишь, что линия RE пересекается с SF в точке M и что точка R лежит на кривой, а точка E – на оси абсцисс, так как ее ордината  $z_E^1 = 0$ .

Не располагая координатами точки R, мы все же можем определить их отношение, так как из условия задачи неизвестно, что твердый остаток после экстрагирования содержит 5 % масла:

$$\frac{z_R^1}{x_R^1} = \frac{\frac{x_{AR}}{x_{BR}+x_{RC}}}{\frac{x_{BR}}{x_{BR}+x_{CR}}} = \frac{x_{AR}}{x_{BR}} = \frac{95}{5} = 19 .$$

Прямая, проходящая через начало координат и имеющая тангенс угла наклона  $19^\circ$ , пересечет кривую в точке R. Проведя такую прямую, засечем точку R на кривой. Соединим точку R с точкой M, продолжив прямую до оси абсцисс точек R, M и E

$$x_R^1 = 0,03; x_M^1 = 0,36; x_E^1 = 0,58 .$$

В установку поступает жидкая фаза с «виноградными косточками» и растворителем:

$$1000 \times 0,305 + 1000 \times 0,5 = 805 \text{ кг/ч} .$$

Это количество делится между остатком и экстрактом пропорционально отрезкам EM и MR. Для расчёта можно воспользоваться абсциссами концов отрезков:

$$G_R = \frac{x_E^1 - x_M^1}{x_B^1 - x_R^1} 805 = \frac{0,58 - 0,36}{0,58 - 0,03} 805 = 322 \text{ кг/ч} .$$

Количество остаточного раствора составляет 322 кг/ч, а состав его определяется из предположения, что масло, теряемое в остатке, содержится в этом растворе. Содержание масла в остаточном растворе

$$\frac{1000 \cdot 0,695 \cdot 5}{95 \cdot 322} 100 = 11,7\% .$$

Количество экстракта

$$G_E = 805 - 322 = 483 \text{ кг/ч} .$$

Содержание масла в экстракте:

$$\frac{100 \cdot 0,28 - 1000 \cdot 0,965 \cdot 5}{483} / 95 100 = 50,4\% .$$

Для определения числа ступеней через точки F, E и R, S проводим два луча до пересечения их в полюсе Р. Так как при экстрагировании твердых тел в каждой ступени установки имеется только один раствор с одной концентрацией, то все хорды равновесия будут вертикальными линиями. Восстанавливаем перпендикуляр из точки Е – хорду первой ступени – до пересечения с пограничной кривой и т. д., пока не попадем в точку R или не окажемся в непосредственном соседстве в ней.

Число хорд равновесия указывает на число ступеней. В данном случае необходимы семь ступеней экстрагирования.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить:

1. Изучен и проанализирован сорт винограда Молдова, произрастающего на территории Кабардино-Балкарской Республики, как источник сырья для получения виноградного масла. В результате установлено, что семена из винограда сорта Молдова имеют маслинность в пределах от 28 до 32 %.
2. Исследования липидного комплекса виноградного масла, полученного экстракцией органическими растворителями, показали, что ацетоновая экстракция обеспечивает извлечение намного большего количества БАВ и максимальное количество продуктов окисления.
3. Теоретический расчет модели экстрагирования на 1 т масла из виноградных косточек показало, что для максимального выхода виноградного масла необходимо промышленное экстрагирование числом, равным 7.
4. Показано, что разработанная рецептура крема для рук с использованием виноградного масла не обладает ярко выраженной эритематозной реакцией кожи.

### **Библиография**

1. Габлаев Ш.А. Совершенствование технологии получения высококачественных виноградных семян из выжимки для производства пищевого масла: дисс. ... канд. техн. наук. Ялта, 1990. 158 с.
2. Зуева Т.А. Разработка малоотходной технологии переработки семян винограда и получение на их основе лекарственных и косметических средств: дисс. ... канд. фарм. наук. Пятигорск, 2004. 161 с.
3. Кривченко М.В., Клышинская Е.В., Бутова С.Н. Совершенствование способов получения экстракта винограда с целью его дальнейшего использования при производстве косметических изделий. // Новые химико-фармацевтические технологии: сб. науч. трудов. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. С. 154–157
4. Трошин Л.П. Совершенствование ассортимента виноградных насаждений России // Научное обеспечение АПК Кубани. Краснодар, 2002. С. 109–116.
5. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (Система твердое тело – жидкость). М.: Химия, 1974. 256 с.
6. Валуйко Г.Г. Технология виноградных вин. Симферополь: Таврида, 2001. 624 с.
7. ГОСТ 31933-2012. Масла растительные. Методы определения кислотного числа М., 2019, 12 с.
8. ГОСТ ISO 709-2014. Масла эфирные. Метод определения эфирного числа. М., 2015. 12 с.
9. ГОСТ 1129-2013. Масло подсолнечное. Технические условия // Кодекс : справ.-правовая система. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200105924> (дата обращения: 12.05.2022).
10. Зуева Т.А., Рамазанов А.Ш. Определение жирно-кислотного состава масел из семян винограда // Химия в технологии и медицине: материалы Всерос. науч.-практич. конф. Махачкала, 2002. С. 104–106
11. Зуева Т.А., Рамазанов А.Ш. Определение химического состава косточек винограда // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Химия в технологии и медицине». Махачкала, 2001. С. 217–219.
12. Здоровенина А.О., Фридман И.А. О точности измерения перекисного числа методом настаивания. Ч. 1. Оценка источников погрешности // Масложировая промышленность. 2006. № 2. С. 22–24.
13. Горковлюк Н.П. Биохимическая характеристика вторичных продуктов переработки винограда и их комплексное использование: автореф. дисс. .... канд. техн. наук. Одесса, 1985. 24 с.
14. Бондакова М.В. Разработка рецептуры и технологии производства косметических изделий с использованием экстракта винограда: дисс. ... канд. техн. наук. М., 2014. 155 с.

15. Бондакова М.В., Клышинская Е.В., Бутова С.Н. Экстракт винограда – антиоксидант для косметических изделий // Известия Иркутского государственного университета. Серия «Биология. Экология». 2013. Т. 6, № 3 (3). С. 26.
16. Бондакова М.В., Бутова С.Н. Использование вторичных продуктов переработки винограда в пищевой и косметической промышленности // Качество и экологическая безопасность пищевых продуктов и производств: материалы Междунар. науч. конф. с элементами научной школы для молодежи. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. С. 102–105.
17. Бондакова М.В., Бутова С.Н. Экстракт винограда – антиоксидант для декоративной косметики // Химия, био- и нанотехнологии, экология и экономика в пищевой и косметической промышленности: Сборник материалов I Международной научно-практической конференции, 10–13 июня 2013 г. Харьков, 2013. С. 160.
18. ГОСТ 31460-2012. Кремы Косметические. Общие технические условия. М., 2019, 12 с.
19. ГОСТ 33483-2015. Продукция парфюмерно-косметическая. Методы определения и оценки клинико-лабораторных показателей безопасности. Минск, 2016. 12 с.
20. Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А., Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия 1987. 589 с.

## ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

<sup>1</sup>Беева Д.А.\*, <sup>1</sup>Беев А.А., <sup>2</sup>Борисов В.А., <sup>1</sup>Шокумова М.У., <sup>2</sup>Кодзокова М.Х.

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

<sup>2</sup>Наука и инновации Госкорпорации «Росатом»

\*d.beeva@mail.ru

**Аннотация.** В статье приведены сведения об основных эксплуатационных характеристиках и практическом применении полиэтилентерефталата и его переработанных отходов.

**Ключевые слова:** полиэтилентерефталат, водопоглощение, предел прочности при разрыве, ударная вязкость

## PERFORMANCE CHARACTERISTICS AND APPLICATION ASPECTS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

<sup>1</sup>Beeva D.A., <sup>1</sup>Beev A.A., <sup>2</sup>Borisov V.A., Shokumova M.U., <sup>1</sup>Kodzokova M.Kh.

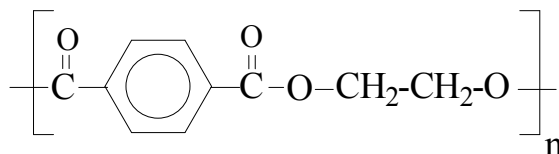
<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University

<sup>2</sup>Science and Innovations the State Corporation «Rosatom»

**Abstract.** The article provides information on the main operational characteristics and practical application of polyethylene terephthalate and its processed waste.

**Keywords:** polyethylene terephthalate, water absorption, tensile strength, impact strength

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) – сложный полиэфир, является термопластичным полимером общего назначения:



В этом полимере удачно сочетаются важные эксплуатационные характеристики, такие как теплофизические и механические свойства, химическая стойкость, а также хорошая перерабатываемость на серийном оборудовании и формоустойчивость.

**Полиэтилентерефталат** выпускается в России под названием «лавсан», за рубежом – «майлар», «терилан». ПЭТ является кристаллическим полимером, при быстром охлаждении расплава можно получить аморфный полимер, который при нагреве выше 80 °С начинает кристаллизироваться. Присутствие кислорода в цепи придает полимеру хорошую морозостойкость (–70 °С), а наличие бензольного кольца – высокую теплостойкость. Полиэфирные пленки жестки, прочны и высокопрозрачны [1]. ПЭТ проявляет высокую механическую прочность, ударостойкость и жесткость в сочетании с великолепной пластичностью в холодном и особенно в нагретом состоянии. У него низкий коэффициент трения скольжения и высокая устойчивость к деформации. ПЭТ может использоваться в температурных пределах –20 ÷ +110 °С. Обладает средними диэлектрическими свойствами. ПЭТ имеет высокую химическую стойкость к бензину, маслам, жирам, спиртам, эфиру, разбавленным кислотам и щелочам, превосходящую устойчивость акрилового стекла и поликарбоната. Неустойчив к действию кетонов, сильных кислот и щелочей.

Материал не образует трещин при любых изгибах, вплоть до безрадиусного сгибания в холодном состоянии. Подобно поликарбонату, ПЭТ сохраняет свои высокие ударостойкие и прочностные характеристики при низких температурах до  $-20^{\circ}\text{C}$ . Совместим с пищевыми продуктами. ПЭТ при сохранении высоких механических показателей в нагретом состоянии еще более пластичен и легче подвергается термообработке [2].

Таким образом, ПЭТ является универсальным пластиком с широким диапазоном разнообразия свойств и возможностей переработки. Прекрасные эксплуатационные свойства сочетаются с высокой технологичностью этого материала. ПЭТ имеет высокую твердость, наряду с хорошей ударной вязкостью, высокую размерную точность изделий, малую вязкость расплава, не зависящую от градиента скорости сдвига, что позволяет перерабатывать его литьем под давлением и экструзией [3].

Благодаря своей структуре ПЭТ обладает комплексом уникальных свойств (табл. 1) [4]:

Таблица 1

Технические характеристики ПЭТ

| Характеристика                        | Единица измерения  | Величина    |
|---------------------------------------|--------------------|-------------|
| Плотность                             | г/см <sup>3</sup>  | 1,27        |
| Водопоглощение за 24 часа             | %                  | <0,1        |
| Предел прочности при разрыве          | МПа                | 50          |
| Удлинение при разрыве                 | %                  | 55          |
| Предел прочности при изгибе           | МПа                | 70          |
| Ударная вязкость (Charpy) без надреза | кДж/м <sup>2</sup> | не разр.    |
| Ударная вязкость (Charpy) с надрезом  | Дж/м               | 10          |
| Ударная вязкость (Izod) с надрезом    | Дж/м               | 115         |
| Теплостойкость (Vicat)                | $^{\circ}\text{C}$ | 82          |
| Теплопроводность                      | Вт/м·К             | 0,20        |
| Удельная теплоемкость                 | Дж/г·К             | 1,1         |
| Температура стеклования               | $^{\circ}\text{C}$ | 70          |
| Температура термоформования           | $^{\circ}\text{C}$ | 120-160     |
| Температура начала разложения         | $^{\circ}\text{C}$ | > 270       |
| Температура воспламенения             | $^{\circ}\text{C}$ | > 400       |
| Твердость (Rockwell)                  | R/M                | 105         |
| Светопропускание                      | %                  | 88-90       |
| Электрическая прочность               | кВ/мм              | 16          |
| Объемное сопротивление                | Ом·см              | > $10^{16}$ |
| Поверхностное сопротивление           | Ом                 | > $10^{15}$ |

Полиэтилентерефталат – антифрикционный материал с высокой износостойкостью (характеризуется высокой прочностью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе) – обладает приятным блеском поверхности, способен легко окрашиваться как объемно, так и поверхностно, легко подвергается металлизации алюминием, цинком, оловом и др. металлами, так как не выделяет летучих продуктов. Дублируется (чаще всего полиэтиленовой пленкой), армируется волокном, сетками и т. п., на плёнки из ПЭТ наносят печать и липкие слои [5]. ПЭТ воспламеняется с трудом, гаснет при удалении пламени. Средний срок службы полиэфирных мононитей достигает 60–70 лет.

### Применение полиэтилентерефталата

Уникальные свойства полиэтилентерефталата обеспечили ему широкое применение в различных сферах жизнедеятельности человека.

В легкой промышленности ПЭТ используется как сырье для получения искусственных волокон уже с 50-х годов XX века. На его основе производятся высокотехнологичные влагостойкие и в то же время газопроницаемые ткани для спортивной одежды. Полиэтилентерефталат применяют при изготовлении огнестойких тканей для жилых помещений, парашютов и ремней безопасности, износостойких ковров.

В пищевой промышленности из него изготавливают дозаторы разлива пищевых продуктов, направляющие элементы и ролики в конвейерных линиях, зубчатые формы для нарезки пищевых продуктов и формовки кондитерских изделий, втулки и лезвия скрепера при производстве мороженого, матрицы для получения изделий из теста.

В станко- и приборостроении ПЭТ применяют для изготовления защитных плит, гидравлических молотов, подушек, шестерен и звездочек для конвейерных линий, направляющих (накладки на салазки) на металлорежущем оборудовании.

В машиностроении из полиэтилентерефталата изготавливают подшипники для шатунов (при возвратно-поступательном движении), шестерни непрессовой посадки, фланцы, втулки для валов в гидроцилиндрах; подшипники, работающие в условиях высокой влажности и ударных нагрузок; прокладки и втулки, эксплуатирующиеся в агрессивной среде; поршни для регулирования потока жидкости, регулировочные элементы, шкивы в ременных передачах, вакуумные мембраны в упаковочных машинах, вкладыши инжекторов.

В медицине из ПЭТ получают джиггеры для изготовления оптических линз, уплотнительные кольца и формы в оборудовании по производству таблеток. Чистота и механические свойства открыли для ПЭТ области применения, в которых действуют самые строгие гигиенические и защитные требования. В медицине и фармацевтике ПЭТ играет важную роль как упаковочный материал для лекарств или переливания крови, он служит также для изготовления хирургических нитей и сосудов или мешочков для крови при опасных инфарктах сердца.

Полиэтилентерефталат прекрасно подходит для изготовления различных пленок [6], упаковок и емкостей. Довольно много косметических продуктов и чистящих средств уже сегодня фасуется в ПЭТ-емкости. Наряду с этим, часто в ПЭТ упаковываются пищевое масло, майонез, соусы, мед, шоколадные конфеты, кофе.

Высокие потребительские свойства тары, изготовленной из ПЭТ, обеспечили этому материалу стремительный рост в производстве упаковки для напитков и пищевых продуктов [7]. ПЭТ-тара в настоящее время активно вытесняет такие традиционные виды сырья для упаковки, как стекло и картон.

На сегодняшний день рынок ПЭТ является самым быстроразвивающимся из всех полимеров и его рост составляет 10–15 % в год.

#### **Применение вторичного ПЭТ**

Из вторичного ПЭТ получают различные материалы [8, 10–18].

1. Очищенный и измельченный ПЭТ можно смешивать с другими полимерами и наполнителями и получать новые материалы со спектром других свойств. В России разработан литьевой ПЭТФ-КМ с 10 %-ным ПЭНП по ТУ-6-05-1984-85 и стеклонаполненный ПЭТФ-М-КС в соответствии с ТУ-6-19-07388-85.

2. Композиционный материал с отработанными отходами от компакт-дисков из поликарбоната фирмы «Мелодия». Смесь 10–50 %-ного поликарбоната с ПЭТ обладает улучшенной способностью к переработке, повышенными термостойкостью и сопротивлением ударным нагрузкам.

3. Смеси ПЭТ с ПА-6 с добавкой функционализированного кислотой или глицидиловым эфиром полиолефина.

4. Материал со свойствами древесины можно получать из бутылочных отходов ПЭТ, с добавлением 4–12 % отходов поликарбоната и 0,5 % вспенивающего агента, например, 5-фенилтетразола. Из полученного композита отливают различные изделия при 240–260 °С, температуре формы 16 °С со временем смыкания формы 60 с и временем впрыска расплава 60 с. Изделия или заготовки с плотностью 0,63 г/см<sup>3</sup>, как дерево, хорошо пилятся, сверлятся, скрепляются винтами, в них легко забиваются гвозди.

5. Смесь из (%): ПЭТ – 60, поликарбонат – 20, эластомер АБС – 20 – это материал с высокой прочностью к ударным нагрузкам.

6. Смесь отходов ПЭТ/ПЭВП в соотношении 3,5: 1 + 10 % каучука – блок-сополимера стирол/бутадиен/этилен SEBS, особенно модифицированного акриловой кислотой, имеет ударную вязкость (на образцах с надрезом) 65 кг-см/см, у аналогичной смеси на основе первичного ПЭТ – 73 кг-см/см. Можно получать негорючие, антистатичные, упрочненные различными волокнами (углеродным, арамидным, и др.) материалы.

7. Благодаря усовершенствованной конструкции установки фирмы «Ерема» и гибкой технологии из использованных бутылей ПЭТ получают, минуя стадию грануляции, прозрачные, блестящие листы. Используют экструдер со специальной геометрией сжимающего шнека, работающего под вакуумом с фильтром в конце процесса, действующий по принципу обратной перемотки. Такие листы обходятся намного дешевле, чем по технологии с отдельной сушкой и грануляцией.

8. Получают и нетканое полотно из использованных бутылок на оборудовании, представляющем собой экструдер с шестеренчатым насосом перед соплом, к которому подводят воздух под давлением, и расплав распыляют на вращающийся коллектор-собирающий, на котором нити склеиваются в полотно. Чтобы получить нетканое полотно, сопоставимое по качеству с исходным, рециклат ПЭТ смешивают с исходным. Таким образом, используются и отходы текстильного производства полипропилена.

9. Предложены способы получения на основе отходов ПЭТ различных лакокрасочных материалов, в том числе порошковых (гидроксил- и карбоксилсодержащих компонентов для эпоксиполиэфирных композиций), электроизоляционных лаков, алкидных олигомеров, материалов для разметки шоссейных дорог [19–21] и других. Авторы [22] предлагают использовать для получения порошковых красок продукты глицеролиза ПЭТ в сочетании с блокированными изоцианатами.

Благодаря высоким электроизоляционным свойствам, высокой структурной стойкости и формоустойчивости полиэтилентерефталат широко используется [23] при производстве компонентов электроники и электрических приборов. Материал может эффективно использоваться в качестве альтернативы металлам и термореактивным полимерам в таких сферах, как производство электроизоляционных компонентов, соленоидов, деталей измерительных приборов, фотогальванических компонентов, распределительных коробок и т. д. Высокая текучесть полимера обеспечивает возможность получать из него изделия различной формы (даже миниатюрные компоненты) с высокими эксплуатационными характеристиками.

ПЭТ успешно используется при производстве различных деталей для сферы автомобилестроения. Так, например, из этого полимера получают рычаги стеклоочистителя, корпуса механических передач, держатели фар, крышки двигателей, корпуса соединителей.

### Библиография

1. Тара и упаковка / под ред. Э.Г. Розанцева. М.: МГУПБ, 1999. 158 с.
2. Раков В.Г., Шапенков Н.М., Прудников Е.А., Сабсай О.Ю. Прогнозирование гарантийных сроков хранения технических жидкостей в ПЭТ-бутылках // Пластические массы. 1999. № 10. С. 18–20.
3. Электронный ресурс: Упаковочные материалы на основе полиэтилентерефталата. <http://www.amipak.ru>
4. Электронный ресурс: Снежков В. Упаковочные материалы на основе полиэтилентерефталата. <http://www.ainipak.ru/info/index2.shtml>.
5. Электронный ресурс: Чубыкин А. Российский рынок ПЭТ-пленок // Флексо Плюс. 2004. [https://plastinfo.ru/information/news/19255\\_04.03.2013](https://plastinfo.ru/information/news/19255_04.03.2013).
6. Брукс Д., Джайлз Дж.А. Производство упаковки из ПЭТ / под ред. О.Ю. Сабсай. 2010. 368 с.
7. Быстров Г.А., Гальперин В.М., Титов Б.П. Обезвреживание и утилизация отходов промышленных пластмасс. Л.: Химия, 1982. 264 с.
8. Патент US № 6190710B1. Plastic packaging material / М.М. Nir, A. Machado, N. Aharoni. 20.02.2001.
9. Патент РФ № 70226U1. Полимерная упаковка / И.В. Варнакова, О.В. Коваленко. Опубл. 20.01.2008 г. Бюл. № 2.
10. Чанг Д.Х. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979. 366 с.
11. Бортников В.Г. Основы технологии переработки пластических масс. Л.: Химия, 1983. 304 с.
12. Вторичное использование полимерных материалов / под ред. Любешкиной. М., Химия, 1985. 152 с.
13. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: справочник. Л.: Химия, 1982. 317 с.
14. Переработка пластмасс: справочное пособие / под ред. В.А. Брагинского. Л.: Химия, 1985. 296 с.
15. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. М.: Химия, 1984. 628 с.
16. Справочник по пластическим массам / под ред. В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. Т. 1-2. М.: Химия, 1975. 448 с.
17. Справочник по технологии изделий из пластмасс / под ред. Г.В. Сагалаева, В.В. Абрамова, В.Н. Кулезнева, С.В. Власова. М.: Химия, 2000. С. 424.
18. Техника переработки пластмасс / под ред. Н.И. Басова, В. Броя. М.: Химия, 1985. 528 с.
19. Патент РФ № 2102404. Способ получения полиэфиров / Тамазина В.Н. Опубл. 20.01.1998 г.
20. Mitrofanov R.Yu., Bochkaev P.N., Sevodin V.P. A chemical procedure for reprocessing of poly(ethylene terephthalate) waste // Russian Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80, N 6. P. 992–994.
21. Кудюков Ю.П., Маслош В.З., Савицкая А.В., Литвинова Е.В. Переэтерификация полиэтилентерефталата полиолами // Лакокрасочные материалы и их применение. 1993. № 3. С. 3–4.
22. Афанасьев А.В. Получение твердых гидроксилсодержащих полиэфиров из отходов лавсана для порошковых полиуретановых композиций // Химия и технол. пр-ва, перераб. и применения ПУ и сырье для них: тезисы докл. сес. конф. Суздаль, 1988. С. 133.
23. Электронный ресурс: ПЭТФ становится предпочтительным материалом во многих сферах применения (обзор). <https://plastinfo.ru/information/articles/686/>.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ  
И ИХ СОДЕРЖАНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГЕРМЕТИКОВ  
НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА**

**Забуга Н.Н.\*, Климешина Е.Ю., Котова С.В.**

*МИРЭА – Российский технологический университет*

**\*nickzab7@gmail.com**

**Аннотация.** В работе проведено исследование различных типов минеральных наполнителей (мел, каолин, тальк) в составе неотверждаемых эластомерных герметизирующих композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28АМН с целью повышения таких эксплуатационных характеристик, как адгезия к металлу, водопоглощение и маслостойкость.

**Ключевые слова:** бутадиен-нитрильный каучук, наполнитель, адгезионная прочность, герметик, мастика, эластомерная композиция

**STUDY OF THE INFLUENCE OF MINERAL FILLERS AND THEIR CONTENT ON THE  
PERFORMANCE PROPERTIES OF SEALANTS BASED ON NITRILE-BUTADIENE RUBBER**

**Zabuga N.N., Klimeshina E.Yu., Kotova S.V.**

*MIREA – Russian Technological University*

**Abstract.** The work carried out a study of various types of mineral fillers (chalk, kaolin, talcum) in the composition of non-curing elastomeric sealing compositions based on nitrile butadiene rubber in order to improve such performance characteristics as adhesion to metal, water absorption and oil resistance.

**Keywords:** nitrile butadiene rubber, filler, adhesive strength, sealant, mastic, elastomeric composition

**Введение**

Промышленные рецептуры эластомерных герметизирующих композиций (ЭГК) на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) содержат следующие компоненты: мел марки МТД-2 в качестве наполнителя, хлорпарафин марки ХП-470 в качестве пластификатора, диоксид титана в качестве красителя (белил) и добавки для придания материалу диэлектрической проницаемости. Содержание наполнителя в герметизирующей мастике может составлять 180 масс. ч. на 100 масс. ч. полимерной основы, поэтому выбор наполнителя во многом определяет эксплуатационные свойства получаемого материала. К недостаткам герметика, содержащего мел в качестве наполнителя, можно отнести недостаточно высокие показатели адгезионных свойств, низкие показатели маслостойкости и водостойкости. Поэтому целью данного исследования является подбор альтернативных минеральных отечественных наполнителей, положительно влияющих на технологические и эксплуатационные характеристики герметиков, а также определение их оптимального содержания в ЭГК.

**Результаты и обсуждение**

Исследуемые герметики получали в смесителе «Brabender» при скорости вращения роторов 40 об/мин и температуре 100 °С. Процесс смешения длится 45 минут.

Исследование влияния наполнителя на вязкость ЭГК проводится в согласно с ГОСТ Р 54552-2011 с использованием вискозиметра MV3000 Basic при температуре 100 °С. На *рис. 1* представлена диаграмма, которая отражает полученные в ходе испытания значения вязкости по Муни. По сравнению с базовой рецептурой, при содержании мела, равном 200 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК, вязкость композиции повышается на 16 % при содержании мела, равном 220 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК – на 59 %.

При замене мела на каолин в базовой рецептуре, вязкость исследуемого образца повышается на 24 %. При дальнейшем увеличении содержания каолина также наблюдается рост вязкости ЭГК. Вязкость образца при содержании наполнителя, равном 200 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК, повышается на 123 %, по сравнению с промышленным образцом. Если повысить содержание до 220 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК, значение вязкости по Муни возрастает на 124 %, по сравнению с промышленным образцом.

Использование талька в качестве минерального наполнителя в базовой рецептуре снижает вязкость мастики на 24 %. С увеличением содержания талька, равном 200 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука и 220 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, вязкость образцов повышается на 16 % и на 37 % соответственно, по сравнению с промышленным образцом.

Повышение вязкости снижает их усадку и, как следствие, снижает расход продукции при нанесении на субстрат. Изменение вязкости можно обосновать изменением структуры полимерной матрицы [5].

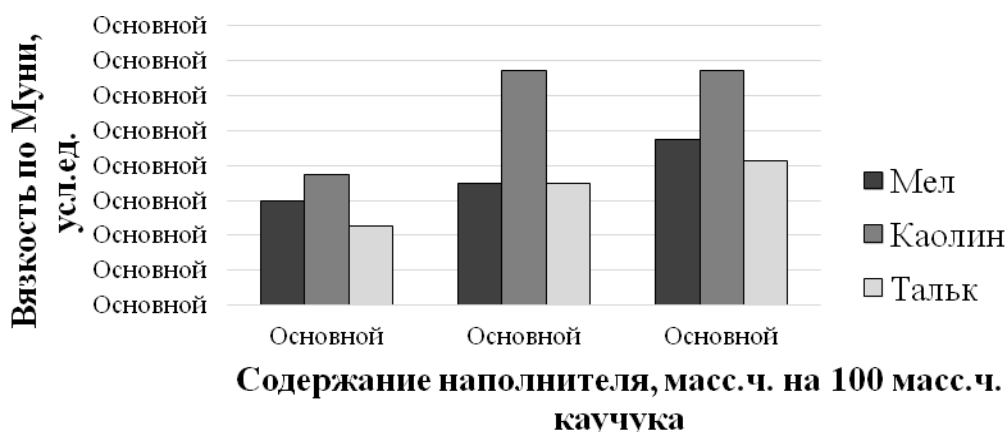


Рис. 1. Зависимость вязкости ЭГК от содержания наполнителя

Исследование прочности связи «металл-металл» при сдвиге проводилось в соответствии с ГОСТ 14759–69 на универсальной испытательной машине модели «AL-3000U».

Ввиду использования ЭГК в качестве создания непроницаемого слоя в месте соединения двух деталей конструкций существует необходимость оценки их адгезионных свойств к различным субстратам.

На *рис. 2* показана зависимость прочности связи «металл-металл» от содержания наполнителя в образце. Можно видеть, что с увеличением содержания мела адгезионная прочность соединения ЭГК с субстратом уменьшается на 25 %. При использовании каолина в качестве наполнителя эластомерной композиции, показатель прочности связи «металл-металл» снижается. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя снижает данный показатель на 20 %. При замене мела на тальк в базовой рецептуре прочность связи мастики при сдвиге «металл-металл» также снижается. Увеличение содержания талька до 200 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК снижает адгезионные свойства образца на 25 %, увеличение содержания до 220 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК – на 27 %.

Результаты можно обосновать следующим фактором: структура частиц наполнителей анизотропна, их используют в качестве антиадгезива при опудривании резиновых смесей, следовательно, образцы с более высоким содержанием минеральных наполнителей имеют низкие значения прочности [1].

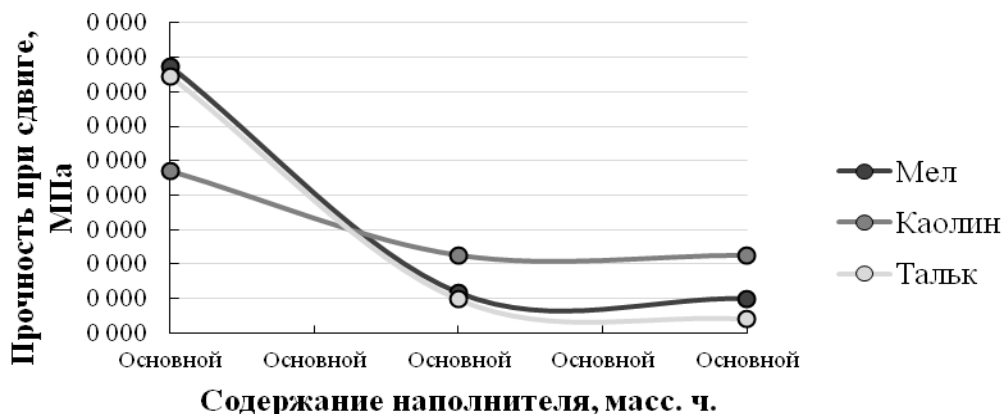


Рис. 2. Зависимость прочности связи «металл-металл» ЭГК при сдвиге от содержания наполнителя

Определение стойкости к воздействию полярного растворителя (воды) проводится в соответствии с ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Показания снимались на 1, 3 и 7 сутки. Обработка полученных экспериментальных данных осуществляется согласно формуле (1) [7]:

$$\Delta m = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100 \%, \quad (1)$$

где  $m_1$  — масса образца после погружения, г;  $m_0$  — масса образца до испытания, г.

Определение стойкости к воздействию различных агрессивных сред важно с теоретической точки зрения: испытание дает возможность спрогнозировать изменения структуры композиции, влияющие на герметичность адгезионного покрытия под действием воды.

Результаты испытания представлены в виде диаграммы, показанной на рис. 3. По сравнению с промышленным образцом, степень водопоглощения при увеличении содержания мела до 200 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК и до 220 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК возрастает на 38 % и на 42 % соответственно. Использование талька в качестве минерального наполнителя ЭГК в базовой рецептуре повышает стойкость образца к воздействию воды на 57 %, по сравнению с промышленным образцом. Значение степени водопоглощения герметиков с содержанием талька, равным 200 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК, снижаются на 56 %, по сравнению с промышленным образцом. Увеличение содержания до 220 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК снижает степень водопоглощения на 55 %, по сравнению с промышленным образцом.

По итогам исследования стойкости ЭГК к набуханию в воде, показатели образцов мастик с применением талька имеют самые низкие значения водопоглощения, что отражено на диаграмме.

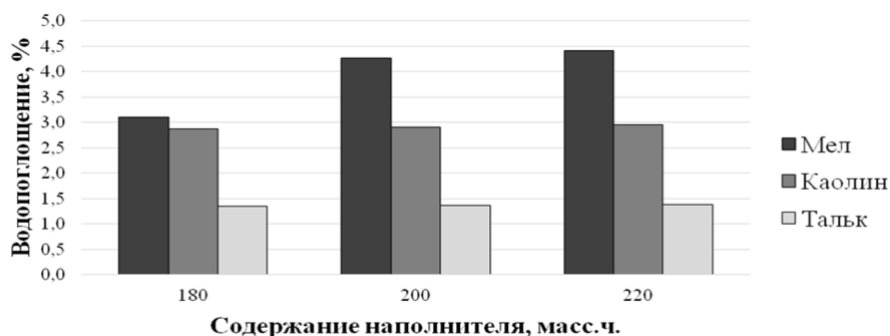


Рис. 3. Зависимость стойкости ЭГК к набуханию в полярном растворителе от содержания наполнителя

Определение стойкости к воздействию масла проводится в соответствии с ГОСТ ИЕС 60811-2-1-2011. Композиции выдерживаются в среде промышленного масла И-40 в течение суток при температуре  $100 \pm 2$  °С в климатической камере модели СМ-60/180-80 ТВХ. Обработка экспериментальных данных осуществляется согласно формуле (1). Рекомендуемые значения маслостойкости должны составлять  $10 \pm 1$  %.

Результаты испытания образцов ЭГК на маслостойкость представлены в виде диаграммы на рис. 4.

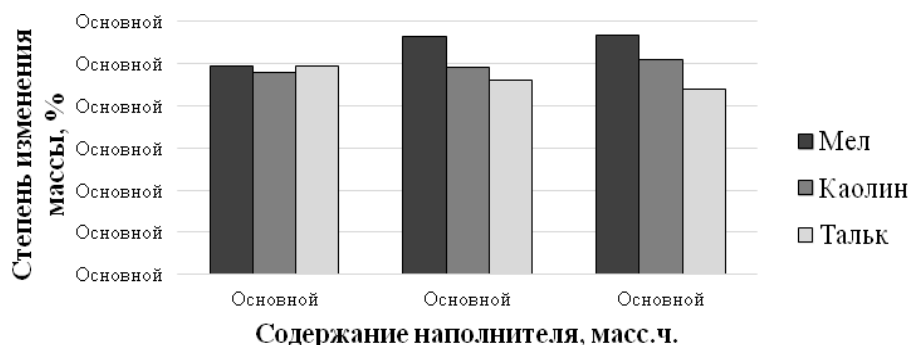


Рис. 4. Зависимость показателя маслостойкости ЭГК от содержания наполнителя

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что использование талька как минерального наполнителя ЭГК, а также увеличение его содержания до 220 масс. ч. на 100 масс. ч. БНК способствуют улучшению показателя маслостойкости на 11 %, по сравнению с промышленным образцом, в то время как увеличение содержания мела, наоборот, понижает данный показатель.

### Выводы

Проведенные исследования позволяют выбрать оптимальное содержание наполнителя для ЭГК в зависимости от условий их эксплуатации:

- с целью увеличения вязкости неотверждаемых герметиков на основе БНК можно использовать в качестве наполнителя каолин или тальк с содержанием, равным 220 масс. ч. Данное рецептурное решение позволяет повысить вязкость на 124 % с каолином, а с тальком – на 37 %;
- для производства герметиков с более высокими показателями прочности связи «металл-металл» в рецептуру необходимо вводить 180 масс. ч. наполнителя;
- использование в качестве минерального наполнителя талька приводит к получению герметиков с улучшенным показателем водопоглощения. Применение данного наполнителя повышает стойкость ЭГК к воздействию воды на 56 % при содержании, равном 200 масс. ч., относительно базовой рецептуры;
- для обеспечения высокой стойкости мастики к воздействию агрессивной среды нагретого масла рекомендуется вводить 220 масс. ч. талька, что позволяет повысить маслостойкость на 11 %.

### Библиография

1. Клосовски Д., Вольф А.Т. Герметики. Состав, свойства, применение: справочник: пер. с англ. яз. 2-го изд.; под ред. О.А. Елисеева. СПб.: ЦОП «Профессия», 2022. 584 с.
2. ГОСТ Р 59523-2021 Группа А57. Материалы строительные герметизирующие отверждающиеся. Общие технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2021.
3. Клеи и герметики / под ред. Д.А. Кардашов. М.: Химия, 1978. 197 с.
4. Бутадиен-нитрильный каучук [Электронный ресурс]. – Режим доступа свободный: <https://www.sibur.ru/upload/documents/БНКС%20ТДС.pdf> (дата обращения 22.05.2024).
5. Большой справочник резинщика. Ч. 1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. 744 с.
6. ГОСТ 14759-69. Метод определения прочности при сдвиге. М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.
7. ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Определение стойкости к воздействию жидкостей. М.: Стандартинформ, 2011.

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКИЛИРОВАННЫХ АМИНОКИСЛОТ

Кокоева А.А.\*, Малкандуев Ю.А., Бегиева М.Б.

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

\*al-aneta@mail.ru

**Аннотация.** В данной статье рассматриваются оптические свойства алкилированных аминокислот, что влияет на их спектроскопические характеристики, такие как абсорбция и флуоресценция, и делает их интересными для исследования в области химизма и биохимии. В работе анализируются изменения в оптических свойствах, в зависимости от длины алкильной цепи и структуры подструктур, что позволяет выявить закономерности, влияющие на взаимодействие таких аминокислот с окружающей средой. Рассматриваются потенциалы применения алкилированных аминокислот в оптической и сенсорной технологиях, а также в медицине.

**Ключевые слова:** аминокислоты, радикальная полимеризация, алкилирование аминокислот, наноккомпозит, модифицированная глина, оптическая активность, удельное вращение плоскости поляризации, угол поворота

## OPTICAL PROPERTIES OF ALKYLATED AMINO ACIDS

Kokoeva A.A., Malkanduev Yu.A., Begieva M.B.

*Kabardino-Balkarian State University*

**Abstract.** This paper discusses the optical properties of alkylated amino acids, which affects their spectroscopic characteristics such as absorption and fluorescence, making them interesting for research in the field of chemistry and biochemistry. The paper analyzes changes in optical properties depending on the length of the alkyl chain and the structure of the substructures, which allows us to identify patterns that affect the interaction of such amino acids with the environment. The potential for the use of alkylated amino acids in optical and sensor technologies, as well as in medicine, is also discussed.

**Keywords:** amino acids, radical polymerization, alkylation of amino acids, nanocomposite, modified clay, optical activity, specific rotation of the plane of polarization, rotation angle

### Введение

Аминокислоты являются основными строительными блоками белков и играют важную роль в биохимических процессах, происходящих в живых организмах. В последние десятилетия внимание ученых все больше привлекают алкилированные аминокислоты, которые представляют собой производные аминокислот, в молекулы которых введены алкильные группы. Эти изменения не только влияют на физико-химические свойства молекул, но и существенно изменяют их взаимодействие в биологических системах, а также оптические характеристики. Оптические свойства алкилированных аминокислот имеют большое значение для понимания механизмов их действия в биосистемах. Алкилирование может изменить уровень полярности аминокислот, их способность к образованию водородных связей и пространственную конфигурацию, что, в свою очередь, отражается на их взаимодействии с другими молекулами. Изменения в структуре молекул приводят к заметным изменениям в их спектроскопических свойствах, таких как поглощение света и флуоресценция. Это открывает новые горизонты для их применения в различных областях, включая фотонику, визуализацию в биомедицине и разработку но-

вых сенсорных систем. Кроме того, изучение оптических свойств алкилированных аминокислот может помочь в разработке эффективных лекарственных препаратов и диагностических систем. Например, эти свойства могут быть использованы для создания новых флуоресцентных красителей, специфичных к определённым биомолекулам, что может оказать влияние на методы диагностики и терапию различных заболеваний.

Тем не менее, несмотря на всеобъемлющий интерес к алкилированным аминокислотам, существует недостаток систематически собранных данных о спектроскопических исследованиях этих соединений. Это создает необходимость для более глубокого анализа и понимания их оптических характеристик. В данной статье мы сосредоточимся на исследовании оптических свойств алкилированных аминокислот, рассмотрим методы их изучения и представим результаты, которые помогут углубить наши знания в этой области и расширить возможности применения алкилированных аминокислот в науке и промышленности.

Из известных в настоящее время классов веществ важное место занимают алкилированные  $\alpha$ -аминокислоты. Это связано с широким спектром применения в качестве лекарственных средств обладающих нейропротекторными свойствами электролитов для химического нанесения металлических покрытий, с целью укрупнения частиц осадка и т. д. [1–4]. С другой стороны, алкилированные аминокислоты являются потенциальными биологически активными веществами [5]. В настоящее время они уже входят в состав современных высокоактивных противораковых и болеутоляющих препаратов, средств для борьбы с наркотической зависимостью и других важных медицинских средств. С этих позиций значительный теоретический и практический интерес представляет разработка методов синтеза алкилированных  $\alpha$ -аминокислот. В настоящее время не вызывает сомнения перспективность использования так называемых «умных» полимеров для решения проблемы направленного транспорта лекарственных препаратов в живом организме. Одним из наиболее универсальных способов получения лекарственных препаратов направленного действия является иммобилизация лекарства на полимерном носителе, способном выполнять векторные функции, т. е. транспортировать лекарство в определенный участок организма. К таким носителям следует отнести полимеры, макромолекулы которых могут при изменении некоторых параметров претерпевать конформационные изменения, приводящие к фазовым переходам [6]. Биологически активные полипептиды являются именно такими полимерными материалами. Введение алкилирующих групп в аминокислотные составляющие пептидов приводит к увеличению биологической активности пептидных звеньев, конформационным ограничениям и, кроме того, увеличивает метаболическую стабильность [7]. Алкилированные  $\alpha$ -аминокислоты могут быть получены непосредственно от соответствующих аминокислот, но ключевой шаг – окисление функциональной аминогруппы, чтобы создать соответствующую  $\alpha$ -нитрокислоту в реакции с быстрой и очень высокой выработкой, сопровождаемой алкилированием передачи фазы и наконец сокращением к желаемой  $\alpha$ -алкилированной аминокислоте. Интерес к исследованию оптических свойств в нанотехнологии обусловлен ярко выраженной практической направленностью и рядом преимуществ.

Целью работы была отработка методики синтеза мономера и нанокompозитов, подтверждение структуры и исследование оптически активных свойств, определение величины удельного вращения плоскости поляризации  $[\alpha]$  для алкилированных аминокислот – N,N-диаллилвалина (N,N-DV) и N,N-диаллиллейцина (N,N-DL).

#### Метод исследования

Спектры  $^{13}\text{C}$  ЯМР регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах  $^{13}\text{C}$  10,115 МГц, при температуре 35–40°C. Точность измерения химических сдвигов составило  $\pm 0,03$  м.д.

ИК-спектры регистрировались на Spekord M-82 в области 4000–400  $\text{см}^{-1}$ . Тонко измельченный образец полимера смешивается с порошком KBr и прессуется под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 %.

Оптические свойства мономеров изучали с помощью универсального поляриметра СУ-4. При  $T = 293$  К при разной концентрации мономеров в 6 н растворе соляной кислоты. Для оптически активных веществ угол поворота определяли формулой

$$\varphi = [\alpha] l C,$$

где  $\varphi$  – угол поворота,  $C$  – концентрация раствора (масса вещества в единице объема),  $l$  – толщина слоя

раствора (длина трубки с раствором),  $[\alpha]$  – удельное вращение плоскости поляризации и численно равен углу поворота (в градусах), при  $C=1$  г/см<sup>3</sup>. В экспериментах использовали реагенты отечественного производства марки х.ч.

Валин (аминоизопентановая кислота Val, V)  $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$  – типичная алифатическая аминокислота. Валин – необходимый компонент пищи для животных и человека (незаменимая кодируемая аминокислота). Встречается во всех организмах в свободном виде и в составе белков, входит в состав некоторых антибиотиков (например, валиномицина). В организме происходит обратимое превращение L-валина в кетоизовалериановую кислоту.

Лейцин (аминоизогексановая кислота, 2-амино-4-метилвалериановая кислота, Leu, L)  $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$ , молекулярная масса 131,17; бесцветные кристаллы. По химическим свойствам – типичная алифатическая  $\alpha$ -аминокислота, L-лейцин – необходимый компонент пищи для человека и животных (незаменимая аминокислота). Встречается во всех организмах в составе молекул белков и пептидов. D-лейцин входит в состав грамицидина А и некоторых других природных веществ.

Бромистый и хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над хлоридом кальция, температура кипения бромистого аллила – 69,5–70,0 °С.

Инициатор – персульфат аммония (ПСА), продукт марки «ч.д.а.» Перекристаллизовывали из бидистиллированной воды, сушили в вакууме до постоянного веса.

Активированную натриевую форму монтмориллонита готовили из природной глины месторождения Герпегеж (Россия, Кабардино-Балкарская Республика), катионообменная емкость 95 мг экв / 100 г глины. Модифицированную органоглину использовали для получения полимерного композита. Нанокompозиты получали введением в реакцию радикальной полимеризации при достижении полного диспергирования натриевой формы монтмориллонита (0,3–3,0 % от массы мономера) в присутствии радикального инициатора персульфата аммония.

### Результаты и их обсуждение

В наших исследованиях проводили реакцию алкилирования двух L-аминокислот: L-валина и L-лейцина.

#### *Получение N,N-диаллилвалина*

Мономер получали алкилированием L-валина хлористым аллилом при охлаждении. В водно-спиртовом растворе валин превращали в натриевую соль воздействием раствора щелочи, затем при охлаждении прикапывали хлористый аллил в течение 15–30 – мин, температуру синтеза доводили до 75 °С и синтез проводили при данной температуре в течение 3–5 – часов, что приводило к получению N,N-DV. После окончания реакции реакционную смесь постепенно вливали в сухой ацетон порциями. Мономер в виде хлопьев собирался на поверхности ацетона, при этом соли выпадали в осадок. Хлопья отфильтровывали на воронке Бюхнера, тщательно промывали сухим ацетоном, затем в эксикаторе сушили над оксидом фосфора (V) до постоянного веса. Мономер светло-коричневого цвета с температурой плавления 354 °С с разложением, а исходной аминокислоты – 295–298 °С. Структура синтезированного мономера N,N-DV подтверждена <sup>13</sup>C – ЯМР спектроскопией.

#### *Получение N,N- диаллиллейцина*

Мономер получали алкилированием L-лейцина хлористым аллилом при охлаждении. Температуру реакционной смеси доводили до 75 °С и синтез проводили при данной температуре в течение 6–8 часов, что приводило к получению N,N-DL. После окончания реакции реакционную смесь постепенно вливали в сухой ацетон порциями. Мономер в виде хлопьев собирался на поверхности ацетона, при этом соли выпадали в осадок. Хлопья отфильтровывали на воронке Бюхнера, тщательно промывали сухим ацетоном, затем в эксикаторе сушили над оксидом фосфора (V) до постоянного веса. Мономер светло-желтого цвета с температурой плавления – 370±2 °С с разложением, а исходной аминокислоты – 332 °С. Почти все природные биологические соединения, содержащие хиральный центр, встречаются только в какой-нибудь одной стереоизомерной форме D или L. За исключением глицина, у которого нет асимметрического атома углерода, все аминокислоты, входящие в состав молекул белков, являются L-стереоизомерами. Этот вывод был сделан на основе многочисленных тщательно проведенных химических исследований, в которых оптические свойства аминокислот сопоставлялись с их поведением в химических реакциях (таблица).

Значения угла поворота и удельного вращения плоскости поляризации  
для аминокислот и их алкильных производных

| Вещество          | C, г/см <sup>3</sup> | T, К | φ, °     | [α]        |
|-------------------|----------------------|------|----------|------------|
| L-валин           | 0,2                  | 293  | 4,9 [10] | +27 [10]   |
| L-лейцин          |                      |      | 2,1 [10] | +15,6 [10] |
| N,N- диаллилвалин |                      |      | 0,25     | +6,5       |
| N,N-диаллиллейцин |                      |      | 0        | 0          |

### Заключение

Из полученных данных видно, что мономер N,N-DV является оптически L – активным. При этом значение угла поворота и значение удельного вращения плоскости поляризации меньше, чем в исходной L-валлине. Исследования показали, что N,N-DL теряет оптическую активность. Исследования показали, что введение алкильных заместителей в структуру α-аминокислот и, следовательно, увеличение гидрофобности мономера способствует уменьшению оптической активности, вследствие влияния стерических факторов. Эти данные подтверждаются полученными нами значениями  $[\alpha] = +6,5$  для N,N-DV, – и  $[\alpha] = 0$  для N,N-DL.

Результаты исследования могут быть полезны для разработки новых материалов с заданными оптическими свойствами и для улучшения понимания функциональных возможностей аминокислот в биологических системах.

### Библиография

1. Дрябина С.С., Малышева Ж.Н., Навроцкий А.В., Новаков И.А. Регулирование устойчивости водных дисперсий катионными полиэлектролитами // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2019. № 12 (235). С. 43–59.
2. Кокоева А.А., Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Докшукина М.А. Кондуктометрический метод определения электропроводности растворов полиэлектролитов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. № 11. С. 177–183.
3. Альмова А.А. Синтез и исследование физико-химических свойств поли- N,N-диаллиламиноэтановой кислоты // В мире научных открытий. 2001. № 9-1 (21). С. 355–362.
4. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. N-винилпирролидон в реакциях радикальной сополимеризации // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, № 2. С. 3–22.
5. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Хараев А.М., Сивов Н.А., Малкандуев Ю.А. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. № 3. С. 53–58.
6. Патент РФ № 2439086. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Ю.А. Малкандуев, А.К. Микитаев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова. Опубл. 10.01.2012 г. Бюл. № 1.
7. Бегиева М.Б., Кокоева А.А., Геккиева З., Малкандуев Ю.А. Синтез диаллиламиноэтановой кислоты и определение электропроводных свойств материалов на ее основе // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8, № 3. С. 32–39.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫБОРА МАТЕРИАЛА ЖИДКОЙ ФАЗЫ  
ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДВУХФАЗНОЙ СХЕМОЙ АРМИРОВАНИЯ**

**Косенко Е.А.\*, Баурова Н.И.**

*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)*

**\*KosenkoKate@mail.ru**

***Аннотация.** Обоснование выбора оптимального материала жидкой фазы композитов с двухфазной схемой армирования осуществлялось, исходя из решения многокритериальной задачи оптимизации методами идеальной точки и равномерной оптимизации при использовании в качестве основных критериев оптимальности результатов экспериментальных исследований этих материалов по оценке прочности при растяжении и ударе, а также потерь этих показателей в условиях влияния низких отрицательных температур (–30 и –50 °C).*

**Ключевые слова:** жидкая фаза, идеальная точка, отрицательные температуры, природоподобие, прочность, равномерная оптимизация

**OPTIMIZATION OF THE CHOICE OF LIQUID PHASE MATERIAL  
IN THE PRODUCTION OF PRODUCTS FROM FIBROUS POLYMER COMPOSITE  
MATERIALS WITH TWO-PHASE REINFORCEMENT SCHEME**

**Kosenko E.A., Baurova N.I.**

*Moscow automobile and road construction state technical university (MADI)*

***Abstract.** Justification of the choice of the optimal material of the liquid phase of composites with a two-phase reinforcement scheme was carried out on the basis of solving the multi-criteria problem of optimization by methods of ideal point and uniform optimization when used as the main optimization criteria the results of the experimental studies of these materials on the evaluation of tensile and impact strength, as well as losses of these values under conditions of influence of low negative temperatures (–30 and –50 °C).*

**Keywords:** liquid phase, ideal point, negative temperatures, nature-likeness, strength, uniform optimization

**Введение**

Благодаря комплексу уникальных эксплуатационных свойств и широким технологическим возможностям полимерные композиционные материалы (ПКМ) получили широкое распространение в различных отраслях промышленности, в частности авиастроении, автомобилестроении, машиностроении, судостроении, при производстве деталей и конструкций ракетно-космической техники и пр. [1, 2]. Расширение областей применения ПКМ и номенклатуры изготавливаемых из них изделий стимулирует композитное материаловедение к расширению комплекса их функциональных свойств, что в основном реализуется созданием гибридных и полиматричных материалов, а также посредством специальных поверхностных обработок волокнистых наполнителей и модификации матричных материалов [3–7]. Однако существующие методы не позволяют создать ПКМ, обладающие комплексом трудно сочетаемых свойств: высокой прочностью при статических, циклических и ударных нагрузках, а также стабильностью прочностных показателей в условиях низких отрицательных температур. Таким образом, в области технологии переработки ПКМ существует актуальная межотраслевая проблема по созданию

прочных, жестких и долговечных композитов, длительно работоспособных в условиях знакопеременных и ударных нагрузок, в том числе при низких отрицательных температурах. При этом решение данной проблемы должно осуществляться не только на уровне определения оптимального сочетания компонентов, повышающих эксплуатационные характеристики ПКМ, но также разработкой экономически эффективной технологии формования деталей из них.

Одним из направлений создания ПКМ с уникальным комплексом трудносочетаемых свойств является разработка их природоподобной структуры, подобной таким материалам, как живая древесина и некоторые виды минералов, обладающих высокими показателями прочности, благодаря наличию в их структуре промежуточных слоев пониженной прочности или жидкого сока (у древесины). Промежуточные слои пониженной прочности реализуют механизм торможения трещины поверхностью раздела, а жидкий сок в ветвях древесины предотвращает накопление повреждений при деформациях.

Принцип создания ПКМ с природоподобной структурой основан на том, что наряду с традиционными волокнистыми материалами в качестве армирующего состава в структуре композита с предельно высокой анизотропией используется мономерный (эластомерный или олигомерный) материал, не вступающий в химическое и межмолекулярное взаимодействие с материалом и формирующий в структуре ПКМ самостоятельную жидкую фазу. В работе эти материалы получили название ПКМ с двухфазной схемой армирования: одна фаза – это традиционный жесткий армирующий материал (ткани и ленты), вторая – материал жидкой фазы. Основной задачей материала жидкой фазы в ПКМ является предотвращение накопления повреждений при деформациях и осуществление релаксации напряжений.

Технология формования изделий из ПКМ с двухфазной схемой армирования заключается в вакуумформовании пакета тканых препрегов холодного отверждения, в котором на один или несколько слоев (кроме замыкающего) по заданным схемам наносится материал жидкой фазы. Эта технология, по сравнению с вакуумной инфузией, не требует технического переоснащения производства, а дополнительные затраты связаны только с приобретением материалов жидкой фазы, которые во многом компенсируются сокращением затрат на приобретение вспомогательных материалов для формования.

Многочисленные экспериментальные исследования показали, что использование в качестве материалов жидкой фазы диметакрилата триэтиленгликоля (мономера), являющегося основой всех анаэробных клеев, при снижении модуля упругости позволяет повысить прочность при растяжении и ударную прочность, в том числе в условиях влияния низких отрицательных температур ( $-30$  и  $-50^{\circ}\text{C}$ ), а также прочность при циклическом изгибе и растяжении. Использование в качестве материала жидкой фазы силиконового герметика (эластомера) приводит к некоторому снижению прочности при растяжении, однако обеспечивает минимизацию потери прочностных свойств при переходе в область низких отрицательных температур, позволяет повысить ударную прочность и длительную прочность ПКМ при циклическом растягивающем и изгибном нагружении. Синтетический воск (олигомер) позволяет достигнуть повышения ударной прочности, в том числе при низких отрицательных температурах [8–10]. При этом наилучшие прочностные характеристики достигаются при содержании материала жидкой фазы в ПКМ до 5 мас. ч.

Причинами повышения прочности ПКМ с двухфазной схемой армирования являются: релаксация напряжений, пластичное поведение эпоксидной матрицы при нагружении, увеличение работы разрушения между элементарным волокном и полимерной матрицей и снижение трения между волокнами армирующего наполнителя.

**Целью данной работы** является оптимизация выбора материала жидкой фазы для производства изделий из ПКМ с двухфазной схемой армирования, работающих в условиях статического и ударного нагружения, в том числе при низких отрицательных температурах.

Определение оптимального материала жидкой фазы осуществлялось на основании решения задач многокритериальной оптимизации двумя методами: идеальной точки и равномерной оптимизации. В качестве численных значений используемых критериев приняты результаты испытаний образцов углепластиков и базальтопластиков (для критериев модуля упругости и температуры стеклования), изготовленных на основе эпоксидных связующих с аминными отвердителями и содержащих минимальное количество материала жидкой фазы (табл. 1 и 2).

Таблица 1

Экспериментальные данные и результаты оптимизации методом идеальной точки

| Показатели                              | Без материала жидкой фазы | Материал жидкой фазы          |                      |      |
|-----------------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|------|
|                                         |                           | Диметакрилат триэтиленгликоля | Силиконовый герметик | Воск |
| $\Delta\sigma^{-30}$ , МПа              | 440                       | 490                           | 300                  | 540  |
| $\Delta\sigma^{-50}$ , МПа              | 530                       | 590                           | 220                  | 545  |
| $\Delta a_n^{-30}$ , кДж/м <sup>2</sup> | 16                        | 30                            | 17                   | 2    |
| $\Delta a_n^{-50}$ , кДж/м <sup>2</sup> | -14*                      | -10*                          | 17                   | 29   |
| $Z_{\text{доп}}$ , руб                  | 0                         | 2300                          | 180                  | 90   |
| R                                       | 1,1                       | 1,9                           | 0,9                  | 1,7  |

\* знак «-» означает увеличение показателя.

Таблица 2

Экспериментальные данные и результаты оптимизации методом равномерной оптимизации

| Показатели                     | Без материала жидкой фазы | Материал жидкой фазы          |                      |       |
|--------------------------------|---------------------------|-------------------------------|----------------------|-------|
|                                |                           | Диметакрилат триэтиленгликоля | Силиконовый герметик | Воск  |
| $\square_{+25}$ , МПа          | 1800                      | 1960                          | 1510                 | 710   |
| $\square_{-30}$ , МПа          | 1360                      | 1470                          | 1210                 | 170   |
| $\square_{-50}$ , МПа          | 1270                      | 1370                          | 1290                 | 165   |
| $a_{+25}$ , кДж/м <sup>2</sup> | 96                        | 150                           | 117                  | 105   |
| $a_{-30}$ , кДж/м <sup>2</sup> | 80                        | 120                           | 100                  | 103   |
| $a_{-50}$ , кДж/м <sup>2</sup> | 110                       | 160                           | 100                  | 76    |
| E, МПа                         | 36500                     | 25250                         | 36040                | 33950 |
| $T_g$ , °C                     | 71                        | 71                            | 72                   | 68    |
| $\Sigma$                       | 4,86                      | 6,75                          | 5,51                 | 1,52  |

### Многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы с использованием метода идеальной точки

При обосновании выбора оптимального материала жидкой фазы с помощью метода идеальной точки в качестве критериев оптимальности принимаемого решения использованы: величина потерь прочности при растяжении при температуре -30 °C ( $\Delta\sigma^{-30}$ ), -50 °C ( $\Delta\sigma^{-50}$ ); величина потерь ударной прочности при температуре -30 °C ( $\Delta a^{-30}$ ), -50 °C ( $\Delta a^{-50}$ ); величина дополнительных затрат на закупку материалов ПКМ, ( $Z_{\text{доп}}$ ).

Выбранные критерии имеют разную размерность, и поэтому для решения задачи оптимизации они были представлены безразмерными величинами. Преобразование используемых критериев в безразмерную величину для решения задачи оптимизации методом идеальной точки осуществлялось с помощью выражения (1)

$$f_i^j(x) = \frac{f_i^{\min} - f_i(x)}{f_i^{\min} - f_i^{\max}}, \quad i = \overline{1, n}, \quad (1)$$

где  $f_i^{\max} = \max_{x \in D} f_i(x)$ ,  $f_i^{\min} = \min_{x \in D} f_i(x)$ ,  $f_i^{\min} \neq f_i^{\max}$ , D – область допустимых решений модели для j-го состава ПКМ, n – количество используемых критериев.

Функция  $f_i^{\min} - f_i(x)$  является метрикой расстояния до идеальной точки. Расстояние до идеальной точки (R) для j-го состава ПКМ описывается выражением

$$R = \sqrt{\sum_{i=1}^n f_i^j(x)^2} \rightarrow \min, \quad x \in D. \quad (2)$$

Преобразуем уравнение (2) в соответствии с условием решаемой задачи и выбранными критериями:

$$R = \sqrt{f^j(\Delta\sigma^{-30})^2 + f^j(\Delta\sigma^{-50})^2 + f^j(\Delta a^{-30})^2 + f^j(\Delta a^{-50})^2 + f^j(3_{don}^{-30})^2} \rightarrow \min. \quad (3)$$

Задача определения оптимального материала жидкой фазы решалась как задача определения минимального значения до идеальной точки при условии равной значимости всех критериев. Полученные результаты приведены в табл. 1.

В результате проведенных расчетов установлено, что оптимальным материалом жидкой фазы для выбранных критериев является силиконовый герметик, для которого  $R=0,9$ .

### **Многокритериальная оптимизация материала жидкой фазы с использованием метода равномерной оптимизации**

При значительном количестве показателей, характеризующих свойства ПКМ, среди которых невозможно выбрать один в качестве критерия оптимальности, прибегают к выбору обобщенного критерия, который определяют как свертку частных критериев исследуемых свойств. Метод свертывания критериев заключается в преобразовании частных критериев в нормализованном виде в один суперкритерий. При аддитивной свертке суперкритерий обычно строится как взвешенная сумма частных критериев. Частным случаем аддитивной свертки является метод равномерной оптимизации, при котором весовые коэффициенты принимаются равными друг другу. Задача определения оптимального материала жидкой фазы методом равномерной оптимизации сформулирована как задача максимизации показателей механических свойств ПКМ.

В качестве критериев оптимальности использованы: среднее значение прочности при растяжении при температуре +25 °C ( $\sigma_{+25}$ ), -30 °C ( $\sigma_{-30}$ ), -50 °C ( $\sigma_{-50}$ ); среднее значение ударной прочности при температуре +25 °C ( $a_{+25}$ ), -30 °C ( $a_{-30}$ ), -50 °C ( $a_{-50}$ ); модуль упругости при изгибе (E); температура стеклования ( $T_g$ ).

Преобразование критериев в безразмерные величины осуществлялось по формуле

$$f_i^j(x) = \frac{f_i(x) - f_i^{\min}}{f_i^{\max} - f_i^{\min}}, \quad i = \overline{1, n}. \quad (4)$$

Оптимальным будет являться состав ПКМ, удовлетворяющий следующему условию:

$$E = \sum_{i=1}^n f_i^j(x) \rightarrow \max, \quad x \in D. \quad (5)$$

Преобразуем уравнение (5) в соответствии с условием решаемой задачи и выбранными критериями:

$$E = f^j(\sigma_{+25}) + f^j(\sigma_{-30}) + f^j(\sigma_{-50}) + f^j(a_{+25}) + f^j(a_{-30}) + f^j(a_{-50}) + f^j(E) + f^j(T_g) \rightarrow \max. \quad (6)$$

В результате проведенных расчетов установлено, что оптимальным материалом жидкой фазы для выбранных критериев является диметакрилат триэтиленгликоля, для которого  $\Sigma=6,75$ .

Таким образом, результаты оптимизации, полученные двумя разными методами, отличаются между собой.

### **Заключение**

Методами многокритериальной оптимизации (методами идеальной точки и равномерной оптимизации) определен оптимальный материал жидкой фазы. Установлено, что если в качестве критериев оптимальности использовать комплекс показателей, характеризующих потери прочности композита при ударных и статических нагрузках в условиях отрицательных температур, то оптимальным материалом

жидкой фазы является силиконовый герметик. Если в качестве критериев оптимальности использовать средние значения прочности, в том числе в условиях отрицательных температур, то оптимальным материалом жидкой фазы является диметакрилат триэтиленгликоля.

*Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту № FFSM-2024-0001.*

### **Библиография**

1. Тимошков П.Н. Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 6. С. 61–68.
2. Дориомедов М.С. Российский и мировой рынок полимерных композитов // Труды ВИАМ. 2020. № 6-7 (89). С. 29–37.
3. Нелюб В.А., Городецкий М.А., Тун Л.Х., Малышева Г.В. Свойства многослойных полимерных композитов на основе нетканого материала из полиэтилентерефталата // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20, № 24. С. 74–77
4. Беляева Е.А., Косолапов А.Ф., Шацкий С.В., Осипчик В.С., Набиуллин А.Ф. Гибридные композиты на основе волоконных наполнителей из сверхвысокомолекулярного полиэтилена и стеклонанонаполнителей // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29, № 10. С. 11–13.
5. Нелюб В.А. Повышение качества формования углепластиков на основе эпоксидных связующих и металлизированных армирующих волокнистых материалов по технологии вакуумной инфузии // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 9. С. 40–43.
6. Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Малаховский С.С., Горбунова И.Ю. Разработка эпоксидных связующих, модифицированных термостойкими термопластами, для создания армированных композиционных материалов // Пластические массы. 2022. № 9-10. С. 17–19.
7. Горбаткина Ю.А., Иванова-Мумжиева В.Г., Куперман А.М. Адгезия модифицированных эпоксидных матриц к армирующим волокнам // Высокомолекулярные соединения А. 2016. Т. 58, № 5. С. 439–447.
8. Kosenko E.A., Nelyub V.A., Baurova N.I. A study of the strength properties of carbon-fiber-reinforced plastics with a two-phase reinforcement scheme // Polymer Science. Series D. 2024. V. 17, N 1. P. 106–109.
9. Косенко Е.А., Нелюб В.А., Баурова Н.И. Оценка усталостной прочности полимерных композиционных материалов с двухфазной схемой армирования в условиях циклического растяжения // Вестник технологического университета. 2023. Т. 26, № 10. С. 75–79.
10. Косенко Е.А., Баурова Н.И., Нелюб В.А. Оценка усталостной прочности углепластиков с двухфазной схемой армирования при циклическом изгибающем нагружении // Химическая промышленность сегодня. 2023. № 4. С. 37–42.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МОНОМЕРОВ И ИХ СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ХИРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ

<sup>1</sup>Лобанова Н.А.\*, <sup>1</sup>Бондаренко Д.С., <sup>2</sup>Тальрозе Р.В., <sup>3</sup>Лобанов А.Н., <sup>1</sup>Погорелый А.М.

<sup>1</sup>*МИРЭА – Российский технологический университет*

<sup>2</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева*

<sup>3</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева*

\*lavanda20002000@yandex.ru

**Аннотация.** Работа посвящена получению и исследованию структуры и свойств низкомолекулярных жидких кристаллов и, в частности, мономеров с хиральными добавками различной природы для формирования хиральных нематических мезофаз. Изучена возможность получения таких фаз в условиях полимеризации с обратимой передачей цепи смесевых композиций с мономерами и исследование свойств получаемых смесей. Особое внимание уделено роли химического взаимодействия между компонентами композитов с точки зрения стабильности и сохранения свойств такими системами.

**Ключевые слова:** жидкие кристаллы, обратимая передача цепи, мезофазы, композиты, хиральные добавки

## POLYMERIZATION OF LIQUID CRYSTAL MONOMERS AND THEIR MIXED COMPOSITIONS WITH CHIRAL ADDITIVES

<sup>1</sup>Lobanova N.A., <sup>1</sup>Bondarenko D.S., <sup>2</sup>Talrose R.V., <sup>3</sup>Lobanov A.N., <sup>1</sup>Pogorely A.M.

<sup>1</sup>*MIREA – Russian technological university*

<sup>2</sup>*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis*

<sup>3</sup>*D.I. Mendeleev Russian university of chemical technology*

**Abstract.** The work is devoted to the preparation and study of the structure and properties of low-molecular liquid crystals and, in particular, monomers with chiral additives of various natures for the formation of chiral nematic mesophases. The possibility of obtaining such phases under conditions of polymerization with reversible chain transfer of mixture compositions with monomers and the study of the properties of the resulting mixtures were studied. Particular attention is paid to the role of chemical interaction between the components of composites from the point of view of stability and preservation of properties by such systems.

**Keywords:** liquid crystals, reversible chain transfer, mesophases, composites, chiral additives

### Введение

Открытые в конце XIX века жидкие кристаллы (ЖК) [1] в наше время нашли широчайшее применение в самых различных отраслях деятельности. Трудно представить современную жизнь без использования телевизоров, смартфонов и любых устройств с дисплеем и экраном, создание которых невозможно без использования ЖК. С середины прошлого века в научной среде становится популярным направление создания «умных материалов», способных менять свои свойства под воздействием внешних факторов: температуры, света и прочих условий. ЖК-полимеры, образующие хиральные фазы, являются предметом пристального внимания ученых-исследователей и технологов, поскольку именно в таких материалах формируются мезофазы со спиральной надмолекулярной структурой, которые могут генерировать уникальные оптические свойства, такие как селективное отражение циркулярно-

поляризованного света, значительное оптическое вращение, низкопороговое лазерное излучение и прочее [2]. При этом полимерная природа таких материалов открывает перспективы создания пленок для поляризаторов, селективных оптических фильтров и других важных устройств в современных технологиях. Работа посвящена получению и исследованию структуры и свойств низкомолекулярных жидких кристаллов и, в частности, мономеров с хиральными добавками различной природы для формирования хиральных нематических мезофаз. Изучена возможность получения таких фаз в условиях ОПЦ-полимеризации смесевых композиций с мономерами и исследованы свойства полученных смесей.

Число публикаций, в которых были бы описаны структура и свойства хиральных жидких кристаллов и ЖК-полимеров велико, однако набор используемых хиральных агентов, вводимых в ЖК системы достаточно ограничен. В этой связи представлялось перспективным исследовать смесевые композиции низкомолекулярных жидких кристаллов и, в частности, мономеров с хиральными добавками для формирования хиральных нематических мезофаз. Кроме того, представляет интерес возможность получения таких фаз в условиях ОПЦ-полимеризации смесевых композиций с мономерами, а также исследование свойств получаемых смесей [3].

### Результаты и обсуждение

В качестве основных объектов исследования были выбраны два мономера акрилового ряда, синтез которых был разработан и осуществлен в лаборатории профессора В.П. Шибачева [4], а именно: 4-(4-циано-4'-дифенилокси) бутилакрилата (ЦБ-4А) (рис. 1а) и 5-(4-циано-4'-дифенилокси) пентилакрилата (ЦБ-5А) (рис. 1б). Выбор указанных мономеров определялся их способностью к образованию мезотропной нематической фазы при охлаждении расплава, что достаточно редко для мезогенных мономеров акрилового ряда.

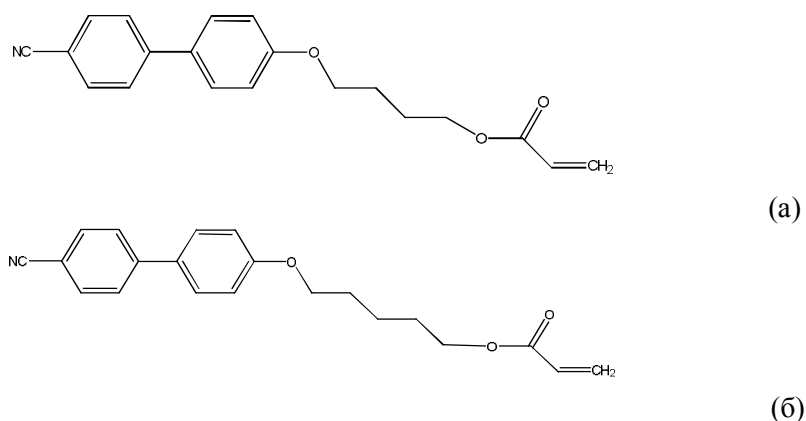
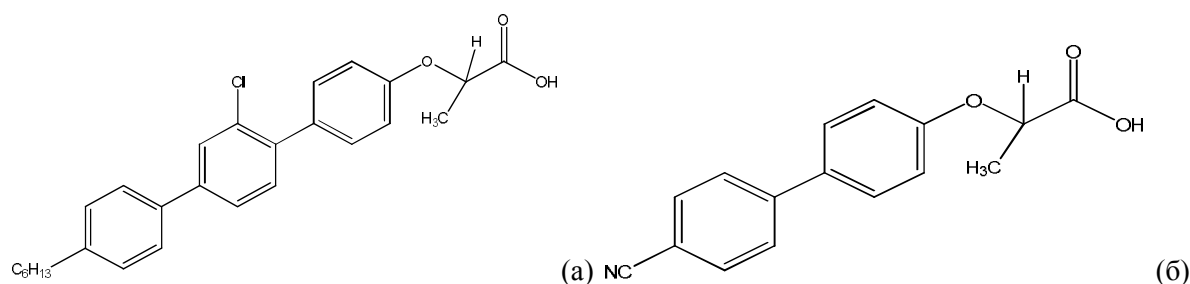


Рис. 1. Структура мономеров ЦБ-4А (а) и ЦБ-5А (б)

В качестве соединений, используемых как хиральные добавки, выбраны несколько соединений (рис. 2), синтезированных в Белорусском государственном технологическом университете в группе профессора В.С. Безбородова, а именно:



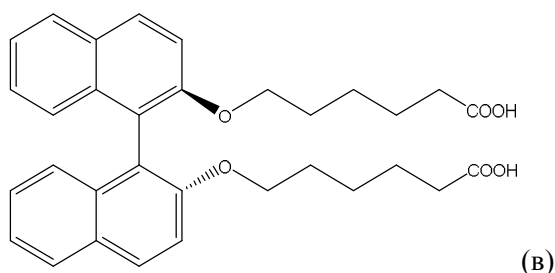


Рис. 2. Химические формулы новых хиральных добавок: 2-(4"-гексил-2'-хлор-[1,1':4',1"-терфенил]-4-илокси)пропановая кислота (а), 2-((4-циано-[1,1'-бифенил]-4-ил)окси)пропановая кислота (б) и 6,6'-([1,1'-бинафталин]-2,2'-диилбис(окси)дигексановая кислота (в)

С учетом химического строения указанных систем предполагалось, что при определенных концентрациях смесевые композиции будут однородны и способны выступать как единое целое с точки зрения структуры и фазового поведения.

Были приготовлены смеси мономеров ЦБ-4А и ЦБ-5А с содержанием хиральных допантов 0,5, 2 и 5 % по массе. Для этого мономеры массой 90 мг были растворены в 1,2 мл хлороформа и разделены на 3 равные части, в каждую из которых был добавлен раствор ХД1 и ХД3 в хлороформе, а ХД2 в ТГФ, содержащий 0,20 0,61 и 1,58 мг. Полученные растворы перемешивали 15 мин и сушили в вакууме до постоянной массы. После этого полученные смеси нагревали на плитке до температуры 100 °С и перемешивали до полного растворения добавки.

Схема ОПЦ-полимеризации представлена на рис. 3. Реакцию проводили по следующей методике: 0,5 г (1,52 ммоль) мономера ЦБ-4А растворяли в 3,5 мл диоксана, к нему добавляли 0,5 мл раствора (диоксана), содержащего 0,0043 г (0,0127 ммоль) ОПЦ-агента (2-циано-2-пропил-додецилтретиокарбонат) 0,00021 г (0,00127 ммоль) инициатора ДАК.

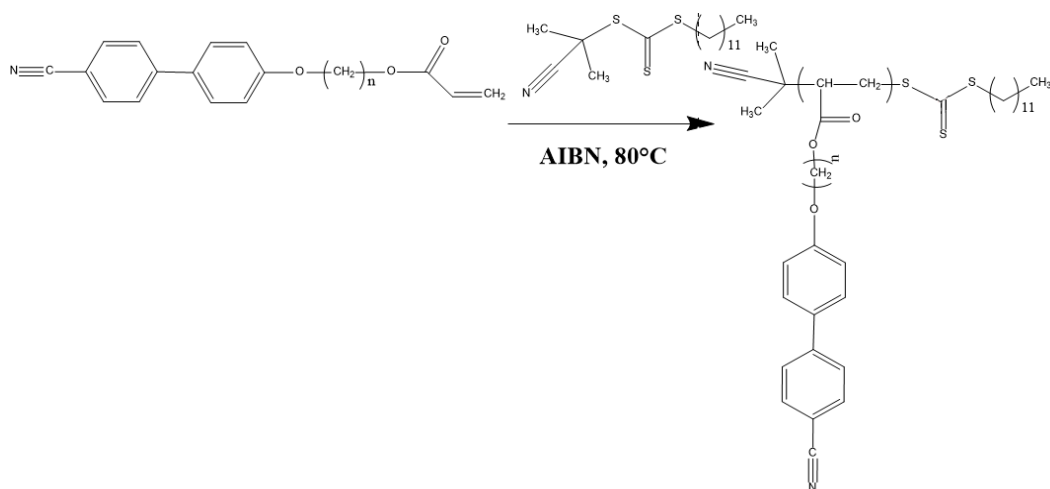


Рис. 3. Схема ОПЦ-полимеризации мономера ЦБ-4А

Полученный раствор переносили в ампулу для полимеризации, дегазировали 3-кратным перемораживанием под вакуумом и запаивали. Полученную смесь помещали на масляную баню при температуре 80 °С на 40 часов. Получившийся полимер выпадал в реакционной смеси (диоксане) в виде маслянистой жидкости. Очистку полимера проводили путем переосаждения.

Смеси полимера поли-[4-(4-циано-4'-дифенилокси)бутилакрилата] с ХД2 готовили с содержанием ХД3 0,5, 2, 5, 20 и 30 % по массе. Для этого брали 150 мг полимера (30 мг на одну композицию) и добавляли к ним соответственно 0,20, 0,61 и 1,58, 7,5, 12,8 мг ХД2. Далее полученные смеси нагревали до температуры 100 °С и перемешивали до полной однородности. Полимеризацию мономера ЦБ-5А проводили по следующей методике: 0,105 г (0,3 ммоль) мономера ЦБ-5А растворяли в 1,5 мл хлороформа, вносили 0,0101 г (0,03 моль) ОПЦ агента и 0,002 г (0,0073 ммоль) ХД2 После этого в смесь добавляли 0,00122 г (0,003 ммоль) фотоинициатора – фенилбис(2,4,6-триметилбензоил)фосфиноксид [4, 5]. Полу-

ченную смесь переносили в ампулу и сушили до постоянной массы в вакууме. После этого ампулу вакуумировали и заполнили аргоном. Добавление фотоинициатора и вакуумирование проводили при красном свете [6]. Полученную смесевую композицию нагревали до однородного состояния при 100 °С. Реакцию проводили 24 часа при свете диодной лампы с длиной волны 405 нм и температуре 50 °С.

Мономеры акрилового ряда ЦБ-4А и ЦБ-5А отличаются весьма наглядными кривыми ДСК (рис. 4).

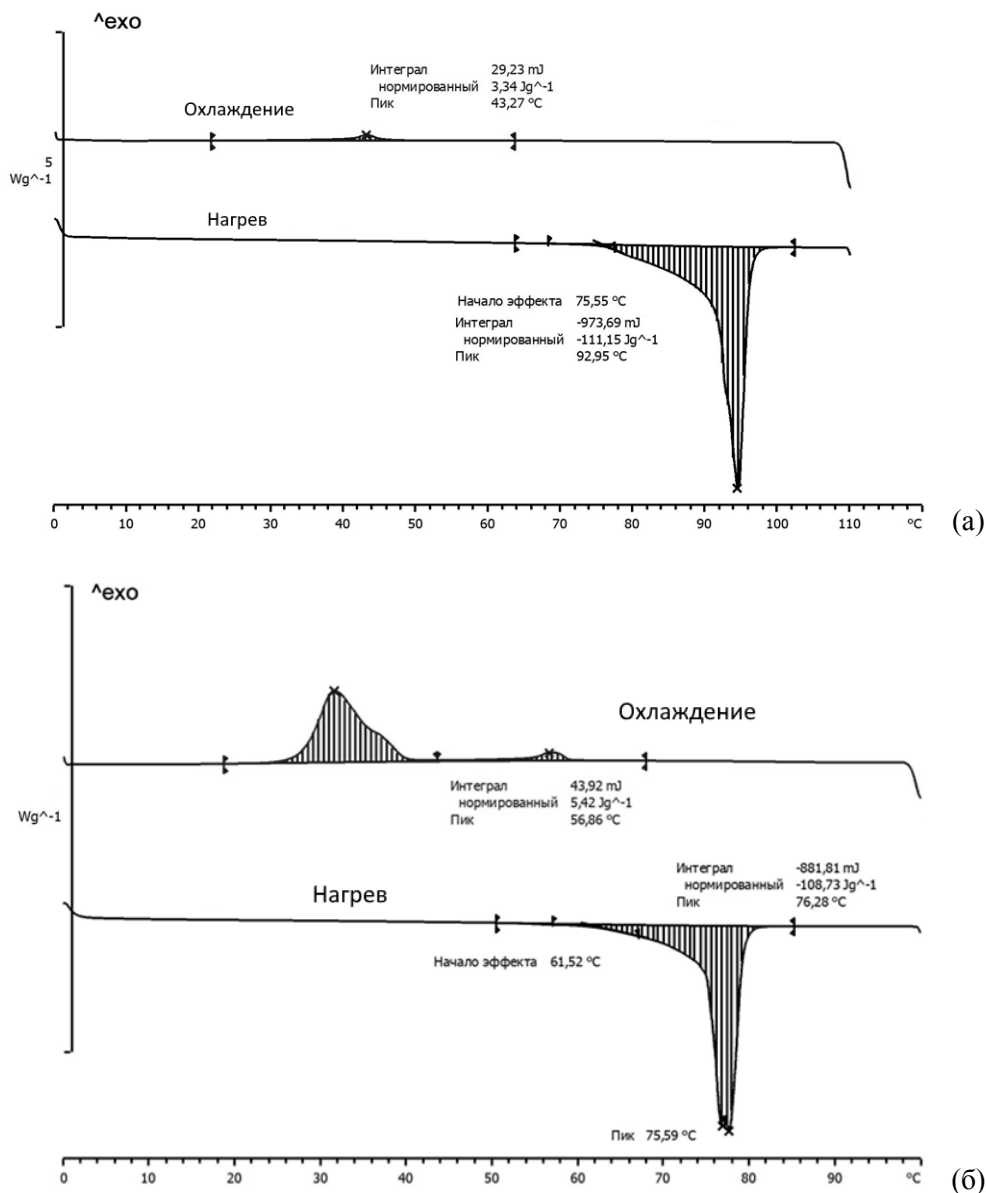


Рис. 4. Кривые ДСК мономеров ЦБ-4А (а) и ЦБ-5А (б)

Хорошо видно, что плавление соответствующих образцов характеризуется одним экзотермическим пиком с энтальпией плавления 109-111 Дж/г. Значения энтальпий плавления указывают на характерную для мономеров кристаллическую структуру, которая плавится в изотропный расплав. Одновременно с этим кривые ДСК, полученные при охлаждении образцов из изотропных расплавов, имеют абсолютно иной вид. Существенно ниже температуры плавления появляется небольшой экзотермический пик с энтальпией 29 и 44 Дж/г при 43 и 56 °С для ЦБ-4А и ЦБ-5А соответственно. Оптическая текстура мономеров при комнатной температуре характерна для кристаллов, которые при плавлении образуют изотропную жидкость. На рис. 5 приведены фотографии исходных пленок мономеров, полученные с помощью поляризационного оптического микроскопа, также подтверждающие наличие кристаллической фазы.

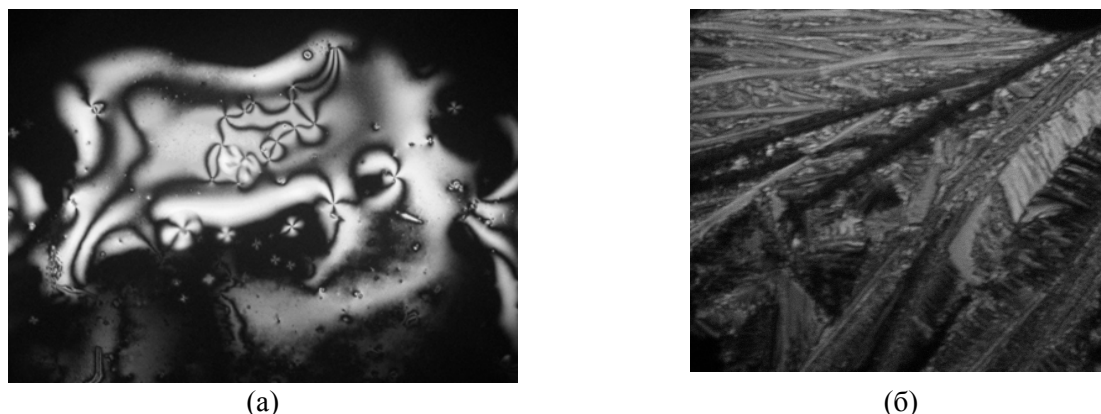


Рис. 5. Оптические текстуры ЦБ-4А при 43 °С (а) и ЦБ-5А при комнатной температуре (б)

Кривые ДСК, соответствующие смесевым композициям мономеров с ХД были подобны соответствующим кривым исходных мономеров. Это означает, что и в смесевых композициях проявляется мотропный переход в жидкий кристалл из изотропной фазы при охлаждении. Если второй нагрев образца проводить до появления кристаллов при более низких температурах, то при нагревании будет виден переход в изотропный расплав.

При нагревании чистого мономера происходит рост диэлектрической проницаемости до 86 °С, после чего она выходит на плато. Данный переход связан с плавлением чистого мономера, как показано на ДСК на рис. 4.

При введении в мономер ХДЗ в количестве 2 % наблюдается резкий рост при температурах немного выше, чем у чистого мономера (около 15 °С). При этом при 86 °С появляется новый пик, что скорее всего связано с влиянием добавки на ориентацию вблизи плавления. При охлаждении происходит резкое падение интенсивности в области температуры 56 °С, что соответствует температуре существования ЖК фазы и последующей кристаллизации смеси.

Сравнение оптических текстур смесевых композиций с текстурами пленок исходных мономеров в нематической фазе позволяет высказать предположение о формировании хиральных нематических структур [3].

Полимеры на основе ЦБ-4А и ЦБ-5А поли-[4-(4-циано-4'-дифенилокси)бутилакрилат] и поли-[5-(4-циано-5'-дифенилокси)пентилакрилат] получали методом ОПЦ-полимеризации при одинаковых условиях с использованием ОПЦ-агента 2-циано-2-пропил-додецилтретиокарбоната. Синтезированные полимеры были охарактеризованы с помощью гельпроникающей хроматографии (рис. 6).

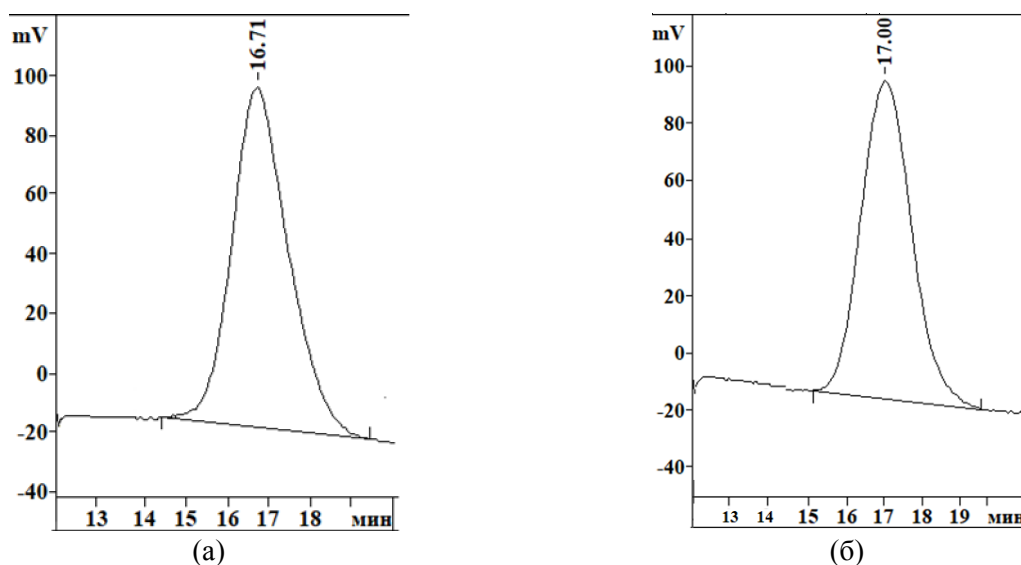
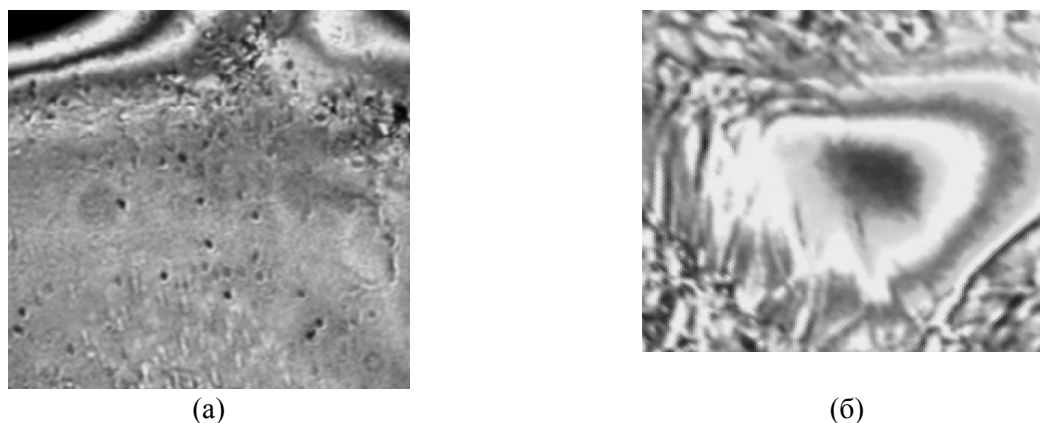


Рис. 6. Гель-хроматограмма полимера ЦБ-4ПАА (а) и п-ЦБ-5А (б)

Полученные полимеры характеризуются четкими пиками с узким молекулярно-массовым распределе-

нием (ММР), равным 1,3 для обоих и молекулярной массой 13900 и 11200 для ЦБ-4ПА и ЦБ-5ПА, соответственно. Методом оптической микроскопии были получены микрофотографии полимеров, из которых следует, что синтезированные методом ОПЦ полимеры имеют нематическую текстуру (рис. 7). При добавлении в ЖК полимер ЦБ-4ПА ХДЗ в количестве до 30 масс. % происходит изменение нематической текстуры, но появление характерных хиральных текстур не наблюдается. Далее была проведена реакция полимеризации мономера ЦБ-4А в присутствии хирального допанта методом ОПЦ с применением фотоинициатора в массе.



(а) (б)  
Рис. 7. Структура полимера ЦБ-4ПА (а) и ЦБ-5ПА (б)

Стоит отметить, что реакцию проводили непосредственно в жидкокристаллической фазе мономера. Был получен полимер с ММ, равной 4900 и ММР, равной 1,1. Анализ площадей под пиками на ГПХ кривой реакционной смеси после полимеризации показал, что доля полимера составила 83 %. Таким образом, введение хиральных добавок в полимеры на основе цианобифенилов приводит к смещению без фазового разделения и к изменению нематических текстур, присущих полимерам в чистом виде.

### Выводы

В настоящей работе синтезированы жидкокристаллические полимеры методом ОПЦ-полимеризации. Показано, что полученные полимеры имеют узкое молекулярно-массовое распределение и молекулярную массу 13 и 11 кДа. Охарактеризована структура и свойства полученных полимеров. Исследованы смеси полимеров с хиральными добавками и смесей, полученных в условиях полимеризации соответствующих смесевых композиций с мономером. Показано, что внедрение добавки приводит к изменению текстуры без фазового разделения смеси.

### Библиография

1. De Gennes P.G., Prost J. The Physics of Liquid Crystals // 2nd edition ed. Clarendon Press. 1995. P. 127.
2. Dierking I. Chiral Liquid Crystals: Structures, Phases, Effects // Symmetry. 2014. V. 6. P. 444-472.
3. Perrier S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization – A User Guide // Macromolecules. 2017. V. 50, N 19. P. 7433–7447.
4. Chen M., Zhong M.J., Johnson J.A. Light-Controlled Radical Polymerization: Mechanisms, Methods, and Applications // Chem. Rev. 2016. V. 116, N 17. P. 10167–10211.
5. McKenzie T.G., Fu Q., Uchiyama M., Satoh K., Xu J.T., Boyer C., Kamigaito M., Qiao G.G. Beyond Traditional RAFT: Alternative Activation of Thiocarbonylthio Compounds for Controlled Polymerization // Advanced Science. 2016. P. 1929–2015.
6. Chen D. Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers // Proc. Natl Acad. Sci. USA. 2013. V. 110. P. 15931–15936.
7. Durga P.O., Yurtseven H., Ashish K. Prajapati M.L., Madhu M.N. Liquid Crystal Research: Current Trends and Future Perspectives // Hindawi Publishing Corporation Advances in Condensed Matter Physics. 2013. V. 2013. P. 1154–1167.

## ВЛИЯНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ НЕКОТОРЫХ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ

<sup>1</sup>Малкандуев Ю.А., <sup>1</sup>Кокоева А.А.\*, <sup>2</sup>Джалилов А.Т.

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

<sup>2</sup>Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт

\*al-aneta@mail.ru

**Аннотация.** Проведены исследования реакции полимеризации винильных мономеров в присутствии иницирующей системы, образованные как четвертичный аммониевый комплекс на основе аминированных полимеров, таких как аминированный пиридином полистирол, триметиламин и полифениленэтил. В результате выявлено, что наибольшая скорость полимеризации характерна для гидрофильных мономеров, таких как акриламид. Это обусловлено тем, что полимерный инициатор является водорастворимым.

**Ключевые слова:** полимеризация, винильные мономеры, аминированные полимеры, четвертичная аммониевая соль, скорость полимеризации, водорастворимый инициатор

## THE EFFECT OF THE FORMATION OF QUATERNARY AMMONIUM SALTS ON THE POLYMERIZATION OF SOME VINYL MONOMERS

<sup>1</sup>Malkanduev Yu.A., <sup>1</sup>Kokoeva A.A., <sup>2</sup>Jalilov A.T.

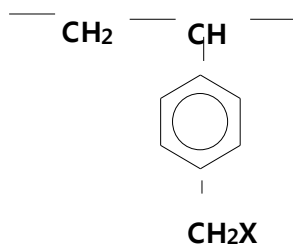
<sup>1</sup>Kabardino-Balkarian State University

<sup>2</sup>Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

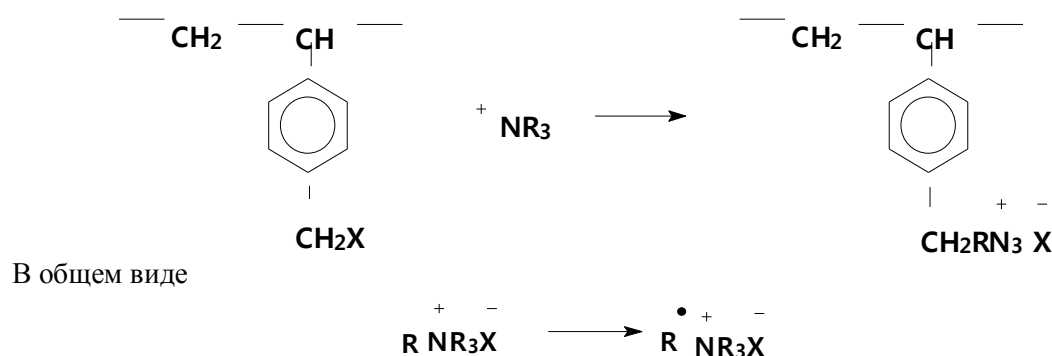
**Abstract.** The polymerization reactions of vinyl monomers in the presence of an initiating system formed as a quaternary ammonium complex based on aminated polymers such as pyridine-aminated polystyrene, trimethylamine and polyphenylene ethyl have been studied. As a result it was found that the highest polymerization rate is characteristic of hydrophilic monomers such as acrylamide. This is due to the fact that the polymer initiator is water-soluble.

**Keywords:** polymerization, vinyl monomers, aminated polymers, quaternary ammonium salt, polymerization rate, water-soluble initiator

Установлено, что продукты аминирования хлорметилированного полистирола и полифениленэтила (ПФЭ), а также поливинилбензилхлорида (ПВБХ), далее называемые аминированными полимерами (АП), в водной среде иницируют полимеризацию винильных соединений [1–3]. В общем виде образование макрорадикалов и ион-радикала при разложении аммонированных полимеров может быть представлено следующим образом:



Образование четвертичного аммониевого полимера происходит по схеме



Следует отметить, что участие аммониевого ион-радикала в процессе иницирования зависит от стабильности ионной пары  $\text{N}^+\text{R}_3\text{Cl}^-$ , которая определяется характером среды, причем сильно сольватирующая среда, какой в данном случае является вода, способствует стабилизации ионов [4]. Исходя из литературных источников, участие в иницировании аммониевого ион-радикала исключается вследствие его малой реакционной способности. Аммониевый ион-радикал не вызывает и катионной полимеризации, на что указывает отсутствие полимеризации  $\alpha$ -метилстирола под влиянием изученных бинарных систем. Однако в последнее время появились работы, авторы которых считают, что в процессах иницирования участвуют как сам аммониевый ион-радикал ион-радикал [5], так и продукты его превращения [6]. По всей вероятности, участие в процессах иницирования аммониевого ион-радикала зависит от его природы и стабильности, а в соответствующих условиях ион-радикал может участвовать в процессах иницирования полимеризации.

Была осуществлена полимеризация акриламида (АА) в присутствии аминированных полимеров, таких как аминированные пиридином полистирол, триметиламином ПФЭ в качестве инициаторов.

Установлено, что реакция полимеризации АА в присутствии аминированных полимеров протекает как реакция первого порядка по мономеру. На основе этих данных были выведены общие кинетические уравнения полимеризации АА в присутствии аминированными полимерами (АП). При этом зависимость скорости полимеризации от концентрации АП соответствует уравнению, полученному с помощью предложенной кинетической схемы иницирования. Результаты определения общей энергии активации реакции полимеризации АА в присутствии аминированных полимеров представлены ниже (табл. 1):

Таблица 1

Значение общей энергии активации реакции полимеризации АА в присутствии аминированных полимеров

| Аминированные полимеры | $-\lg k$ | $A \cdot 10^{-4}$ | $E$ , кДж/моль |
|------------------------|----------|-------------------|----------------|
| Пиридином полистирол   | -2,17    | 3,06              | 57,9           |
| Пиридином ПФЭ          | -1,98    | 3,54              | 29,1           |
| Триметиламином ПФЭ     | -1,903   | 6,88              | 56,7           |

Как следует из этих данных, реакция полимеризации АА в присутствии аминированного пиридином ПФЭ характеризуется низким значением энергии активации, чем и объясняется, по-видимому, тот факт, что полимеризация АА в присутствии указанного полимерного инициатора протекает и при комнатной температуре. Низкая энергия реакции полимеризации АА в присутствии аминированного пиридином ПФЭ объясняется, по-видимому, относительно высокой стабильностью аммониевого ион-радикала, образующегося при разложении в водной среде аминированного пиридином ПФЭ с низким молекулярным весом. Как уже указывалось, в результате полимеризации винильных мономеров в присутствии АП-полимеров образуются привитые сополимеры и гомополимеры. Поскольку молекулярный вес полимерного инициатора значительно меньше молекулярного веса образующегося привитого сополимера и гомополимера, продукты полимеризации для краткости называются так же, как и прививае-

мые полимеры. Например, сополимер полиакриламида, привитой с аминированным полимером, называется сополимером полиакриламида.

Повышение температуры реакции полимеризации АА в присутствии аминированных полимеров так же, как и при обычной радикальной полимеризации, приводит к уменьшению молекулярного веса (табл. 2), получаемого полиакриламида (инициатор – ПФЭ с молекулярным весом 3000, аминированный пиридином, концентрация инициатора 5,6 %, продолжительность реакции 140 мин):

Таблица 2

Зависимость от молекулярного веса полимера от температуры реакции

| Температура реакции, °С | Степень превращения, % | $[\eta]$ , дл/г | Молекулярный вес продукта |
|-------------------------|------------------------|-----------------|---------------------------|
| 40                      | 27,9                   | 2,9             | 795 000                   |
| 50                      | 34,4                   | 2,3             | 562 000                   |
| 60                      | 51,5                   | 2,0             | 467 000                   |
| 70                      | 56,9                   | 0,49            | 52 500                    |

То же самое происходит и при повышении концентрации полимерного инициатора, которое, как и в случае низкомолекулярных инициаторов, приводит к снижению молекулярного веса образующегося полимера, причем реакция полимеризации в присутствии аммониевых полимеров (1 % от веса АА) протекает с небольшой скоростью, которая повышается при дальнейшем увеличении концентрации инициатора.

Из литературы [7–12] известно, что процесс полимеризации АА или других винильных мономеров в присутствии аминированных полимеров, использованных в качестве инициатора, приводит к образованию привитых сополимеров с различным числом длинных боковых ветвей, так как аминированный полимер представляет собой макроинициатор четвертичной аммониевой соли, дающий начало росту нескольких цепей, т. е. имеющий несколько активных центров. Это обстоятельство больше всего сказывается на коэффициенте полимеризации образующегося полимера, вследствие чего зависимость коэффициента полимеризации от различных факторов не подчиняется обычным закономерностям радикальной полимеризации, наблюдающимся при использовании низкомолекулярных инициаторов.

Таким образом, участие в этом случае аммониевого ион-радикала в реакции полимеризации незначительно. Кроме того, при применении полимерного инициатора с большим молекулярным весом образуется полиакриламид (ПАА) (табл. 3) с большим коэффициентом полимеризации.

Таблица 3

Зависимость коэффициента полимеризации ПАА от природы, количества и молекулярного веса инициатора

| Инициатор                           | Молекулярный вес исходного полимера | Количество инициатора, % от веса АА | ПАА             |                                      |
|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------------|
|                                     |                                     |                                     | $[\eta]$ , дл/г | молекулярный вес, $M \times 10^{-3}$ |
| ПФЭ, аминированный триметиламином   | 3000                                | 3                                   | 2,02            | 6330                                 |
| Полистирол, аминированный пиридином | 50000                               | 3                                   | 2,60            | 9550                                 |
| ПФЭ, аминированный пиридином        | 30000                               | 3                                   | 0,65            | 1140                                 |
|                                     | 20000                               | 3                                   | 1,78            | 5480                                 |
|                                     | 45000                               | 3                                   | 3,40            | 14100                                |
| Полистирол, аминированный пиридином | 13500                               | 1                                   | 5,75            | 32100                                |
|                                     |                                     | 3                                   | 5,50            | 30200                                |
|                                     |                                     | 10                                  | 3,75            | 16000                                |

Это объясняется тем, что к одной макромолекуле аминированного полимера прививается тем больше полиакриламидных боковых ветвей, чем больше молекулярный вес аминированного полимера, т. е. чем больше иницирующих групп в одной макромолекуле полимерного инициатора.

С повышением молекулярного веса полимерного инициатора возрастает стабильность макрорадикала, образующегося при распаде полимерного инициатора, что также способствует увеличению молекулярного веса образующегося ПАА. Однако повышение молекулярного веса полимерных инициаторов вследствие уменьшения подвижности образующихся из них макрорадикалов приводит к резкому снижению скорости полимеризации АА.

Следует отметить, что роль первичных радикалов в обрыве растущих полимерных цепей наиболее значительна при глубоких степенях превращения. По мере протекания процесса полимеризации макромолекула аммониевых полимеров разлагается и образовавшиеся макрорадикалы связываются в результате полимеризации винильного мономера. При этом количество несвязанного аммониевого полимера быстро убывает, что приводит в конечном счете к уменьшению числа полимерных молекул, т. е. к сшиванию макромолекул полимеров.

Свободнорадикальный механизм полимеризации при использовании в качестве инициатора АП подтверждается следующими факторами:

- 1) полимеризация ингибируется обычными ингибиторами – гидрохиноном, однохлористой медью, медным порошком, а также кислородом воздуха;
- 2) акриловая кислота, которая, по литературным данным, не полимеризуется в присутствии катализаторов ионной полимеризации [13], в присутствии АП полимеризуется;
- 3) образование сополимера, содержащего ~ 50 % стирольных звеньев, при сополимеризации равномолярной смеси ММА и стирола в присутствии АП. ЭПР-спектры АП, определенных в водной среде, также указывают на образование свободных радикалов.

Таким образом, нерешенным остается вопрос о месте разрыва связи при нагревании АП в воде и дальнейшем превращении катион-радикала четвертичного амина  $[NR_3]^+Cl^-$ . Его можно было бы решить, выделив из полимеризационной системы низкомолекулярные вещества, т. е. продукты распада. Использование методов диализа для этих целей не дало желаемых результатов: выделить низкомолекулярные вещества из водных растворов, в которых содержались и низкомолекулярные полимерные соли, не удалось. Осуществить это выделение можно лишь в том случае, когда полимерный инициатор является нерастворимым трехмерным продуктом.

### Библиография

1. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D., Craciun G., Oproiu C., Iovu H., Marin Gh., Iacob N., Nemetan M. Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization // *Vacuum*. 2005. V. 77, N 4. P. 475–484.
2. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Kokoeva A.A., Mikitaev M.A., Dzhililov A.T., Vindizheva M.K. Synthesis and properties of polymers based on n-vinyl-pyrrolidone and halogen-containing compounds of acrylic acids // *Key Engineering Materials*. 2020. V. 869. P. 303–307.
3. Kabanov V.A. Topchiyev D.A. Kinetics and mechanism of the radical polymerization of N,N-dialkyl-N,N-diallyl ammonium halides. Review // *Polymer Science USSR*. 1988. V. 30, N 4. P. 667–679.
4. Grishin D.F., Pavlovskaya M.V., Sazonova E.V. Synthesis polyvinylchloride and copolymers based on it in the presence of carbonyl iron complexes // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57, N 8. P. 56–63.
5. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Muslukhov R.R., Monakov Yu.B. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a peroxide initiator, ferrocene and zirconocendichloride // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50, N 2. P. 62–65.
6. Zhang K., Monteiro M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614.
7. Aqil M., Aqil A., Ouahib F., Detrembleur C., Jerome C., El Idrissi A. A novel synthetic route toward a PTA as active materials for organic radical batteries // *International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*. Marrakech, 2016. P. 961–965.

8. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q. Redox flow batteries: a review // J. Appl. Electrochem. 2011. V. 41, N 10. P. 1137–1164.
9. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate // European Applied Sciences. Stuttgart, 2015. N 7. P. 70–73.
10. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Prospects of practical application of hybrid membranes // Petroleum Chemistry. 2016. V. 56, N 4. P. 281–293.
11. Liguori F., Coiai S., Passaglia E., Barbaro P. Strong Cation Exchange with Innocence: Synthesis and Characterization of Borate Containing Resins and Macroporous Monoliths // Macromolecules. 2013. V. 46, N 14. P. 5423–5433.
12. Moiseev S.K., Chaschin I.S., Godovikova M.I., Dolgushin F.M., Khokhlov A.R. Sulfonium salts derived from  $\alpha$ -ferrocenylvinyl cation in situ generated in sc-CO<sub>2</sub> from ethynylferrocene by nafion film // The Journal of Supercritical Fluids. 2019. P. 152.
13. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 5589–5614.

## МОДИФИКАЦИЯ ТЕРМОПЛАСТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ СТАБИЛИЗАТОРОМ

Машуков Н.И.\*

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

\*mnurali@mail.ru

**Аннотация.** Основными критериями, определяющими сферу и технический уровень применения полимерных композиционных материалов (ПКМ), являются механические и термические свойства. Одновременное усиление матрицы полимера и повышение термических свойств – одна из основных технологических задач полимерного материаловедения. В связи с этим разработка эффективных модификаторов-стабилизаторов термопластов становится приоритетным направлением в химии полимерного материаловедения.

**Ключевые слова:** термопласт, полимерный композиционный материал, модификатор-стабилизатор, физико-химические свойства

## MODIFICATION OF THERMOPLASTS WITH A POLYFUNCTIONAL STABILIZER

Mashukov N.I.

*Kabardino-Balkarian State University*

**Abstract.** The main criterion that defines the sphere and technical level of use of polymer composite materials are mechanical and thermal properties. The simultaneous strengthening of the polymer matrix and the increase in thermal properties is one of the main technological tasks of polymeric material science. In this regard, the development of effective modifiers-stabilizers of thermoplasts is a priority in the chemistry of polymeric material science.

**Keywords:** thermoplast, polymer compositional material, modifier-stabilizer, physico-chemical properties

### Введение

Производство и потребление термопластов имеет устойчивую тенденцию роста во всех отраслях экономики. Только стабилизированные термопласты с хорошими механическими свойствами могут длительно эксплуатироваться [1, 2]. В большинстве случаев стабилизация полимеров проводится для ингибирования термоокислительной деструкции. В настоящее время практикуется два подхода для ингибирования термоокислительной деструкции полимеров: цепная и нецепная антиокислительная стабилизация [1, 3, 4]. Цепная антиокислительная стабилизация (цепное ингибирование) в комплексе предусматривает 3 группы стабилизаторов.

Ингибиторы I группы (доноры водорода) ингибируют рост активных центров цепного процесса по схеме:



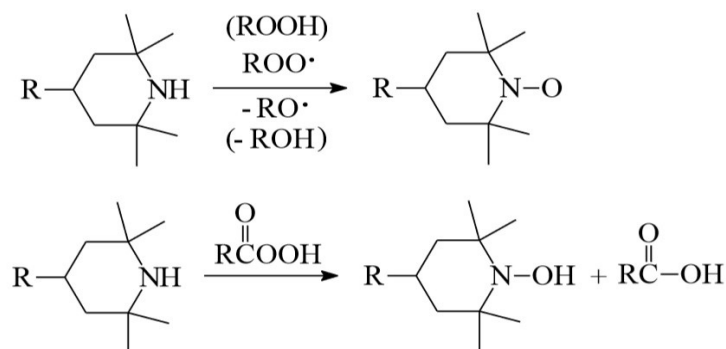
где  $R^*$  – активный центр деструкции;  $InH$  – антиоксидант (цепной ингибитор).

В качестве цепных антиоксидантов широко применяются многоядерные фенолы, амины и др. соединения.

### **Ингибиторы II группы (акцепторы алкильных радикалов):**

Акцепторы алкильных радикалов ингибируют автоокисление путем захвата алкильных радикалов  $R\cdot$ . В качестве эффективных акцепторов алкильных радикалов применяются нитрокислые радикалы.

Пространственно-затрудненные амины (HAS, Hindered Amine Stabilizers) на основе производных тетраметилпиперидина легко превращаются в нитроксилы окислением исходного амина пероксидными радикалами и перкислотами



### Ингибиторы III группы (разрушители гидропероксидов)

Гидропероксиды являются основным источником свободных радикалов, участвующих в цепном процессе. Они неустойчивы и распадаются с образованием свободных радикалов, что переводит систему в автокаталитический режим вырожденного разветвления цепей окисления за счет образования алкокси- и гидроксильных радикалов. Гидропероксиды при взаимодействии с ингибитором III группы восстанавливаются до спиртов ROH, при этом разрушитель перекиси окисляется в стехиометрической реакции.

В качестве ингибиторов III группы широко применяются органические соединения трехвалентного фосфора, такие как фосфиты, органические соединения серы, например сульфиды, диалкилдитиокарбаматы или дитиофосфаты металлов и др.

Второй подход к ингибированию термоокислительной деструкции полимеров предполагает превентивную дезактивацию веществ, участвующих в любых реакциях в полимере, приводящих к его деструкции (цепное ингибирование) по схеме [4, 5]



где A – химический агент, инициатор и участник деструктивных процессов; Z – акцептор A (цепной ингибитор-акцептор кислорода).

Важным элементом цепного ингибирования является многостороннее активное положительное воздействие на структуру и комплекс физико-химических свойств полимера [6, 7].

В настоящей работе сделана попытка интеграции вышеприведенных типов ингибирования термоокислительной деструкции термопластов в молекулярной химической структуре одного вещества. Вещество было подобрано таким образом, чтобы его молекула содержала фрагменты, потенциально способные моделировать все вышеприведенные типы ингибирования термоокислительной деструкции термопластов [8]. В качестве модельного вещества была протестирована дифенилдитиофосфиновая кислота  $(\text{Ph})_2\text{P}(\text{S})\text{SH}$  (ДФДТФК), которая показала стабилизирующий эффект термопластов, сравнимый с соответствующим эффектом фенольных антиоксидантов типа «Ирганокс». В последующем на основе ДФДТФК был синтезирован дифенилдитиофосфинат железа  $[(\text{Ph})_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_2\text{Fe}$  (ДФДТФЖ) как перспективный полифункциональный стабилизатор. Структура (ДФДТФЖ) подтверждена элементным анализом [8].

### Экспериментальная часть

Для тестирования эффективности ДФДТФЖ ( $Z^*$ ) в качестве полифункционального стабилизатора-модификатора была приготовлена экструзией серия полимерных композиционных материалов ПКМ состава: ПЭВП+ $Z^*$ , содержащая 0,025; 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 % масс.  $Z^*$ .

Проведено исследование термических, реологических и механических свойств образцов ПЭВП+ $Z^*$ .

Эффективность полифункционального стабилизатора (ДФДТФЖ) как ингибитора термоокислительной деструкции ПКМ ПЭВП+ $Z^*$  демонстрируют данные табл. 1.

Таблица 1

Термические свойства образцов ПКМ ПЭВП+Z\*

| № п/п | Состав ПКМ        | Температура потери веса T, °C |                 |                  | E <sub>тод</sub> , кДж/моль | S <sub>т</sub> , мин |
|-------|-------------------|-------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------------|----------------------|
|       |                   | T <sub>2%</sub>               | T <sub>5%</sub> | T <sub>10%</sub> |                             |                      |
| 1     | ПЭВП промышл.     | 312                           | 336             | 372              | 52,4                        | 34,8                 |
| 2     | ПЭВП + 0,025 % Z* | 308                           | 328             | 380              | 52,1                        | 35,0                 |
| 3     | ПЭВП + 0,05 % Z*  | 314                           | 346             | 382              | 54,9                        | 35,6                 |
| 4     | ПЭВП + 0,10 % Z*  | 338                           | 360             | 394              | 68,5                        | 44,8                 |
| 5     | ПЭВП + 0,25 % Z*  | 320                           | 342             | 374              | 61,3                        | 36,0                 |
| 6     | ПЭВП + 0,50 % Z   | 318                           | 334             | 376              | 62,7                        | 35,4                 |

Примечания: скорость подъема температуры 5 °C/мин; E<sub>тод</sub> – энергия активации термоокислительной деструкции, рассчитана по методу Коутса–Редферна; S<sub>т</sub> – период термостабильности расплава – интервал между температурой плавления и началом деструкции из ДТА.

В частности, наблюдается экстремальное изменение термостойкости, оцениваемой значениями T<sub>2%</sub>; T<sub>5%</sub>; T<sub>10%</sub>, энергии активации термоокислительной деструкции E<sub>тод</sub> и термостабильности S<sub>т</sub> у ПКМ ПЭВП+Z\*. Практически изученные ПКМ ПЭВП+Z\* (образцы № 2–6 из табл. 1) по термическим свойствам превосходят промышленный (образец № 1 из табл. 1). ПКМ состава ПЭВП + 0,10 % Z\* (образец № 4 из табл. 1) значительно (на 20–30 %) превосходит промышленный ПЭВП (образец № 1 из табл. 1). Последнее обстоятельство указывает на повышенную эффективность ДФДТФЖ (Z\*) как ингибитора термоокислительной деструкции, по сравнению с промышленными антиоксидантами типа «Ирганокс».

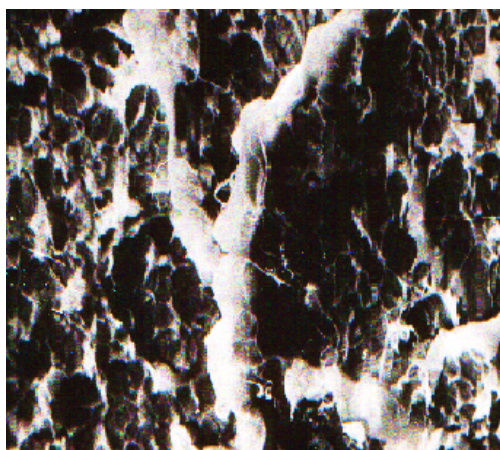
Были исследованы реологические свойства, оцениваемые значениями показателя текучести расплава ПТР и механических свойств, оцениваемые значениями ударной вязкости A<sub>p</sub> по методу Шарпи, измеренная на стандартных образцах с надрезом.

Как следует из табл. 2, для состава ПЭВП + 0,10 % Z\* (образец №4 из табл. 2) наблюдается значительное понижение ПТР, что указывает на повышение плотности флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений и упрочнение матрицы ПЭВП [7]. Результаты исследования важной интегральной механической характеристики как ударная вязкость A<sub>p</sub>, контролирующей практически комплекс механических свойств, определяемый соотношением «состав-структура-свойства» конденсированных материалов, подтверждают также повышение плотности флуктуационной сетки межмолекулярных зацеплений и усиление матрицы ПЭВП [9]. Сканирующие электронные микрофотографии поверхностей разрушения стандартных образцов ПКМ демонстрируют переход к более упорядоченной организации структуры для ПКМ ПЭВП + 0,10 % Z\* (рис. 1) по сравнению с промышленным образцом, что также указывает на улучшение термических и механических свойств в ПКМ [7].

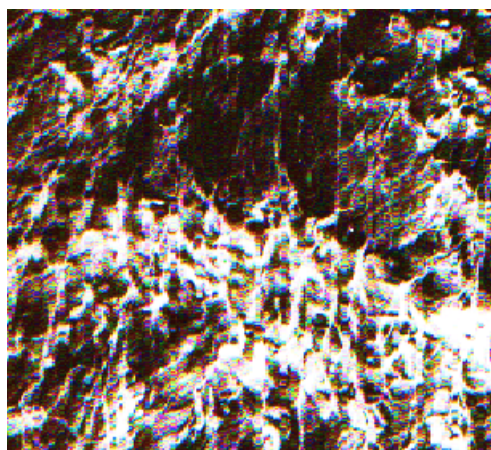
Таблица 2

Реологические и механические свойства образцов ПКМ ПЭВП+Z\*

| № п/п | Композиция            | ПТР, г/(10 мин) | A <sub>p</sub> , кДж/м <sup>2</sup> |
|-------|-----------------------|-----------------|-------------------------------------|
| 1     | ПЭВП промышл. образец | 0,76            | 19,4                                |
| 2     | ПЭВП + 0,025 % Z*     | 0,72            | 19,6                                |
| 3     | ПЭВП + 0,05 % Z*      | 0,81            | 18,8                                |
| 4     | ПЭВП + 0,10 % Z*      | 0,58            | 23,5                                |
| 5     | ПЭВП + 0,25 % Z*      | 0,79            | 20,1                                |
| 6     | ПЭВП + 0,50 % Z*      | 0,72            | 19,6                                |



а



б

Рис. 1. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности разрушения исследованных образцов ПКМ: а – ПЭВП промышленный образец; б – ПЭВП + 0,10 % Z\*

### Выводы

Комплекс исследований, выполненный в рамках данной работы, показал, что вещества, имеющие в своей химической структуре элементы, моделирующие основные типы цепной и нецепной стабилизации, способны практически «перекрыть» все пути термоокислительной деструкции термопласта. Кроме того, они проявляют свойства модификатора механических свойств.

### Библиография

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.
2. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы. Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2013. 118 с.
3. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.
4. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия. 1986. 252 с.
5. Гладышев Г.П., Васнецова О.А., Машуков Н.И. О механизмах деструкции и стабилизации полимеров // Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. 1990. № 5. С. 575–579.
6. Машуков Н.И., Сердюк В.Д., Гладышев Г.П. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода. Научное издание. М.: ИХФ АН СССР. 1990. 64 с.
7. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Interaction of Iron(III) Oxide Particles with a High-Density Polyethylene Matrix // Polymer Science. Series D. 2023. V. 16, N 2. P. 365–369.
8. Азаматова А.К., Машуков Н.И. Стабилизация и модификация ПЭВП полифункциональными стабилизаторами // Материалы V Всероссийской студенческой конференции. Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Екатеринбург, 1995. С. 174.
9. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Kyarov A.A., Bazheva R.Ch. Mechanisms of Formation of Macrodynamic Thermal Properties of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2019. V. 12, N 3. P. 305–310.

## ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА САЖЕЙ

Паштова Л.Р.\*, Хашхожева Р.Р., Бесланеева З.Л., Паштова Э.З., Борукаев Т.А., Машуков Н.И.

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

\*mila.pashtova@yandex.ru

**Аннотация.** Представлен обзор литературы по известным способам фотостабилизации полибутилентерефталата, в том числе сажей. Изучено влияние сажи на физико-механические характеристики и устойчивость полимера к действию УФ-облучения. Установлена оптимальная рецептура полимерных композитов на основе полибутилентерефталата, модифицированного канальной сажой.

**Ключевые слова:** полибутилентерефталат, фотостабилизация, полимерные композиты

## PHOTOSTABILIZATION OF POLYBUTYLENETEREPHTHALATE WITH CARBON BLACK

Pashtova L.R., Khashkhozheva R.R., Beslaneeva Z.L., Pashtova E.Z., Borukaev T.A., Mashukov N.I.

*Kabardino-Balkarian State University*

**Abstract.** The article presents a review of the literature on known methods of photostabilization of polybutyleneterephthalate, including carbon black. The effect of carbon black on the physical and mechanical properties and resistance of the polymer to UV radiation was studied. The optimal formulation of polymer composites based on polybutyleneterephthalate modified with channel carbon black was established.

**Keywords:** polybutylene terephthalate, photostabilization, polymer composites.

### Введение

Основным потребителем полибутилентерефталата (ПБТ) и основанных на нём материалов является машиностроение. Из этого конструкционного пластика производят кузова, рамы, бамперы, детали внутренней отделки. Она хорошо зарекомендовала себя в электронной и электротехнической промышленности. Композиционные материалы на его основе используются для выработки лазерных дисков. Они участвуют в формовке соединительных корпусов для точки подключения электрической проводки. Из ПБТ принято отливать электродетали: выключатели, соединители и реле.

Бытовое применение основано на изготовлении бутылок и ёмкостей разного объёма и формы. Из ПБТ-материалов изготавливают ручки для духовых шкафов, сковородок, части корпуса для телефонных аппаратов. Полибутилентерефталат можно использовать в процессе производства медицинского оборудования и инструментов при изготовлении предметов мебели.

Актуальным упаковочным материалом для пищевых продуктов служит картон, который покрывают плёнкой полибутилентерефталата. Такая тара выдерживает температурный режим до 290 °С.

Очень часто регуляторы давления для баллонов под бытовой газ и детали часов производятся из упрочнённых материалов, основанных на полибутилентерефталате.

Из ПБТ с успехом получают качественные нити и разнообразные плёнки. Материалами, основанными на ПБТ, заменяют цинк, бронзу и алюминий.

Полибутилентерефталат, или Polybutylene terephthalate, является кристаллизующимся полимером с формулой  $(C_{12}H_{10}O_4)_n$  и относится к сложным полиэфирам. Этот полиэфир можно получить посредством двух стадий с применением периодической или непрерывной схемы. Первая стадия – синтез бис-(4-гидроксипентил)терефталата, а на второй стадии проводится поликонденсация.

Полибутилентерефталат имеет сходные свойства с аналогичными термопластичными полиэстерами. Для ПБТ характерны высокая прочность, жёсткость и твёрдость. ПБТ обладает стойкостью к ползучести и хорошими диэлектрическими и антифрикционными свойствами. Важным преимуществом этого полиэфира является наличие хороших технологических свойств, связанных со скоростью кристаллизации в низкотемпературных условиях и высокой степенью текучести расплава.

Полибутилентерефталат беззащитен перед ультрафиолетовым излучением и теряет свои качественные характеристики под воздействием воды с температурными показателями выше 60 °С.

Фотоокисление органических материалов является основной причиной необратимого разрушения большого количества веществ. Оно ответственно не только за потерю физических свойств пластмасс и резины, но и за пищевые продукты [1]. В большинстве полимеров фотоокислительное разложение может быть вызвано ультрафиолетовым излучением или каталитическим процессом (или обоими) и может ускоряться при повышенной температуре.

Солнечное излучение, достигающее поверхности земли, характеризуется длиной волны примерно от 295 до 2500 нм. Солнечное излучение, классифицируемое как UV-B (280–315 нм), имеет энергию 426–380 кДж·моль<sup>-1</sup>. К счастью, более высокоэнергетическая часть УФ-В; 280–295 нм, фильтруется стратосферой и не достигает поверхности земли, УФ-А (315–400 нм) имеет энергию от 389 до 300 кДж·моль<sup>-1</sup> и менее вредна для органических материалов, чем УФ-В, видимый (400–760 нм) и инфракрасный (760–2500 нм) [2].

Фотостабилизация полимеров может быть достигнута многими способами. Были разработаны следующие стабилизирующие системы с различным стабилизирующим действием: световые фильтры, поглотители ультрафиолетового излучения, гасители возбужденного состояния, разлагатели перекиси и поглотители радикалов. Принято считать, что гасители возбужденного состояния, разлагатели перекиси и поглотители радикалов являются наиболее эффективными [3–5].

В качестве светостабилизаторов, влияющих на первичные фотохимические процессы, используют экранирующие добавки – непрозрачные для света белые или окрашенные вещества (сажа, TiO<sub>2</sub>, MgO, BaO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Эти же процессы тормозят вещества, способные тушить возбужденные состояния хромофорных групп в молекулах основного вещества или примесей по механизму переноса энергии или электрона (комплексы переходных металлов). Светостабилизаторы этого класса эффективны, как правило, в ароматических системах, в которых возбужденные частицы имеют большое время жизни и где возможен перенос энергии на значительное расстояние [6].

В настоящее время различают следующие типы сажи: печная, канальная, термическая, ацетиленовая [7]. Классификация сажи связана со способами получения. Ее высокая эффективность, в качестве светостабилизатора полимеров, обусловлена способностью действовать как внутренний фильтр по отношению к УФ-свету. Кроме того, поскольку сажа обычно содержит свободные радикалы, она может реагировать с образующимися фотохимически свободными радикалами полимеров, снижая таким образом скорость процесса продолжения цепи [8]. Сажа также тушит синглетные и триплетные состояния полимеров. Наличие на поверхности сажи кислородсодержащих групп даёт основание предполагать [9], что ингибирующее действие сажи аналогично действию антиоксидантов фенольного типа. С другой стороны, предполагается, что сажа катализирует процесс, ведущий к гибели кинетической цепи.

## Результаты и обсуждение

Наиболее эффективный светостабилизатор – газовая, канальная сажа. В настоящей работе сделана попытка определить её влияние на фотостойкость ПБТ. В связи с этим были приготовлены композиции на основе ПБТ, концентрация сажи в которых варьировалась в пределах 0,1–1,0 %. Дальнейшее увеличение содержания сажи в полимерной матрице может привести к накоплению энергии материала за счёт поглощения УФ-излучения и к накоплению свободных радикалов. Оценку эффективности композиций на основе ПБТ, содержащих сажу таких срединений, как фотостабилизатор, проводили по изменению показателя текучести расплава в зависимости от длительности светового воздействия (рис. 1).

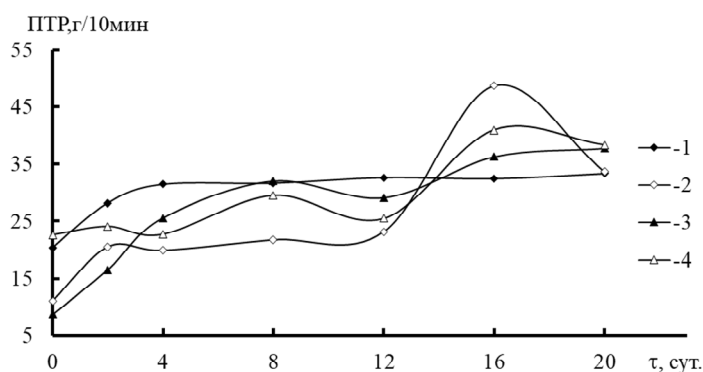


Рис. 1. Зависимость показателя текучести расплава композиций на основе ПБТ, содержащих сажу от времени фотостарения. 1 – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %

Анализ кривых, представленных на *рис. 1*, показывает, что композиция с содержанием 0,1 % сажи сохраняет достаточно стабильные значения ПТР в течение 12 суток, затем происходит резкий скачок значений. Образцы же, содержащие 0,5–1,0 % сажи, подвержены деструкции под действием света, так как ПТР быстро увеличивается с течением времени облучения.

По значениям ПТР согласно уравнению (1) рассчитаем  $\overline{M}_w$  облучённых и необлучённых образцов (табл. 1) [8].

$$\log \text{ПТР}_{2,16}^{230} = 2,911 - 3,446 \times 10^{-3} \times \overline{M}_w^{0,557} - 1,509 \times 10^{-6} \times \overline{M}_w^{1,114} \quad (1)$$

Таблица 1

Изменение  $\overline{M}_w$  образцов на основе ПБТ, содержащих сажу, в процессе фотоокислительной деструкции

| № п/п | Состав композиций        | $\overline{M}_w \times 10^3$  |      |      |      |      |      |      |
|-------|--------------------------|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
|       |                          | Время облучения $\tau$ , сут. |      |      |      |      |      |      |
|       |                          | 0                             | 2    | 4    | 8    | 12   | 16   | 20   |
| 1     | ПБТ (В-305)              | 45,6                          | 39,5 | 37,4 | 37,3 | 36,8 | 36,8 | 36,4 |
| 2     | ПБТ (В-305) + 0,1 % сажи | 57,8                          | 39,2 | 46,0 | 44,4 | 43,2 | 30,0 | 36,2 |
| 3     | ПБТ (В-305) + 0,5 % сажи | 62,7                          | 49,6 | 41,2 | 37,1 | 38,9 | 34,9 | 34,2 |
| 4     | ПБТ (В-305) + 1,0 % сажи | 43,6                          | 42,4 | 43,5 | 38,6 | 41,3 | 32,7 | 33,9 |

Как было сказано ранее, уменьшение молекулярной массы говорит о понижении уровня физико-механических свойств образцов. На *рис. 2* представлены кривые, отражающие изменение разрывного напряжения от времени облучения. Старение идёт неравномерно – после некоторого понижения разрывного напряжения в первые сутки облучения в последующем значения  $\sigma_p$  практически не меняются. Как следует из *рис. 2*, в диапазоне всех исследованных доз УФ-облучения образцы, содержащие сажу, имеют по своим деформационно-прочностным характеристикам значительное преимущество, по сравнению с нестабилизированным ПБТ.

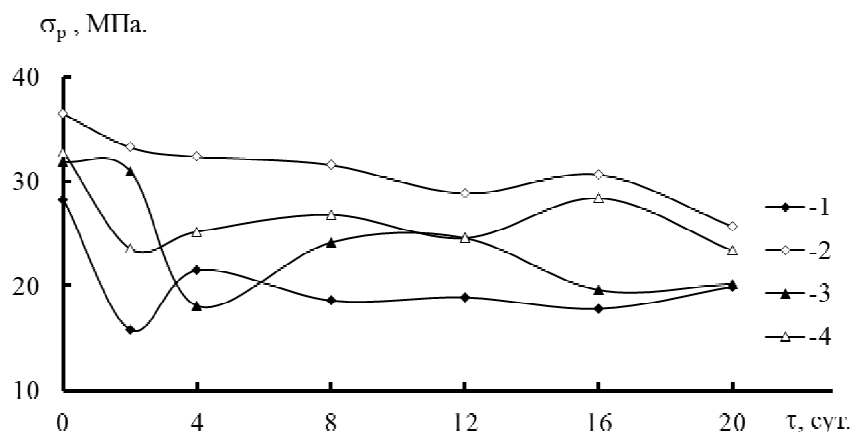


Рис. 2. Зависимость разрывного напряжения облученных образцов ПБТ, содержащих сажу: 1 – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %

Полученные результаты показали, что композиция с содержанием сажи 0,1 % приводит к повышению устойчивости полимера к действию УФ-облучения.

Модуль упругости композиций ПБТ + сажа можно определить с помощью уравнения (2) по известным значениям  $\sigma_p$  и  $\epsilon$  [10]. Расчётные данные представлены в табл. 2.

$$E = \frac{\sigma_p}{\varepsilon \div 100 \%}, \quad (2)$$

где  $\sigma_p$  – разрывное напряжение, МПа;  $\varepsilon$  – деформация, %.

Таблица 2

Изменение модуля упругости саженаполненного ПБТ

| №<br>п/п | Состав композиций        | Е, ГПа.                       |     |     |     |     |     |     |
|----------|--------------------------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|          |                          | Время облучения $\tau$ , сут. |     |     |     |     |     |     |
|          |                          | 0                             | 2   | 4   | 8   | 12  | 16  | 20  |
| 1        | ПБТ (В-305)              | 0,6                           | 0,7 | 0,9 | 0,9 | 0,7 | 1,0 | 0,9 |
| 2        | ПБТ (В-305) + 0,1 % сажи | 0,6                           | 0,7 | 0,8 | 0,8 | 1,0 | 0,7 | 1,0 |
| 3        | ПБТ (В-305) + 0,5 % сажи | 0,6                           | 0,7 | 0,8 | 1,2 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| 4        | ПБТ (В-305) + 1,0 % сажи | 1,1                           | 0,9 | 1,1 | 0,9 | 1,1 | 1,0 | 1,1 |

### Выводы

Из литературных данных известно, что сажи всех типов повышают модуль упругости, твёрдость, тепло- и износостойкость [11]. Это подтверждают и проведённые исследования.

Из табл. 2 видно, что, действительно, с увеличением концентрации сажи до 1,0 % модуль упругости увеличивается и в течение всего времени облучения образцов УФ-светом практически не изменяется. Однако в композиции ПБТ + 0,5 % сажи (по массе) модуль упругости во время фотостарения увеличился.

Исходя из этих результатов, можно сделать вывод, что канальная сажа в количестве 0,1 % по массе является эффективным фотостабилизатором для ПБТ, что указывает на возможность соответствующего увеличения ресурса эксплуатации изделий из них.

### Библиография

1. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров / под ред. Г.Е. Заикова. М.: Мир, 1988. 250 с.
2. Pospisil J. Photooxidation reactions of phenolic antioxidants // Dev. Polim. Photochem. 1981. V. 2. P. 53–133.
3. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.
4. Лозовская Е.Л. Механизм светозащитного действия смесей УФ-абсорберов и антиоксидантов: дис... к. ф-м. н., 01.04.17. М., 1984. 138 с.
5. Энциклопедия полимеров / под ред. В.А. Каргина, В.А. Кабанова. Т. 1–3. М.: Советская энциклопедия, 1972–1977.
6. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
7. Плешанов В.П., Берлянт С.М., Бурухина Г.А. Изучение кинетики ингибирования термоокисления полиэтилена сажей // Высокомол. соед. А. 1982. Т. 24, № 6. С. 1290–1294.
8. Паштова Л.Р. Фотостабилизация полибутилентерефталата УФ-абсорберами различного механизма действия: дис. ... к.х.н., 02.00.06. Нальчик, 2004. 120 с.
9. Паштова Л.Р., Хашхожев Э.Р., Шериева М.Л., Борукаев Т.А. Ингибирование фотоокислительной деструкции ПБТФ сажей // Пласт. массы. 2012. № 10. С. 40–42.
10. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Модуль упругости полимеров в условиях ударного нагружения // Высокомол. соед. Б. 1986. Т. 28, № 1. С. 4.
11. Краус Дж.М. Усиление эластомеров. М.: Химия, 1968. 427 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭПОКСИАКРИЛОВОГО ОЛИГОМЕРА

Петров Н.С.\*

«ТД Хайлон-Рус»

\*rnd\_chemist@mail.ru

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования термомеханических свойств композиции на основе эпоксиакрилового олигомера методом термомеханических кривых. Показано, что термомеханические кривые эпоксиакрилатов, с одной стороны, соответствуют термомеханическим кривым густосетчатых полимеров, с другой стороны – аморфным термопластам. Определены основные термомеханические свойства исследуемой олигомерной композиции. Показано влияние системы отверждения и мономерного состава олигомерной композиции на степень сшивания и температуры фазовых переходов.

**Ключевые слова:** эпоксиакрилат, термомеханика, стеклование, физические состояния, масса межузловоего фрагмента цепи, плотность сшивки

## RESEARCH OF THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF EPOXYACRYLATE OLIGOMER

Petrov N.S.

«Trade House Hilong-Rus»

**Abstract.** The article presents the results of the research of thermomechanical properties of epoxy-acrylic composition by the method of thermomechanical curves. It was shown that the thermomechanical curves of epoxy acrylates, on the one hand, correspond to the thermomechanical curves of densely meshed polymers, on the other hand, amorphous thermoplastics. The main thermomechanical properties of the studied oligomeric composition were determined. The influence of the curing system and the monomeric composition on the degree of crosslinking and phase transition temperatures of the cured material was shown.

**Keywords:** epoxyacrylate, thermomechanics, glass transition, physical condition, molecular weight between cross-links, crosslink density

### Введение

Материалы на основе эпоксиакриловых олигомеров обладают уникальным сочетанием ценных эксплуатационных свойств, обусловленных индивидуальными свойствами входящих в состав отдельных компонентов, обеспечивающих их широкое применение в различных отраслях промышленности в качестве основы для лакокрасочных материалов, композитов, клеев, герметиков, компаундов и т. д. [1–3]. Данные изделия на основе эпоксиакрилатов эксплуатируются в отвержденном или стеклообразном состоянии. Таким образом, зная температуру стеклования и изучив факторы, влияющие на температуру стеклования данного олигомера, можно прогнозировать сферы эксплуатации конечного материала, а также целенаправленно регулировать данный параметр и конечные свойства отвержденного олигомера.

Целью данной работы являлось исследование термомеханических свойств композиции на основе синтезированного [4–6] эпоксиакрилового олигомера для прогнозирования потенциальных условий эксплуатации готовых изделий, а также изучения влияния системы отверждения и мономерного состава композиции на температуру стеклования и массу межузловоего фрагмента цепи для постановки задач дальнейшей модификации синтезированного эпоксиакрилата и УФ-отверждаемых защитных покрытий на его основе.

### Теоретическая часть

Температура стеклования является важным параметром полимеров, определяющим эксплуатационные характеристики, такие как теплостойкость, а также параметры процессов переработки полимерных материалов в изделия. Она определяется типом, строением цепи полимера, его молекулярной массой, степенью сшивки, а также химическим составом композиции, наличием добавок, наполнителей или пластификаторов [7, 8].

Среди существующих многочисленных методов определения теплостойкости и температуры стеклования полимеров широкое распространение получили термические методы анализа такие, как термомеханический анализ (ТМА), дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциально термический анализ (ДТА), динамический механический анализ (ДМА) и другие. Для конструкционных твёрдых материалов теплостойкость можно оценить по изменению жёсткости при изменении температуры так называемой деформационной теплостойкости – температуры, при которой начинает развиваться деформация образца, находящегося под определённой нагрузкой и нагреваемого с определённой скоростью. Метод термомеханических кривых (ТМК) является одной из разновидностей термомеханического анализа полимеров. Его суть состоит в оценке деформационного поведения исследуемого образца, непрерывно нагруженного неизменным усилием и помещенного в неизотермическое тепловое поле. Результатом наблюдения за линейно изменяющейся температурой и соответствующими значениями контролируемого размера в виде двумерного графика, где абсцисса является температурой, а ордината функцией деформации – называется термомеханической кривой. Методом термомеханических кривых могут быть определены температуры размягчения, стеклования и перехода в высокоэластическое состояние [9]. Термомеханические исследования позволяют в первом приближении численно оценить важнейший параметр пространственной сетки – молекулярную массу межузлового фрагмента ( $M_c$ ). Информация о  $M_c$  позволяет уточнить влияние отвердителя и активного разбавителя, оценить густоту сшивки.

### Объекты и методы исследования

Термомеханические исследования цилиндрических образцов отверждённых эпоксиакриловых олигомерных композиций проводились методом термомеханического анализа по ГОСТ 32618 с использованием консистометра Хепплера. [10]. В качестве образцов были использованы цилиндры диаметром 10 мм и высотой 15 мм из отверждённой эпоксиакриловой композиции. Скорость нагрева образцов была установлена 2 °С/мин, величину нагрузки на образец устанавливали 1,5 кгс/см<sup>2</sup>. Для проведения экспериментов был получен ряд композиций с различным составом и системой отверждения, приведённым в табл. 1, на основе синтезированного эпоксиакрилата согласно разработанной методике [4–6], представляющих собой растворы эпоксиакрилового олигомера в активных разбавителях способных к радикальной полимеризации по двойным связям. Формирование отвержденных образцов эпоксиакриловой композиции осуществлялось путем радикальной полимеризации за счет химического инициирования.

Таблица 1

Состав отверждаемых эпоксиакриловых композиций

| № | Инициатор, % масс.                     | Активный разбавитель, % масс. |
|---|----------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 1,1 % – МЕКП, 0,9 % – Со               | 25 % – Стирол                 |
| 2 | 1,1 % – МЕКП, 0,6 % – Со, 0,75 % – ДМА | 25 % – Стирол                 |
| 3 | 1,1 % – МЕКП, 0,6 % – Со, 0,75 % – ДМА | 25 % – Метилметакрилат        |
| 4 | 1,1 % – МЕКП, 0,6 % – Со, 0,75 % – ДМА | 25 % – Бутилакрилат           |

Результаты термомеханических исследований представляли в виде графиков – термомеханических кривых, построенных в координатах зависимости деформации от температуры ( $\lambda$ -T). По результатам исследований определяли основные температуры фазовых переходов, молекулярную массу межузлового фрагмента цепи ( $M_c$ , г/моль) и плотность сшитой структурной сетки ( $N_c$ , моль/см<sup>3</sup>). Молекулярную массу межузлового фрагмента цепи  $M_c$  рассчитывали по формуле:

$$M_c = 3\rho RT/E_{вз}. \quad (1)$$

Плотность сшивки  $N_c$  рассчитывали по формуле

$$N_c = \rho / M_c, \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность испытуемого образца, г/см<sup>3</sup>;  $T$  – начальная температура высокоэластического состояния, К;  $R$  – газовая постоянная, кгс·см/моль·К;  $E_v$  – модуль высокоэластичности, МПа [10].

### Результаты и их обсуждение

На *рис. 1* представлены ТМК ненаполненных образцов эпоксиакрилатных композиций различного состава. При температуре ниже температуры размягчения ( $T_r$ ) образцы находятся в твёрдом состоянии. При нагревании они начинают размягчаться и под действием приложенной нагрузки их деформация растёт, затем стабилизируется на некотором уровне, соответствующем высокоэластическому состоянию. Температурой, разделяющей область стеклообразного и высокоэластического состояния, является температура стеклования ( $T_g$ ). Параметром, позволяющим установить величину  $T_g$ , является скорость развития деформации на участке подъёма кривой. Температура, при которой скорость будет максимальной, является температурой стеклования. Её определяют путём графического дифференцирования кривой подъёма и нахождением точки максимума, при которой начинается переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние и завершается температурой перехода в высокоэластичное состояние, в так называемую горизонтальную площадку, «плато». Основным отличительным признаком высокоэластической деформации является ее обратимость. Тип деформации определяли проверкой на обратимость – снятием на некоторое время нагрузки на пуансон. При возвращении груза образец быстро восстанавливал свой размер. Другим способом определения природы «плато» являлось проведение повторного опыта, в котором образец, идентичный исследуемому, предварительно прогревался без груза до определенной температуры  $T_{вэ}$ . В обоих случаях результат был идентичен. Это исключало возможность образования кристаллических либо жестких сетчатых структур в процессе эксперимента.

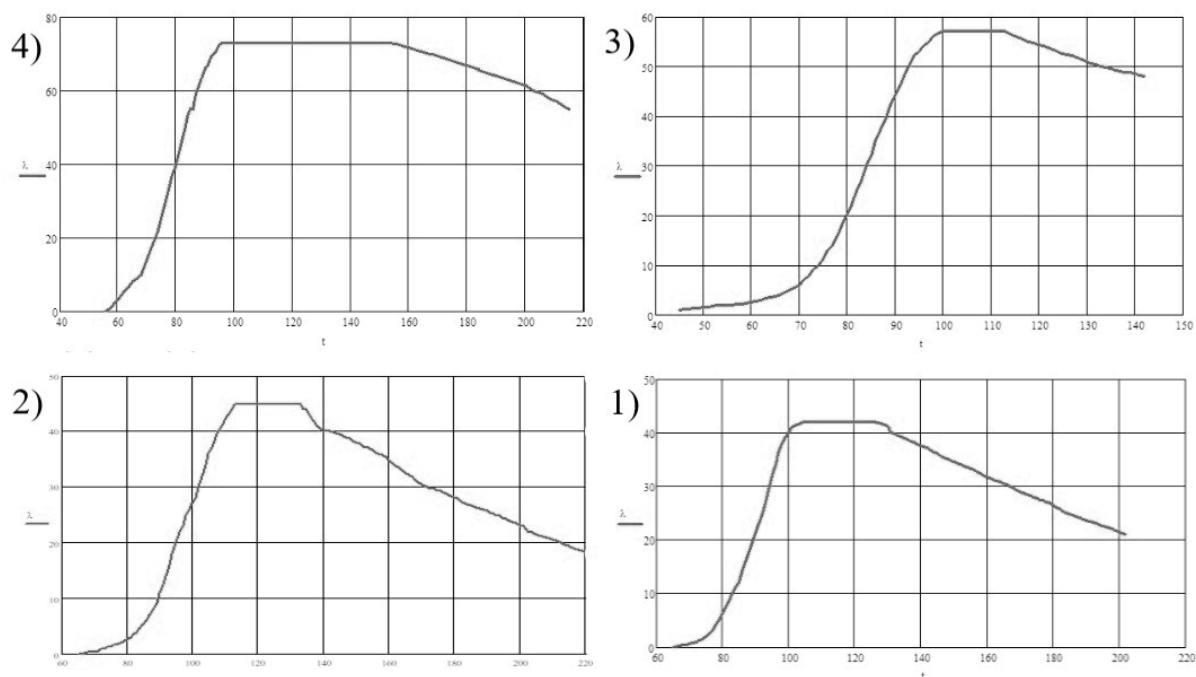


Рис. 1. Термомеханические кривые композиций различного состава на основе эпоксиакрилового олигомера

При температуре выше диапазона высокоэластического состояния наблюдается обратный ход кривой. Причина заключается в том, что при равномерном нагревании и непрерывном действии груза, в определенном температурном интервале деформация полимера не возрастает, как обычно, а убывает: на кривой отмечаются экстремумы. По мере увеличения нагрузки обратный ход делается все менее выраженным. Причины возникновения обратного хода деформации вызваны тепловым расширением материала и заключаются в том, что фрагменты цепей пространственной сетки находятся в колебательном движении. Частота межмолекулярных взаимодействий цепей определяет упругость колебательной сис-

темы. С увеличением температуры растёт частота актов межмолекулярного взаимодействия и, соответственно, возрастает упругость системы.

Таким образом, ТМК эпоксиакрилатов, с одной стороны, соответствуют ТМК густосетчатых полимеров, с другой стороны, на них присутствует выраженное «плато» перехода в высокоэластическое состояние, как у аморфных термопластов. Вид кривых остаётся неизменным вне зависимости от природы и количества активного разбавителя и выбранной системы отверждения. Природа активного разбавителя и система отверждения влияет на температуры размягчения, стеклования и высокоэластичности (табл. 2).

Таблица 2

Термомеханические параметры отверждённых эпоксиакриловых композиций

| Параметр                                               | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 | Образец 4 |
|--------------------------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Температура размягчения, °С                            | 63        | 65        | 43        | 55        |
| Температура стеклования, °С                            | 92        | 95        | 85        | 78        |
| Температура перехода в высокоэластичное состояние, °С  | 106       | 116       | 101       | 95        |
| Температурный интервал высокоэластичного состояния, °С | 106–126   | 116–137   | 101–113   | 95–157    |
| Температура начала инверсии деформации, °С             | 126       | 137       | 113       | 157       |
| Мс, г/моль                                             | 245       | 213       | 286       | 355       |
| Нс, моль/см <sup>3</sup>                               | 4,4       | 4,69      | 3,50      | 2,81      |

Меньшее значение Тс и большее Мс у образца 1, по сравнению с образцом 2, свидетельствует о том, что при добавлении в систему ДМА образуются дополнительные узлы сшивки, приводящие к уменьшению длины Мс и увеличению Тс. Так как уменьшение длины Мс за счёт увеличения содержания связей затрудняет молекулярную подвижность полимерной матрицы, то таким образом увеличиваются сами температуры переходов, а также замедляется переход из одного физического состояния в другое. Плотность сшивки Нс напрямую связана с молекулярной массой межузлового фрагмента. Молекулярная масса межузлового фрагмента обратно пропорциональна количеству связей и плотности сшивки. Помимо влияния системы отверждения, на величину Мс напрямую влияет химический состав олигомерной композиции. Так, в ряду образец 2 > образец 3 > образец 4 происходит увеличение плотности сшивки и уменьшение значения Мс, при этом увеличивается плотность упаковки и затрудняется подвижность полимерной матрицы.

### Заключение

На основании проведённых экспериментов подтверждено, что эпоксиакриловые олигомеры сочетают в себе характеристики входящих в состав виниловых и эпоксидных олигомеров, что отражается на их термомеханических свойствах. Показана зависимость между значением температуры стеклования, степенью сшивки, значением массы межузлового фрагмента и влиянием системы отверждения и свойств активного разбавителя на эти параметры.

Использование отвердителей, обеспечивающих упрочение по дополнительным реакциям, кроме радикальной полимеризации по двойным связям, приводит к образованию дополнительных связей и более плотной сшивке, что в конечном итоге повышает температуру стеклования. Разные типы активных разбавителей, вшиваясь в матрицу, варьируют ее жесткость и значение Мс, регулируют содержание связей, оказывают стерический эффект, затрудняя молекулярную подвижность полимерной матрицы и таким образом замедляя переход из одного физического состояния в другое. Температуры стеклования исследованных образцов позволяют эксплуатировать изделия на их основе при температурных режимах не выше 80–90 °С. Для формирования покрытий с более высокими термическими характеристиками может быть рекомендовано использование активных разбавителей или смол, обладающих более высокой температурой стеклования.

### **Библиография**

1. Сивергин Ю.М., Усманов С.М. Синтез и свойства олигоэфир (мет)акрилатов. М.: Химия, 2000. 419 с.
2. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В., Сивергин Ю.М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 231 с.
3. Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия, 2009. 556 с.
4. Петров Н.С., Сивцов Е.В., Семенова А.Д. Исследование синтеза эпоксиакрилового олигомера с помощью спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  // Известия СПбГТИ(ТУ). 2017. № 39. С. 57–62.
5. Петров Н.С., Бабкин О.Э., Ильина В.В. Ингибирование спонтанной полимеризации при синтезе эпоксиакрилового олигомера // Химическая технология. 2023. Т. 24, № 5. С. 171–176.
6. Петров Н.С., Бабкин О.Э., Ильина В.В. Получение эпоксиакрилового олигомера для фотоотверждаемых лаков // Клеи. Герметики. Технологии. 2023. № 12. С. 30–34.
7. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. 430 с.
8. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
9. Крыжановский В.К., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия Петропринт, 2005. 235 с.
10. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. Прикладная физика полимерных материалов. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2001. 261 с.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Попок В.Н.\*

*МИРЭА – Российский технологический университет*

\*vnpopok@mail.ru

**Аннотация.** Рассматривается метод и результаты прямого анализа сложных первичных кинетических данных по экзотермическому разложению конденсированных материалов без привлечения дифференциальной формы кинетического уравнения. На примере данных для термического разложения пикриновой кислоты, широко применяемой в композиционных материалах, в том числе полимерных, показана эффективность метода и хорошее соответствие полученных результатов литературным данным.

**Ключевые слова:** кинетическая зависимость, аппроксимация, линеаризация, энергия активации, предэкспоненциальный множитель, компенсационная зависимость, пикриновая кислота, композиции

## DETERMINATION OF KINETIC CONSTANTS FROM PRIMARY KINETIC DATA OF THERMAL DECOMPOSITION OF CONDENSED MATERIALS

Popok V.N.

*MIREA – Russian Technological University*

**Abstract.** The method and results of direct analysis of complex primary kinetic data on the exothermic decomposition of condensed materials without involving the differential form of the kinetic equation are considered. Using the example of data for the thermal decomposition of picric acid, widely used in composite materials, including polymer ones, the effectiveness of the method and the good correspondence of the results obtained with the literature data are shown.

**Keywords:** kinetic dependence, approximation, linearization, activation energy, pre-exponential multiplier, compensation dependence, picric acid, compositions

### Введение

Использование методов «формальной» кинетики для анализа сложных кинетических зависимостей термического разложения в изотермических и неизотермических условиях, в том числе энергетических материалов, сталкивается с рядом проблем. Среди них следует отметить следующие: невозможность во многих случаях трансформации данных (для определения коэффициентов трансформации) для всей области определения или на отдельных участках к единой зависимости; сильная зависимость получаемых значений энергии активации, предэкспоненциального множителя и порядка реакции от степени превращения или стадий реакции и других факторов [1, 2]. Это приводит к некорректности операций интегрирования дифференциальной формы кинетического уравнения в разделяющихся переменных [3] и необходимости кусочно-непрерывного анализа большого количества модельных кинетических зависимостей в сравнении с первичными экспериментальными данными [4] с неоднозначными и даже абсурдными результатами [3].

Ранее нами рассмотрен метод [5, 6] аппроксимации и линеаризации двухпараметрическими функциями нелинейных и немонотонных зависимостей с получением, в том числе инвариантных зависимостей для характеристик термического разложения и горения энергоемких материалов.

Далее рассматривается аналогичный подход к непосредственному анализу сложных первичных кинетических данных с получением необходимой кинетической информации на примере данных по

термическому разложению пикриновой кислоты, широко применяемой в композиционных энергетических материалах, в том числе полимерных. Доминирование характеристик термического разложения пикриновой кислоты как энергоемкого компонента определяет важные свойства композиций на ее основе (целевые характеристики, эксплуатационный ресурс, характеристики теплового взрыва и другие), а также необходимость решения методических вопросов кинетического анализа [1–4, 6, 7].

### Результаты и обсуждение

Первичные экспериментальные кинетические зависимости термического разложения исследуемых веществ и материалов (далее образцов) представляются в виде пар точек  $(y_i, x_i)$ , где  $y_i, x_i$  – зависимая и независимая переменные. В изотермических методах, например манометрических, в качестве зависимой переменной используется удельный объем газообразования (общий или селективных газов) или связанные с ней контролируемые переменные (например, давление продуктов разложения), изменение массы образца ( $m$ ), в том числе в методах изотермического термогравиметрического анализа (ТГА), удельные тепловые потоки ( $q$ ) и удельное тепловыделение ( $Q$ ) в изотермических вариантах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и др. В качестве независимой переменной используются интервалы времени ( $t$ ) от начала разложения. В неізотермических условиях экспериментального анализа термического разложения образцов используются методы ДСК, ТГА, ДТА – дифференциального термического анализа, с постоянной скоростью ( $s$ ) повышения температуры ( $T=T_0+s \times t$ , где  $T_0$  – начальная температура). В качестве зависимой переменной используются параметры  $m, q$ , а в качестве независимой переменной –  $T$  или  $t$ .

Ниже рассматриваются результаты использования аппроксимации и линеаризации первичных экспериментальных данных в указанных переменных с целью определения базовых кинетических параметров – энергии активации ( $E$ ) и предэкспоненциального множителя ( $Z$ ) температурной чувствительности  $K(T)$  разложения образцов, с использованием, как правило, уравнения Аррениуса в виде  $K(T)=Z \times \exp(-E/RT)$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная, или в общем виде  $y=b \times \exp(a \times x)$  – при очевидной замене переменных. Уравнение Аррениуса используется на разных стадиях анализа первичных экспериментальных данных, полученных в изотермических и неізотермических условиях.

Для кусочно-непрерывной аппроксимации и линеаризации кинетических кривых  $y=f(x)$  на отдельных участках используются двухпараметрические (параметры  $a, b$ ) линеаризуемые степенная и экспоненциальная функции:

$$\text{– степенная функция } y=b \times x^a; \quad (1)$$

$$\text{– линеаризованный вид степенной функции } \ln(y)=a \times \ln(x)+\ln(b); \quad (2)$$

$$\text{– экспоненциальная функция } y=b \times \exp(a \times x); \quad (3)$$

$$\text{– линеаризованный вид экспоненциальной функции } \ln(y)=a \times x+\ln(b). \quad (4)$$

Выбор длины последовательных участков кинетической кривой для аппроксимации проводится по критерию  $R^2 \geq 0,98$ , где  $R$  – коэффициент корреляции. Для линеаризации данных используются линейные регрессионные уравнения связи параметров ( $a, b$ ) линеаризованных форм функций (2, 4) в виде ( $c, d$  – эмпирические константы):

$$\ln(b)=c \times a+d. \quad (5)$$

Уравнения (4, 5) используются на втором этапе анализа изотермических кинетических данных, полученных на наборе значений  $T$ , разных значений  $c=c(T)$  с последующей аппроксимацией их уравнением (4) с определением значений  $E$  и  $Z$ . Первый этап анализа изотермических данных – аппроксимация и линеаризация данных с использованием степенной функции (уравнения 1, 2).

Для аппроксимации и линеаризации данных, полученных в неізотермических условиях, последовательно используются уравнения (4, 5) с получением в итоге компенсационной зависимости. Кроме этого, для анализа неізотермических данных применялось модельное уравнение Киссинджера (метод Киссинджера) [2], основанное на использовании «реперных» значений температуры  $T_m$ , соответствующих максимуму тепловыделения на кривых ДСК, полученных при разной скорости нагрева ( $s$ ):  $\ln(s/(T_m)^2)=\ln(Z \times R/E)-E/(R \times T_m)$ . При этом получают постоянные (в статистическом смысле) значения  $E$  и  $Z$ .

В качестве объектов анализа используются литературные данные по термическому разложению пикриновой кислоты (ПК) в изотермических и неізотермических условиях [1, 7, 8]. Специфика термического разложения пикриновой кислоты заключается в реализации от 2 до 5 этапов разложения, в зависимости от

температуры, и невозможности приведения кинетических кривых на отдельных этапах разложения (фактически линеаризация) к обобщенному виду с использованием коэффициентов трансформации [1].

На рис. 1а, б приведены первичные данные по кинетике изотермического разложения при разных значениях температуры в условиях манометрического метода [1] (рис. 1а – значения удельного газообразования  $v$ , приведенные к стандартным условиям) и в условиях ДСК [7] (рис. 1б – относительное текущее  $Q(t)$  к общему  $Q_m$  удельное тепловыделение  $vq = Q(t)/Q_m$  на различных участках кривой ДСК [4, 7]).

На рис. 1в, г и в таблице приведены результаты аппроксимации и линеаризации данных (рис. 1а, б) с использованием уравнений (1, 2) с соответствующей индексацией параметра  $b$  ( $b_v$  и  $b_q$ ). За исключением данных при  $T=183^\circ\text{C}$  (рис. 1а, в), можно отметить наличие асимптотических точек пересечения прямых (рис. 1в, г), соответствующих разным значениям температуры, что позволяет с использованием уравнения Аррениуса в уравнении (4) и данных для  $sv(T)$ , (табл. 1) определить с учетом предварительной операции логарифмирования данных значения  $A$  и  $\log(Z)$  (табл. 1).

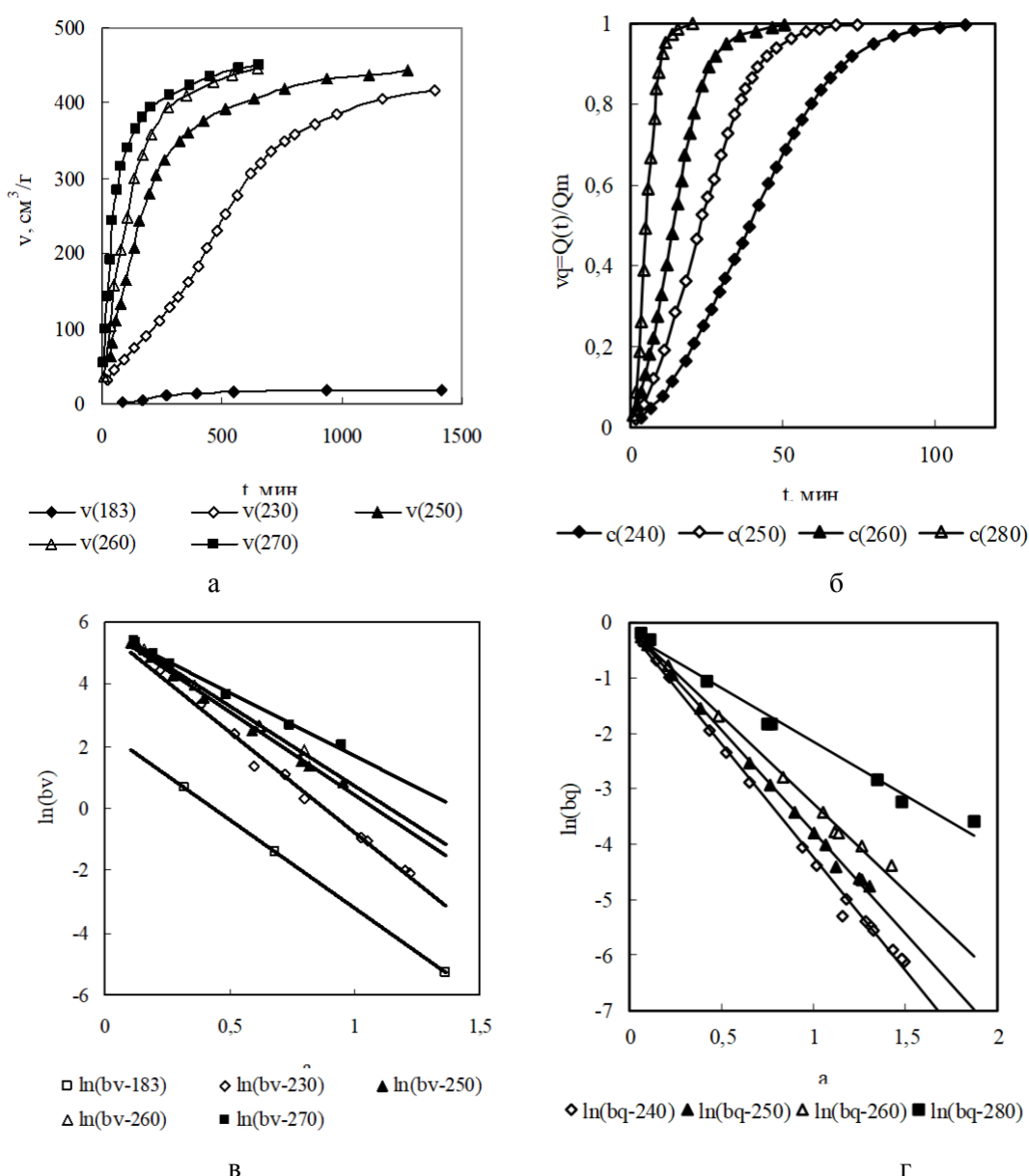


Рис. 1. Первичные кинетические данные, полученные в изотермических условиях (а, б) и результаты их линеаризации (в, г). В скобках у идентификаторов указаны значения температуры испытаний ( $^\circ\text{C}$ )

Кинетические данные при  $T=183^\circ\text{C}$  характеризуют начальный участок низкотемпературного разложения ПК, который практически отсутствует при более высоких значениях температуры испытаний [1].

Таблица 1

Результаты корреляционного и регрессионного анализа первичных экспериментальных данных

| Условия испытаний, уравнения регрессии, значения коэффициентов корреляции $R^2$ и кинетических констант: $E$ , $\log(Z)$ |                                                      |                                                                         |                                                      |       |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|-------|
| Изотермические условия испытаний                                                                                         |                                                      |                                                                         |                                                      |       |
| Температура, $T$ , °C,<br>кинетические константы                                                                         | Манометрический<br>метод                             | $R^2$                                                                   | ДСК                                                  | $R^2$ |
| $T=183$                                                                                                                  | $\ln(bv)=-5,68 \times a + 2,50$                      | 0,999                                                                   | –                                                    |       |
| $T=230$                                                                                                                  | $\ln(bv)=-6,45 \times a + 5,69$                      | 0,993                                                                   | –                                                    |       |
| $T=240$                                                                                                                  | –                                                    |                                                                         | $\ln(bq)=-4,08 \times a - 0,16$                      | 0,996 |
| $T=250$                                                                                                                  | $\ln(bv)=-5,36 \times a + 5,78$                      | 0,997                                                                   | $\ln(bq)=-3,66 \times a - 0,11$                      | 0,998 |
| $T=260$                                                                                                                  | $\ln(bv)=-5,13 \times a + 5,87$                      | 0,997                                                                   | $\ln(bq)=-3,14 \times a - 0,12$                      | 0,996 |
| $T=270$                                                                                                                  | $\ln(bv)=-4,06 \times a + 5,75$                      | 0,993                                                                   | –                                                    |       |
| $T=280$                                                                                                                  | –                                                    |                                                                         | $\ln(bq)=-1,94 \times a - 0,19$                      | 0,985 |
| Кинетические константы                                                                                                   | $E=31,4$ ккал/моль<br>$\log(Z)=10,8$ с <sup>-1</sup> | 0,935                                                                   | $E=30,6$ ккал/моль<br>$\log(Z)=11,2$ с <sup>-1</sup> | 0,990 |
| ДСК – неізотермический метод, обработка данных методом Киссинджера                                                       |                                                      |                                                                         |                                                      |       |
| $E=31,1$ ккал/моль; $\log(Z)=10,5$ с <sup>-1</sup> ; $R^2=0,999$                                                         |                                                      |                                                                         |                                                      |       |
| Инвариантные корреляционные зависимости, коэффициент корреляции $R^2$                                                    |                                                      |                                                                         |                                                      |       |
| Отрицательная корреляция коэффициентов<br>уравнения (5)                                                                  |                                                      | Компенсационная зависимость<br>$E=-a \times R \times 10^{-3}$ ккал/моль |                                                      |       |
| $\ln(b)=-0,0017 \times a + 0,123$ , $R^2=0,999$                                                                          |                                                      | $\ln(b)=0,87 \times E - 0,14$ ; $R^2=0,999$                             |                                                      |       |

На рис. 2а приведены нормированные [7, 8] первичные кинетические данные в виде зависимостей  $q(s)$  и  $m(s)$  от температуры, полученные в неізотермических условиях ДСК и ТГА при разной скорости нагрева ( $s$ , °C/мин – указана в скобках идентификаторов  $q$  и  $m$ ) образцов ПК. Следует отметить, что данные разных исследований могут существенно различаться (см. данные для скорости нагрева  $s=10$  °C/мин для  $q(10)$  [7] и  $qj(10)$  [8]).

Первичные данные для  $q(s)=q(s, T)$ , рис. 2а, полученные методом ДСК в неізотермических условиях, были обработаны с использованием уравнения Киссинджера в качестве уравнения регрессии. Значения  $E$  и  $\log(Z)$  приведены в таблице. Следует отметить хорошее соответствие результатов, полученных разными экспериментальными методами, разным методам анализа данных, а также литературным данным [1, 7–9].

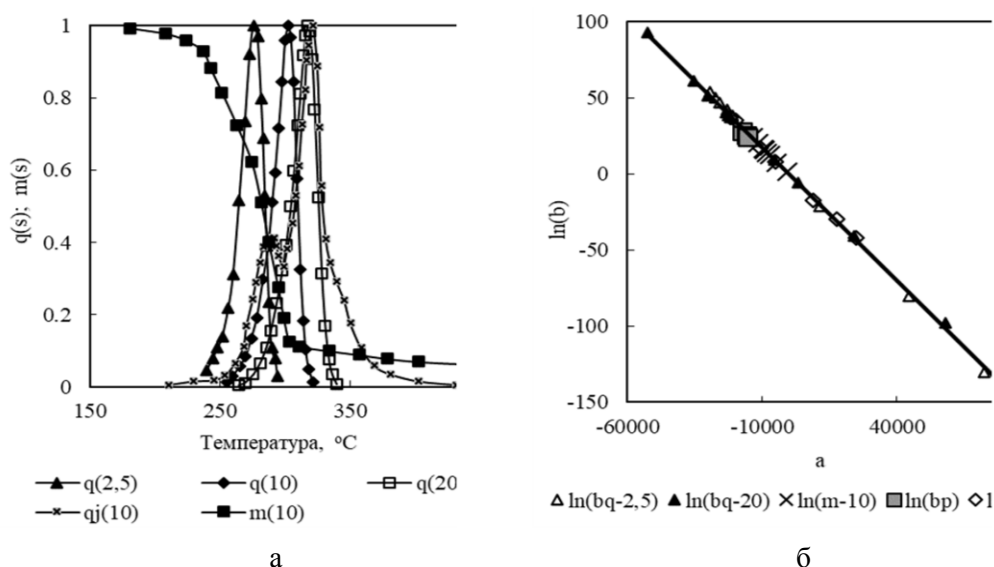


Рис. 2. Первичные экспериментальные данные, полученные в неізотермических условиях (а) и результаты их линеаризации (б). Индексом  $bp$  обозначены данные изотермических экспериментов

Как отмечено выше, в результате кусочно-непрерывной аппроксимации и линеаризации данных в рассматриваемом случае получается линейная компенсационная зависимость между параметрами  $\ln(Z)$  и  $E$  или отрицательная корреляция между коэффициентами уравнений регрессии  $\ln(b)$  и  $(a)$ , уравнения (4, 5). Выборка результатов анализа данных *рис. 2а* приведена на *рис. 2б* с включением данных для результатов, полученных изотермическими методами. Результаты корреляционного и регрессионного анализа приведены в таблице. Следует отметить, что все полученные данные для энергии активации и предэкспоненциального множителя хорошо соответствуют инвариантной зависимости [6].

### Выводы

Таким образом, представленные результаты для пикриновой кислоты и выборочное тестирование данных термического разложения в разных условиях энергоемких материалов и композиций разных классов [6] подтверждают эффективность рассмотренного метода непосредственного получения кинетической информации из сложных первичных данных.

### Библиография

1. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ // М.: Наука, 1966. 347 с.
2. Zhang X. Applications of Kinetic Methods in Thermal Analysis: A Review // Eng. Sci. 2021. V. 14. P. 1–13.
3. Simon P., Thomas P., Dubaj T., Cibulkova Z., Peller A., Veverka M. The mathematical incorrectness of the integral isoconversional methods in case of variable activation energy and the consequences // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 853–859.
4. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. 2011. V. 520. P. 1–19.
5. Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости для характеристик горения полимерных композиций // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 74, № 5. С. 75–86.
6. Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости характеристик термического разложения компонентов и полимерных композиций на их основе // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 76, № 12. С. 29–41.
7. Sanchirico R., Santonocito M.L., Di Sarli V., Lisi L. Shelf Life Prediction of Picric Acid via Model-Based Kinetic Analysis of its Thermal Decomposition // Materials. 2022. V. 15, N 24. P. 8899.
8. Matsukawa M., Matsunaga T., Yoshida M., Fujiwara S. Synthesis and properties of alkali metal picrates // Sci. and Tech. Energetic Materials. 2003. V. 64, N 5. P. 183–191.
9. Brill T.B., James K.J. Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition of Nitroaromatic Explosives // Final Report № WL-TR-93-7058. University of Delaware, Department of Chemistry and Biochemistry. Newark. 1993. 133 p.

## СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ОЛИГОСУЛЬФОНОВ И БЛОК-СОПОЛИЭФИРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Хараева Р.А.\*, Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Барокова Е.Б., Жекамухов А.Б.

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

\*[ruzanaharaeva@gmail.com](mailto:ruzanaharaeva@gmail.com)

**Аннотация.** В работе исследовался синтез ароматических олигосульфонов различной структуры и степени поликонденсации с целью получения блок-сополиэфиров с высокой молекулярной массой, улучшенными теплостойкими характеристиками и высокими физико-механическими свойствами. Показано, что с ростом степени конденсации олигосульфонов наблюдается повышение температур размягчения, при котором одновременно уменьшается процентное содержание гидроксильных групп. Для выяснения наличия гидроксильных групп по концам олигосульфонов в соответствии с ожидаемой структурой, а также их активности проведены пробные синтезы на полученные олигосульфоны. Приведены некоторые результаты и данные элементного анализа, которые вместе с ИК-спектроскопией подтверждают структуру и строение синтезированных олигосульфонов. Методом акцепторно-каталитической поликонденсации с использованием дихлорангидридов фталевых кислот получены блок-сополиэфиры с высокими значениями приведенной вязкости.

**Ключевые слова:** ароматические олигосульфоны, высокотемпературная поликонденсация, акцепторно-каталитическая поликонденсация, полиэфирсульфоны, блок-сополиэфиры

## SYNTHESIS OF AROMATIC OLIGOSULFONES AND BLOCK COPOLYESTERS BASED ON THEM

Kharaeva R.A., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Barokova E.B., Zhekamukhov A.B.

*Kabardino-Balkarian State University*

**Abstract.** In this work, the synthesis of aromatic oligosulfones of various structures and degrees of polycondensation was studied in order to obtain block copolyesters with high molecular weight, improved heat-resistant characteristics and high physical and mechanical properties. It was shown that with an increase in the degree of condensation of oligosulfones, an increase in softening temperatures is observed, at which the percentage of hydroxyl groups simultaneously decreases. To determine the presence of hydroxyl groups at the ends of oligosulfones in accordance with the expected structure, as well as their activity, test syntheses were carried out on the obtained oligosulfones. Some results and elemental analysis data are presented, which, together with IR spectroscopy, confirm the structure and composition of the synthesized oligosulfones. Block copolyesters with high values of reduced viscosity were obtained by the method of acceptor-catalytic polycondensation using phthalic acid dichlorides.

**Keywords:** aromatic oligosulfones, high-temperature polycondensation, acceptor-catalytic polycondensation, polyethersulfones, block copolyesters

### Введение

Ароматические полиэфиры занимают важное место среди различных классов полимеров. Они находят широкое применение в различных областях техники для производства изделий с высокими термическими и электрическими свойствами.

Создание полиэфиров блочного строения, сочетающих в себе эксплуатационные характеристики различных классов полиэфиров, является актуальной задачей. Полиэфирсульфоны могут быть получе-

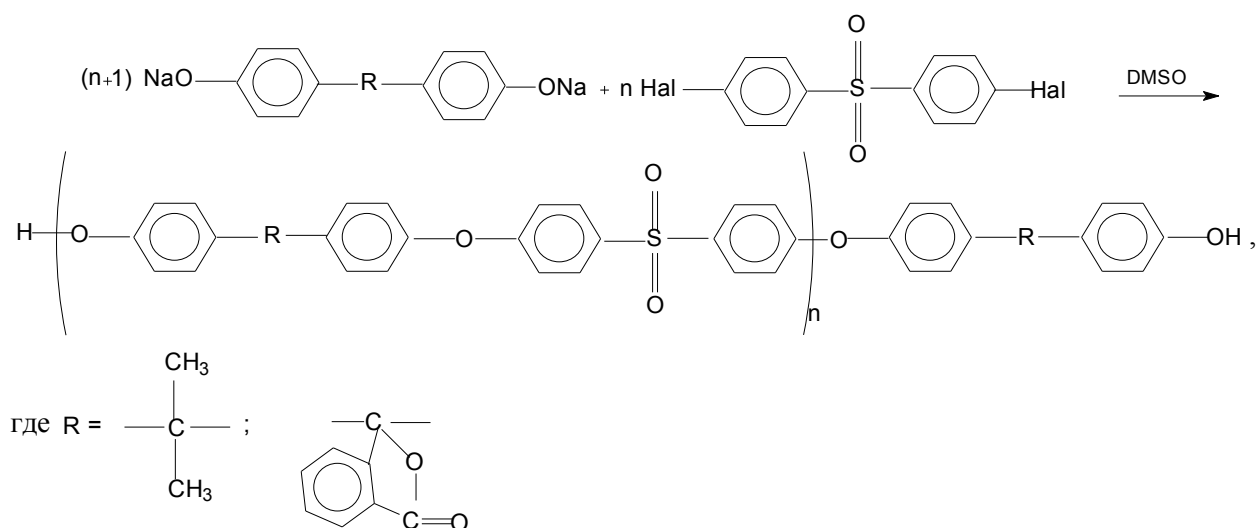
ны акцепторно-каталитической поликонденсацией с использованием дигидроксилсодержащих олигоэфиров различного состава и строения. Олигомеры с концевыми фенольными группами способны вступать в реакцию поликонденсации для получения тепло-, термо- и огнестойких блок-сополиэфиров. С этой целью были получены олигосульфоны.

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Процесс синтеза олигосульфонов осуществлялся методом поликонденсации в среде высококипящего апротонного растворителя- диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии акцептора- триэтиламина [1–4]. Реакция проводилась между динатриевой солью 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфоном (в случае диановых олигосульфонов ОС-Д) и между динатриевой солью 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и 4,4'-дихлордифенилсульфоном (в случае фенолфталеиновых ОС-Ф).

Синтез олигосульфонов (ОС) проводился при мольном соотношении дифенилолпропан (ДФП) : ДХДФС (дихлордифенилсульфон) -2:1 (ОС-1Д); 11:10 (ОС-10Д); 21:20 (ОС-20Д) и ФФ:ДХДФС-2:1 (ОС-1Ф); 11:10 (ОС-10Ф); 21:20 (ОС-20Ф).

Синтез олигосульфонов можно представить по схеме:



Строение полученных олигосульфонов подтверждается результатами элементного анализа (табл. 1) и ИК-спектроскопией (рис. 1, 2).

Таблица 1

Элементный анализ олигосульфонов

| Олигосульфон | Вычислено, % |      | Найдено, % |      |
|--------------|--------------|------|------------|------|
|              | С            | Н    | С          | Н    |
| ОС-1Д        | 75,26        | 5,78 | 74,87      | 5,59 |
| ОС-10Д       | 73,67        | 5,19 | 73,40      | 4,82 |
| ОС-20Д       | 73,48        | 5,07 | 73,16      | 4,15 |
| ОС-1Ф        | 73,49        | 4,14 | 73,69      | 4,29 |
| ОС-10Ф       | 72,39        | 3,87 | 72,20      | 4,03 |
| ОС-20Ф       | 72,28        | 3,84 | 72,07      | 3,92 |

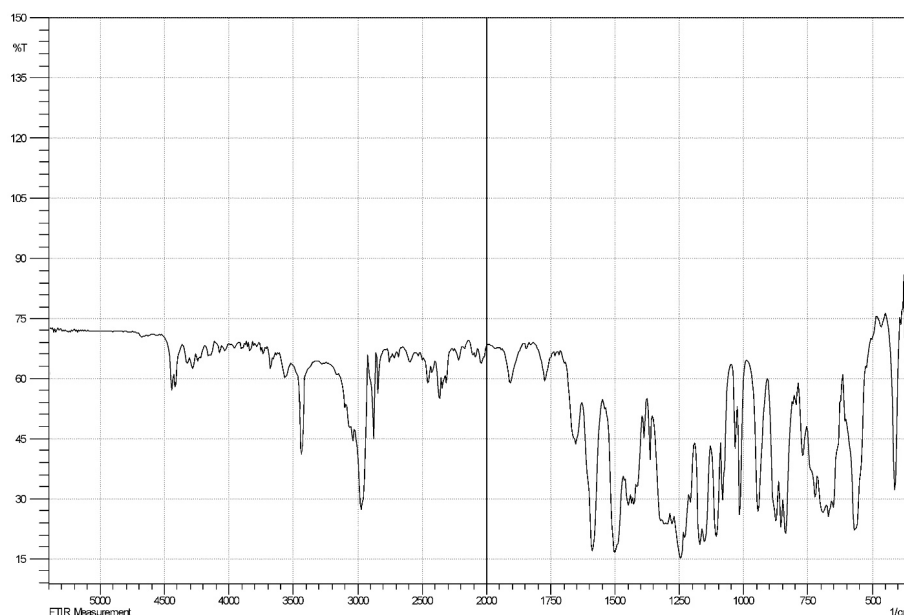


Рис. 1. ИК-спектр олигосульфона на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и 4,4'-дихлордифенилсульфона (n=10)

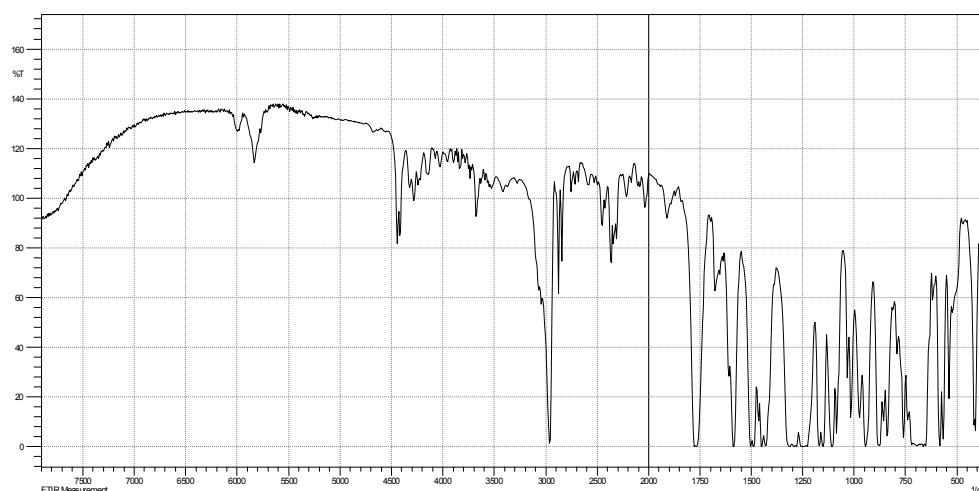


Рис. 2. ИК-спектр олигосульфона на основе 3,3-ди(4-оксифенил)фталида и 4,4'-дихлордифенилсульфона (n=20)

Наличие полос поглощения в ИК-спектрах олигосульфонов, соответствующих простым эфирным связям в области  $1135\text{ см}^{-1}$  сульфонильной группе  $560\text{--}570$ ,  $1150\text{--}1170$ ,  $1250$  и  $1300\text{ см}^{-1}$ , изопропилиде-новой группе в остатке диана  $2960\text{--}2980\text{ см}^{-1}$  (в случае диановых ОС), лактонной группе  $1710\text{--}1760\text{ см}^{-1}$  (в случае фенолфталеиновых ОС) и гидроксильным группам  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют об образовании олигосульфонов. Некоторые из их свойств приведены в табл. 2.

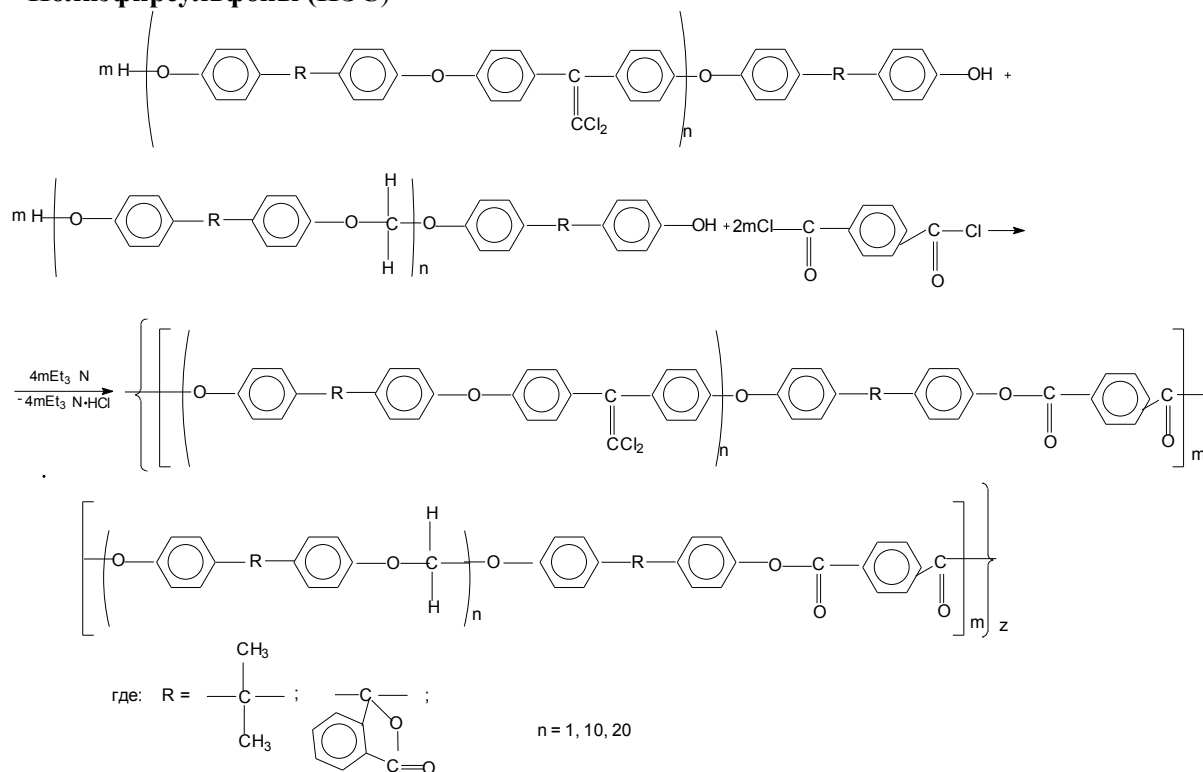
Таблица 2

Свойства ароматических олигосульфонов

| Олигосульфон | Степень конд., n | Выход, % | Т <sub>разм.</sub> , °С | Расчетная ММ | Содержание гидроксильных групп, % |         |
|--------------|------------------|----------|-------------------------|--------------|-----------------------------------|---------|
|              |                  |          |                         |              | Вычислено                         | Найдено |
| ОС-1Д        | 1                | 98,0     | 84–87                   | 670,90       | 5,07                              | 5,11    |
| ОС-10Д       | 10               | 97,0     | 176–180                 | 4653,80      | 0,73                              | 0,78    |
| ОС-20Д       | 20               | 98,0     | 185–188                 | 9078,15      | 0,37                              | 0,36    |
| ОС-1Ф        | 1                | 97,5     | 201–204                 | 850,96       | 4,00                              | 4,05    |
| ОС-10Ф       | 10               | 98,0     | 260–263                 | 5644,14      | 0,60                              | 0,63    |
| ОС-20Ф       | 20               | 98,5     | 290–395                 | 10969,99     | 0,31                              | 0,29    |

Увеличение степени конденсации способствовало увеличению молекулярной массы олигосульфонов и, как следствие, повышению их температуры размягчения. Экспериментально было установлено, что с увеличением степени поликонденсации олигосульфонов наблюдается закономерное повышение температуры размягчения, определяемой методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Одновременно с этим происходит уменьшение процентного содержания концевых гидроксильных групп, которое определялось методами химического анализа и спектроскопическими методами (например, ИК-спектроскопия). Наличие концевых гидроксильных групп является критически важным для последующего синтеза блок-сополиэфиров, поскольку именно эти группы участвуют в реакции поликонденсации с дихлорангидридами дикарбоновых кислот.

### Полиэфирсульфоны (ПЭС)



Полученные блок-сополиэфиры хорошо растворяются в хлорсодержащих органических растворителях, из которых методом полива образуют прозрачные, прочные и гибкие пленки [5-9]. Результаты турбидиметрического титрования свидетельствуют о хорошей растворимости блок-сополиэфиров, а также об образовании предполагаемых структур.

Все синтезированные блок-сополиэфиры характеризуются высокими показателями разрывной прочности и относительного удлинения, о чем свидетельствуют исследования деформационно-прочностных характеристик [10, 11].

Повышение термической устойчивости ненасыщенных блок-сополиэфиров объясняется тем, что с ростом длины олигосульфонов в блок-сополиэфирах становится все меньше непрочных сложноэфирных связей и по своим свойствам более близкими к полисульфону, которые, как известно, обладают высокой термической устойчивостью [12, 13].

Полученные блок-сополиэфиры характеризовались высокой приведенной вязкостью, что свидетельствует о высокой молекулярной массе. Их свойства, такие как температура стеклования ( $T_g$ ), температура плавления ( $T_m$ ), теплостойкость и механическая прочность, определялись методами ДСК, термогравиметрического анализа (ТГА) и механических испытаний. Результаты показали, что свойства блок-сополиэфиров значительно зависят от структуры исходных олигосульфонов и типа используемых дикарбоновых кислот. Например, использование жестких ароматических дикарбоновых кислот, таких как терефталевая кислота, приводило к повышению температуры стеклования и теплостойкости полимера. Модификация структуры олигосульфонов путем использования различных дифенолов и диалогенал-

кислосульфов позволяла регулировать гибкость полимерной цепи и, следовательно, механические свойства получаемых блок-сополиэфиров. Более детальное изучение взаимосвязи между структурой исходных мономеров и свойствами получаемых блок-сополиэфиров является предметом дальнейших исследований.

Также был разработан эффективный подход к синтезу блок-сополиэфиров на основе ароматических олигосульфонов. Были получены сополимеры с высокими значениями молекулярной массы, термостойкости и удовлетворительными физико-механическими свойствами. Полученные результаты могут быть использованы для создания новых высокоэффективных полимерных материалов для различных областей техники, включая электронику, автомобилестроение и аэрокосмическую промышленность. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию процесса синтеза, изучение влияния различных факторов на свойства блок-сополиэфиров, а также на расширение спектра используемых исходных мономеров для получения материалов с заданным комплексом свойств.

### **Заключение**

Таким образом, проведен синтез новых дихлорэтиленсодержащих олигосульфонов. Приведены некоторые результаты и данные элементного анализа, которые вместе с ИК-спектроскопией подтверждают структуру и строение синтезированных олигосульфонов.

На основе дихлорэтиленсодержащих олигосульфонов синтезированы блок-сополимеры, обладающие высокими показателями тепло-, термо- и огнестойкости, а также деформационно-прочностных характеристик.

### **Библиография**

1. Хараева Р.А. Ароматические олигоэфиры и блок-сополимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-(п-хлорфенил) этилена: дисс. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2009. 157 с.
2. Патент РФ № 2445304. Галогенсодержащие простые ароматические олигоэфиры / Р.Ч. Бажева, А.М. Хараев, М.И. Истепанов, Р.А. Хараева. Оpubл. 20.03.2012 г. Бюл. № 8.
3. Бажева Р.Ч., Истепанов М.И. Хараев А.М. Ароматические олигоэфиры, содержащие ненасыщенные связи // Олигомеры-2009: Тезисы докладов X Международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. Волгоград, 2009. С. 98.
4. Barokova E.B., Bazheva R.Ch. Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-Dichlor-2,2-di(4-oxyphenyl)Ethylene and 4,4'-dichlordiphenylsulphone obtained by high-temperature polycondensation // J. Tribological Association. 2010. V. 16, N 2. P. 284–287.
5. Патент РФ № 2683270. Огнестойкий ароматический полиэфир / А.С. Бородулин, А.Н. Калинин, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Б.З. Бештоев., Р.А. Хараева. Оpubл. 27.03.2019 г. Бюл. № 9.
6. Патент РФ № 2515987. Ароматические блок-сополиэфиры / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.И. Инаркеева, Р.А. Хараева. Оpubл. 20.05.2014 г. Бюл. № 14.
7. Патент РФ № 2520565. Ароматические блок-сополиэфиры / А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, З.И. Инаркеева, Р.А. Хараева. Оpubл. 27.06.2014 г. Бюл. № 18.
8. Патент РФ № 2528400. Ароматические блок-сополиэфиры / А.М. Хараев Р.Ч. Бажева, Г.Б. Шустов, Р.В. Лукожев, Р.А. Хараева. Оpubл. 20.09.2014 г. Бюл. № 26.
9. Патент РФ № 2549181. Ароматические полиэфиры / А.М. Хараев. Оpubл. 20.04.2015 г. Бюл. № 11.
10. Патент РФ № 2556232. Ароматические полиэфирсульфонкетоны / А.М. Хараев, М.Б. Бегиева. Оpubл. 10.07.2015 г. Бюл. № 19.
11. Патент РФ № 2683268. Ароматические полиэфиры / А.С. Бородулин, А.Н. Калинин, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Б.З. Бештоев. Оpubл. 27.03.2019 г. Бюл. № 9.
12. Haraev A.M., Ashibokova O.R., Shustov G.B., Chaika A.A. Synthesis, properties and application of polyethersulphones and polyetherketones // J. Tribological Association. 2008. V. 14, N 2. P. 210–214.
13. Хараев А.М. Барокова Е.Б. Шустов Г.Б. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиров // Новые полимерные композиционные материалы: материалы VI Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2010. С. 423–429.

## 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 подписочных 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 библиотеки 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 000000000000000000130

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

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 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 XV, № 1, 2025**

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

В печать 25.03.2025. Формат 60×84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
11,62 усл.п.л. 12,0 уч.-изд.л.  
Дата выхода в свет 31.03.2025.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.  
Тираж 1000 экз. Заказ № 992

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