



УДК 621.315 (075.8)

*Ю.К. Осина, М.Э. Борисова, М.Ф. Галиханов*

## **ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

*J.K. Osina, M.E. Borisova, M.F. Galikhanov*

### **EFFECT OF CARBON BLACK ON THE STABILITY OF THE ELECTRET STATE IN HIGH DENSITY POLYETHYLENE**

Статья посвящена влиянию технического углерода на стабильность электретного состояния пластин ПЭВД, заряженных в поле коронного разряда при комнатной температуре. Изучена кинетика релаксации заряда в пластинах ПЭВД в изотермических условиях в широком интервале температур. Исследованы зависимости тока заряда  $I_{\text{зар}}/f(t)$  в интервале температур 70–90 °С. Показано, что релаксация заряда обусловлена не собственной проводимостью, а освобождением носителей из ловушек.

ЭЛЕКТРЕТ. НЕПОЛЯРНЫЙ ПОЛИМЕР. ПОЛИЭТИЛЕН ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ (ПЭВД). СТАБИЛЬНОСТЬ. ЭЛЕКТРЕТНАЯ РАЗНОСТЬ ПОТЕНЦИАЛОВ. ПРОВОДИМОСТЬ. ВРЕМЯ РЕЛАКСАЦИИ.

The article is devoted to the study of the effect of the carbon black on the stability of the electret state in the plates of LDPE, charged in the corona discharge at room temperature. The kinetics of charge relaxation in LDPE plates under isothermal conditions in a wide temperature range was studied. The dependence  $I_{\text{ch}}/f(t)$  in the temperature range 70–90 °C was obtained. It is shown that the relaxation of the charge is not due to intrinsic conductivity, but is caused by the release of carriers from traps.

ELECTRET. NON-POLAR POLYMER. HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE). STABILITY. ELECTRET POTENTIAL DIFFERENCE. CONDUCTIVITY. RELAXATION TIME.

Известно, что полимеры как активные диэлектрики обладают целым комплексом интересных и практически важных свойств. Полимерные электреты используются в электрических преобразователях, генераторах, фильтрах, элементах узлов трения и герметизации, антикоррозионных покрытиях. Особое внимание уделяется поиску новых электретных композиционных материалов.

Не ослабевает внимание к композиционным материалам на основе полимерных пленок, к числу которых относится полиэтилен высокого давления (ПЭВД) с электропроводящими и диэлектрическими мелкодисперсными наполнителями. Изучение электретного эффекта в этих материалах имеет практическое значение в связи с расширением области их применения: их начали использовать в медицинской промышленности и в качестве упаковочных мате-

риалов. Установлено, что введение 2–4 об. % технического углерода в полимерный материал повышает стабильность электретного состояния [1]. Однако до сих пор не ясен механизм релаксации заряда в композиционных материалах и влияние дисперсных наполнителей на кинетику релаксации заряда. Имеющийся объем информации не позволяет оценить роль собственной проводимости диэлектрика и освобождения носителей из ловушек.

Авторы работы [2] утверждают, что у композиционных материалов на основе ПЭВД с добавлением оксида кремния (SiO<sub>2</sub>) повышение стабильности электретного состояния возможно при уменьшении содержания катализаторов электропроводности — молекул H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, которые адсорбируются частицами наполнителя SiO<sub>2</sub>. Более высокая температурная стабильность композитных пленок, содержащих аэро-

сил (диоксид кремния в аморфной фазе) [3] по сравнению с пленками, содержащими в качестве наполнителя белую сажу (диоксид кремния в кристаллической фазе) [3], обусловлена наличием в белой саже молекул  $H_2O_2$ . Оптически методами установлено, что введение наполнителя  $SiO_2$  в ПЭВД приводит к повышению плотности и степени кристалличности ПЭ в составе композита, а вследствие этого к снижению его влагопроницаемости, что в свою очередь ведет к уменьшению проводимости, а значит, к повышению стабильности электретного состояния композитных пленок.

Релаксация заряда может быть обусловлена не только собственной проводимостью, но и освобождением носителей из ловушек [4]. За последние годы получен большой объем данных о природе ловушек в полимерах. К числу ловушек относят: всевозможные нарушения структуры, дефекты мономерных единиц, нерегулярности полимерной цепи. Ловушками могут быть границы раздела мелкодисперсных наполнителей с полимерами. Для уточнения механизма релаксации заряда в каждом композиционном материале необходимы систематические исследования.

Данная статья посвящена изучению механизма релаксации заряда и влиянию технического углерода на стабильность электретного состояния пластин ПЭВД, заряженных в поле коронного разряда при комнатной температуре. Для этого была изучена кинетика релаксации заряда в пластинках ПЭВД при изотермических условиях в широком интервале температур ( $T = 22-80^\circ C$ ). Исследованы зависимости тока зарядки  $I_{зар}(t)$  в интервале температур  $70-90^\circ C$ , проведен анализ полученных экспериментальных данных.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В работе исследовались зависимости электретной разности потенциалов от времени —  $U_{ЭРП}(t)$  — для пластин ПЭВД с 2 и 4 об. % технического углерода марки к. 354. Данный процент наполнения согласно работе [1] оптимален для повышения стабильности электретного состояния. Измерение  $U_{ЭРП}$  производилось на образцах, хранившихся при комнатной и повышенных температурах в изотермических условиях. Изучая зависимости  $U_{ЭРП}(t)$  при повышенных температурах, электрет хранили в термокамере,

для измерения  $U_{ЭРП}$  периодически извлекали из термокамеры; величина  $U_{ЭРП}$  измерялась при комнатной температуре. Образцы представляли собой пластины прямоугольной формы площадью  $S = 11,2 \text{ см}^2$ . Толщина  $h$  для пластин ПЭВД с 2 об. % технического углерода составляла 350 мкм, для пластин ПЭВД с 4 об. % технического углерода — 250 мкм. На одну поверхность образца был нанесен алюминиевый электрод толщиной 2 мкм диаметром 1 см. Данные образцы были предоставлены Казанским национальным исследовательским технологическим университетом (ФГБОУ ВПО «КНИТУ»).

Величина  $U_{ЭРП}$  измерялась методом компенсации с вибрирующим электродом [5]. Полярзация образцов проводилась в коронном разряде при отрицательной полярности коронирующего электрода, напряжение между иглой и плоским электродом  $U_{кор}$  составляло 6 кВ, напряжение на сетке — 400 В; образец заряжался в течение 30 секунд. В этом случае на поверхность диэлектрика из газового разряда приходят отрицательные ионы:  $CO_3^-$ ;  $CO^-$ ;  $O^-$ . В результате обмена зарядов ионов с поверхностью диэлектрика образуется электрет с гомозарядом [5]. Эффективная поверхностная плотность заряда, рассчитанная с помощью выражения  $\sigma_{эф} = \epsilon\epsilon_0 U_{ЭРП}/h$ , составляла около  $4 \cdot 10^{-5} \text{ Кл/м}^2$  для пластин ПЭВД с 2 и 4 об. % технического углерода.

Полученные зависимости  $U_{ЭРП}(t)$  образцов, хранившихся при комнатной температуре, представлены на рис. 1. Зависимости  $U_{ЭРП}(t)$  исходных и модифицированных образцов описываются спадающей с течением времени кривой. Эти зависимости характеризуются быстрым спаданием  $U_{ЭРП}$  при малых временах хранения и относительно стабильным участком при больших временах.

Как видно из рис. 1, а, стабильность электретного состояния существенно возрастает у пластин ПЭВД с 2 и 4 об. % технического углерода по сравнению с исходными. Зависимости  $U_{ЭРП}(t)$  при температурах  $60-80^\circ C$ , как и при комнатной температуре, описываются спадающими кривыми. Установлено, что кривые  $U_{ЭРП}(t)$ , измеренные как при комнатной, так и при повышенных температурах, описываются суммой двух экспонент (рис. 1, б.) с временами релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$ :

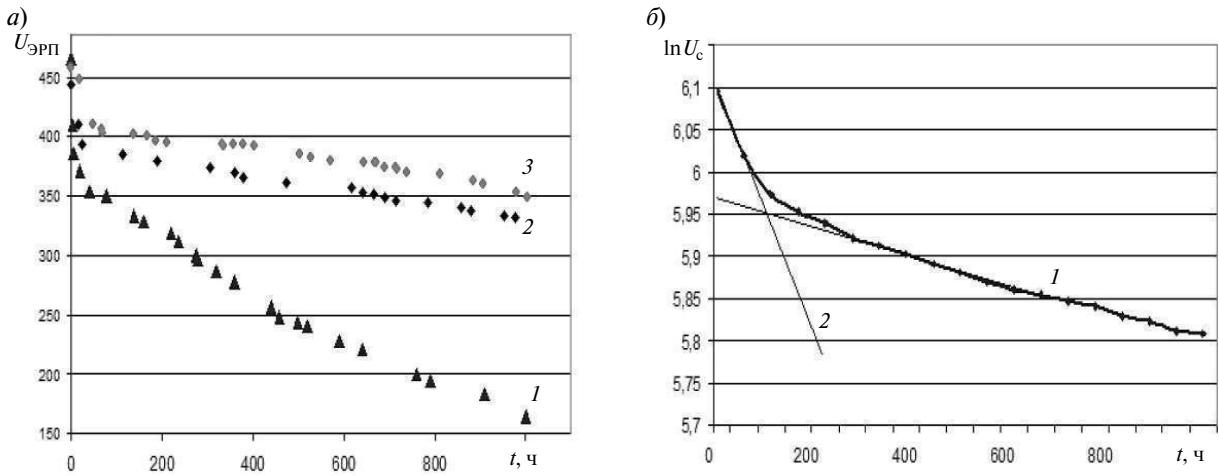


Рис. 1. Зависимость  $U_{ЭРП}(t)$  (а) образцов, хранившихся при комнатной температуре (1 — исходный ПЭВД; 2 — ПЭВД + 2 об. % технического углерода; 3 — ПЭВД + 4 об. % технического углерода) и зависимость  $\ln(U_c) = f(t)$  (б) при комнатной температуре хранения для образцов ПЭВД с об. концентрацией 2 % технического углерода (1 — первая экспонента; 2 — вторая экспонента)

$$U_{ЭРП} = U_{01}e^{-\frac{t}{\tau_1}} + U_{02}e^{-\frac{t}{\tau_2}}. \quad (1)$$

При больших временах хранения величина  $U_{ЭРП}$  стабилизируется, т. е. время релаксации заряда  $\tau_1$  увеличивается. Значения  $U_{01}$ ,  $U_{02}$ , и  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ , полученные при разложении кривых  $U_{ЭРП}(t)$  на сумму экспонент, представлены в таблице. Величины времен релаксации  $\tau_1$ , определяющих стабильность электретного состояния, рассчитывались методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы. При

каждой температуре испытания проводились на партии идентичных образцов. Относительная погрешность времен релаксации  $\tau_1$  не превышает 15 %.

При анализе полученных кривых установлено, что времена релаксации  $\tau_2$  при малых временах хранения у пластин ПЭВД с 2 об. % углерода больше, чем у пластин ПЭВД с 4 об. % углерода, значения  $\tau_1$  при больших временах хранения практически одинаковы. С увеличением температуры времена релаксации заряда  $\tau_1$  и  $\tau_2$  уменьшаются.

Значения времен релаксации  $\tau_i$  и предэкспоненциальных множителей  $U_{0i}$

$T, ^\circ\text{C}$	$U_{01}, \text{В}$	$\tau_1, \text{с}$	$U_{02}, \text{В}$	$\tau_2, \text{с}$
<i>ПЭВД + 2 об. % технического углерода</i>				
22	387	$2,6 \cdot 10^7$	57	$4 \cdot 10^5$
60	257	$2,8 \cdot 10^5$	174	$5,7 \cdot 10^3$
70	205	$1,2 \cdot 10^5$	220	$4,5 \cdot 10^3$
80	173	$5,1 \cdot 10^4$	260	$2,5 \cdot 10^3$
<i>ПЭВД + 4 об. % технического углерода</i>				
22	412	$2,4 \cdot 10^7$	46	$1,2 \cdot 10^5$
60	405	$2,9 \cdot 10^5$	20	$1,6 \cdot 10^3$
70	421	$7,4 \cdot 10^4$	—	—
80	392	$4,2 \cdot 10^4$	61	$1,5 \cdot 10^3$

Предполагая, что разрядка электретов идет за счет собственной проводимости [6], из кривых  $U_{ЭРП}(t)$  были рассчитаны зависимости. Учитывая, что

$$j = d\sigma/dt = \gamma E, \quad E = U/h, \quad \sigma = \varepsilon\varepsilon_0 U/h,$$

получим выражение для  $\gamma(t)$ :

$$\gamma(t) = -\varepsilon_0\varepsilon \frac{dU_{ЭРП}}{dt} \frac{1}{U_{ЭРП}(t)}. \quad (2)$$

По зависимостям  $U_{ЭРП}(t)$  и формуле (2) были рассчитаны зависимости  $\gamma$  от времени  $t$ . В результате было установлено, что  $\gamma = f(t)$  описываются спадающими кривыми во всем температурном интервале (22, 60–80) °С. При этом с увеличением температуры скорость спадания  $\gamma$  с течением времени возрастает, что хорошо согласуется с экспериментальными данными для полимерных диэлектриков [7]. Величина  $\gamma$  и скорость ее спада у пластин исходного ПЭВД существенно выше, чем у пластин ПЭВД с объемной концентрацией углерода 2 и 4 %.

Если разрядка происходит только за счет собственной проводимости, можно рассчитать  $\gamma(t)$  из кривых  $U_{ЭРП}(t)$  с помощью выражения (2), которая соответствует очень длительным временам измерения. Эта методика позволяет получить зависимости  $\gamma(t)$  в интервале больших значений  $t$ , что нельзя сделать, измеряя токи с помощью электрометра.

Для уточнения механизма релаксации заряда изучались зависимости тока зарядки  $I_{зар}(t)$

в изотермических условиях в интервале температур 70–90 °С. Напряжение, подаваемое на образец, составляло 300 В, площадь электродов —  $2 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Из кривых  $I_{зар}(t)$  рассчитывались зависимости  $\gamma(t)$ , приведенные на рис. 2, и определялись величины максвелловского времени релаксации  $\tau_M$ , соответствующие установлению сквозного тока  $\tau_M = \varepsilon\varepsilon_0/\gamma$ . Уменьшение электретной разности потенциалов за счет собственной проводимости определяется максвелловским временем релаксации  $\tau_M$ . Альтернативным механизмом релаксации заряда является освобождение захваченных носителей заряда из ловушек и их движение в поле электрета, что характеризуется временами релаксации заряда  $\tau_i$ .

Механизм релаксации заряда, имеющий место в пластинах ПЭВД, может быть определен из сравнения  $\tau_i$  с  $\tau_M$ . Если  $\tau_i \ll \tau_M$ , то релаксация заряда происходит за счет освобождения носителей заряда из ловушек. В случае если  $\tau_i \gg \tau_M$ , релаксация заряда обусловлена собственной проводимостью. Эти оценки подробно изложены в работе [4].

Из рис. 2 видно, что проводимость  $\gamma(t)$  уменьшается в течение 15 минут, после чего достигает стабильного значения. Величины  $\gamma$  и  $\tau_M$  практически не отличаются для образцов ПЭВД с 2 и 4 об. % углерода. Проводимость, рассчитанная по зависимостям  $U_{ЭРП}(t)$ , оказалась на порядок больше, чем проводимость, рассчитанная по зависимостям  $I_{зар}(t)$ . Этот факт указыва-

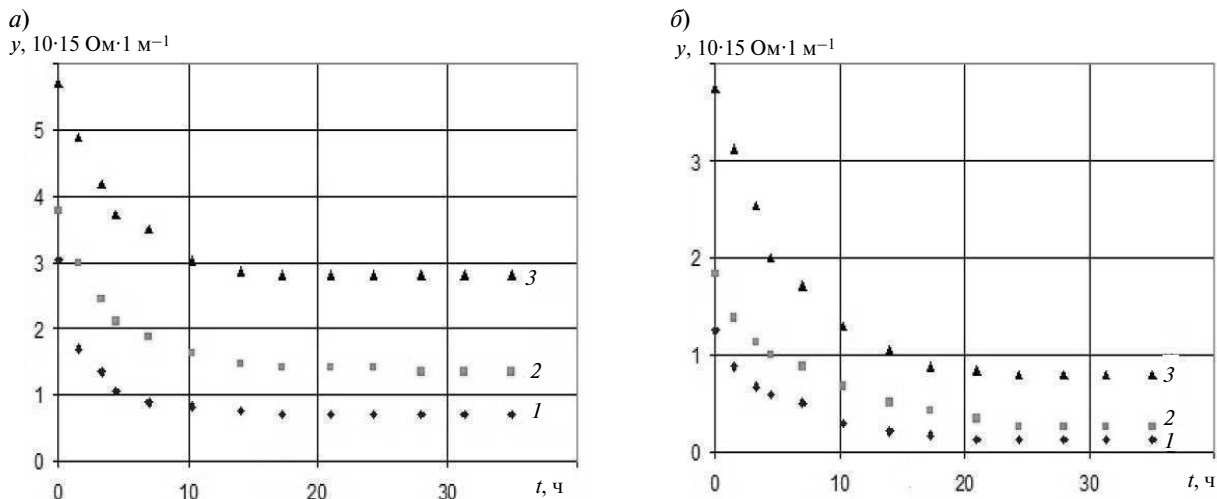


Рис. 2. Зависимость  $\gamma(t)$  для ПЭВД с 2 % (а) и 4 % (б) об. % технического углерода при разных температурах: 1 – 70, 2 – 80, 3 – 90 °С

ет на то, что не собственная проводимость в основном ответственна за механизм релаксации заряда [7–9].

Температурные зависимости времен релаксации электретной разности потенциалов  $\tau_1$  и максвелловские времена релаксации  $\tau_M$ , определенные из кривых  $I_{зар}(t)$ , приведены на рис. 3. Эти зависимости в полулогарифмическом масштабе имеют прямолинейный характер, т. е.  $\tau_i$  как функции от  $1/T$  описываются

экспоненциальным законом  $\tau = \tau_0 e^{-\frac{W}{kT}}$ . Величина  $\tau_M$  для образцов ПЭВД с 4 об. % технического углерода (рис. 3, кривая 4) оказалась на два порядка больше, чем  $\tau_1$  (рис. 3, кривая 1), а для образцов ПЭВД с 2 об. % углерода величина  $\tau_M$  на 1,5 порядка больше чем  $\tau_1$  (рис. 3, кривые 3, 2). Это свидетельствует о том, что релаксация заряда идет не за счет собственной проводимости, а за счет освобождения носителей заряда из ловушек.

Стабильность электретного состояния определяется в основном временами  $\tau_1$  для образцов ПЭВД с 2 и 4 об. %, которые практически неразличимы. Причем на первом участке зависимостей  $U_{ЭРП}(t)$  вероятно основную роль играет освобождение носителей заряда из мелких ловушек, а на втором участке — из более глубоких ловушек. Такой вывод хорошо согласуется с работами А.А. Рычкова, А.Е. Кузнецова [7, 8].

Энергии активации  $W$ , рассчитанные по наклону прямых  $\lg \tau_i = f(5040/T)$ , следующие:

$\tau_i$ и $\tau_M$ .....	$W$ , эВ.
исх. $\tau$ .....	0,3
2 % $\tau_1$ .....	1,0
4 % $\tau_1$ .....	1,0
2 % $\tau_2$ .....	0,8
4 % $\tau_2$ .....	0,7
2 % $\tau_M$ .....	0,7
4 % $\tau_M$ .....	1,0

Полученные данные показывают, что значения энергии активации  $W$  для времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_2$  в образцах ПЭВД с 2 и 4 об. % мелкодисперсного наполнителя технического углерода близки и составляют соответственно 1,0 и 0,7 эВ. Значения энергии активации  $W$  времен релаксации  $\tau_1$  и  $\tau_M$  одинаковы и равны 1,0 эВ.

Установлено, что введение 2 или 4 об. % мелкодисперсного технического углерода в ПЭВД повышает стабильность электретного состояния. Времена релаксации разности потенциалов  $\tau_1$  при больших временах хранения образцов, содержащих 2 и 4 об. % технического углерода, практически равны, однако при этом величина  $U_{ЭРП}$  у образцов с 4 об. % технического углерода выше, чем у образцов с 2 об. %.

Изучены зависимости электретной разности потенциалов  $U_{ЭРП}(t)$  и токи зарядки  $I_{зар}(t)$  в широком интервале температур. Показано, что времена релаксации  $\tau_1$  и максвелловские времена релаксации  $\tau_M$  (рассчитанные на стабильных участках кривых  $I_{зар}(t)$ ) экспоненциально зависят от температуры. При этом значения энер-

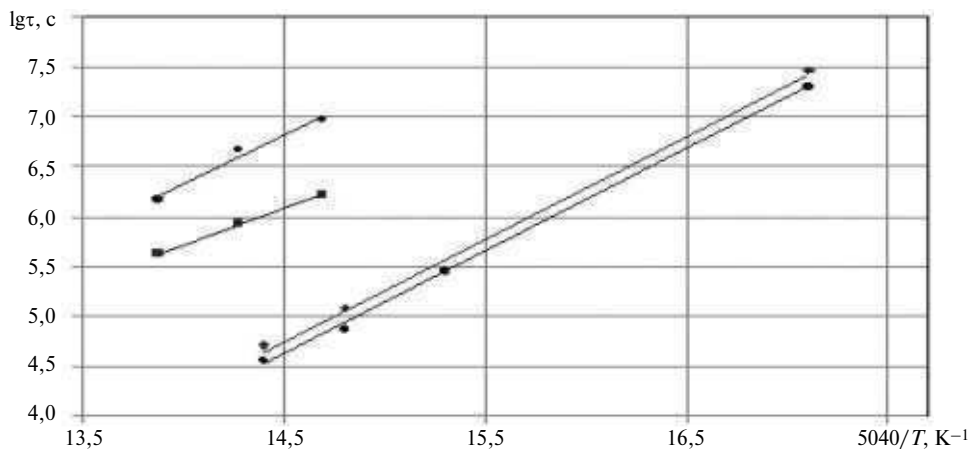


Рис. 3. Температурные зависимости времен релаксации электретной разности потенциалов пластин ПЭВД с добавлением об. % технического углерода: 1 —  $\tau_1$  (при 4 об. %), 2 —  $\tau_1$  (при 2 об. %), 3 —  $\tau_M$  (при 2 об. %), 4 —  $\tau_M$  (при 4 об. %)

гии активации для времен релаксации  $\tau_M$  и  $\tau_1$  составляют  $W=1$  эВ. Величина  $\tau_M$  в образцах ПЭВД с 4 об. % оказалась на 2 порядка больше чем  $\tau_1$ , а в образцах ПЭВД с 2 об. % величина  $\tau_M$  на

1,5 порядка больше, чем  $\tau_1$ , что свидетельствует в пользу механизма релаксации заряда за счет освобождения носителей из ловушек и их дрейфа через объем диэлектрика.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Галиханов, М.Ф.** Электреты на основе композиции полиэтилена высокого давления с техническим углеродом [Текст] / М.Ф. Галиханов, Д.А. Еремеев, Р.Я. Дебердеев // Пласт. массы.—2002. № 10. 26–28 с.
2. **Гороховатский, Ю.А.** О природе электретного состояния в композитных пленках ПЭВД с нанодисперсными наполнителями SiO<sub>2</sub> [Текст] / Ю.А. Гороховатский, Б.А. Тазенков, [и др.] // Известия РГПУ им. А.И. Герцена.— 2009. №95.— С. 63–67.
3. **Гороховатский, Ю.А.** Исследование стабильности электретного состояния в композитных пленках на основе ПЭВД с наноразмерными включениями аэросила [Текст] / Ю.А. Гороховатский, И.Ю. Гороховатский [и др.] // Матер. XI межд. конф. «Физика диэлектриков».— СПб, 2008. Т. 2.— С. 346–349.
4. **Рычков, А.А.** Электретный эффект в структурах полимер-металл [Текст]: Монография / А.А. Рычков, В.Г. Бойцов.— СПб.: Изд-во РГПУ.— 2000.— С. 250–280.
5. **Борисова, М.Э.** Физика диэлектрических материалов, электроперенос и накопление заряда в диэлектриках [Текст]: Учебное пособие / М.Э. Борисова, О.В. Галюков, П.В. Цацынкин.— СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2004.— С. 62–75.
6. **Лушечкин, Г.А.** Полимерные электреты [Текст] / Г.А. Лушечкин.— М.: Химия, 1984.— 184 с.
7. **Рычков, А.А.** Эффект стабилизации электретного заряда в пленках политетрафторэтилена с химически модифицированной поверхностью [Текст] / А.А. Рычков, В.Н. Пак, А.Е. Кузнецов // Известия РГПУ им. А.И. Герцена.— СПб.— 2007. Т. 7, №26.— С. 137–141.
8. **Еремеев, Д.А.** Изучение композиционных коронозлектретов на основе полиэтилена и белой сажи [Текст] / Д.А. Еремеев, М.Ф. Галиханов, Р.Я. Дебердеев // Структура и динамика молекулярных систем.— 2003. Вып. X, ч. 1.— С. 122–125.
9. **Sessler, G.M.** Distribution and Transport of Charge in Polymers [Text] // Electrets/ Third edition.— Laplacian Press.-California.— 1999. Vol. 2.— P. 1–80.

## REFERENCES

1. **Galikhanov M.F., Yeremeev D.A., Deberdeev R.J.** Electrets based on the composition density polyethylene with carbon black [Text] // Plast. mass.— 2002. № 10.— 26–28 s. (rus.)
2. **Gorokhovatsky Y.A., Tazenzov B.A. [and others].** On the nature of the electret state in the composite films of LDPE with nanodispersnyimi fillers SiO<sub>2</sub> [Text] // Proceedings of the Herzen State Pedagogical University. A.I. Herzen.— 2009. № 95.— P. 63–67. (rus.)
3. **Gorokhovatsky Y.A., Gorokhovatsky I.Y. [and others].** A stability study of the electret state in composite films based on LDPE with nanoscale inclusions aéroforce [Text] // Mat. XI Intl. Conf. «Physics of dielectrics».— St. Petersburg.— 2008. Vol. 2.— P. 346–349. (rus.)
4. **Rychkov A.A., Boytsov V.G.** The electret effect in polymer-metal structures [Text]: Monograph.— SPb.: RGPU publishing house.— 2000.— P. 250–280. (rus.)
5. **Borisova M.E., Galyukov O.V., Tsatsynkin P.V.** Physics of dielectric materials, electron transport and charge accumulation in dielectrics [Text]: Textbook.— St. Petersburg.: Publishing House of the Polytechnic University, 2004.— P. 62–75. (rus.)
6. **Lusheykin G.A.** Polymer electrets [Text].— M.: Chemistry, 1984.— 184 s. (rus.)
7. **Rychkov A.A., Pak V.N., Kuznetsov A.E.** The stabilization effect of the electret charge in the films of polytetrafluoroethylene with a chemically modified surface [Text] // Proceedings of the Herzen State Pedagogical University. A.I. Herzen.— St. Petersburg.— 2007. № 26, Vol. 7.— P. 137–141. (rus.)
8. **Yeremeev D.A., Galikhanov M.F., Deberdeev R.J.** Study koronoelektretov composite based on polyethylene and carbon white [Text] // Structure and dynamics of molecular systems. 2003.— Iss. X. Part 1.— P. 122–125. (rus.)
9. **Sessler G.M.** Distribution and Transport of Charge in Polymers // Electrets/ third edition.— Laplacian Press. California.— 1999. Vol. 2.— P. 1–80. (rus.)

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

**ОСИНА Юлия Константиновна** — аспирант кафедры техники высоких напряжений, электроизоляционной и кабельной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: julia\_npf@list.ru

**БОРИСОВА Маргарита Эдуардовна** — доктор технических наук профессор кафедры техники высоких напряжений, электроизоляционной и кабельной техники Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: vladimirl.borisov@gmail.com

**ГАЛИХАНОВ Мансур Флоридович** — доктор технических наук профессор кафедры технологии переработки полимеров и композиционных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета; 420015, ул. К. Маркса, д. 68, г. Казань, Россия; e-mail: mgalikhanov@yandex.ru

**AUTHORS**

**OSINA Julia K.** - Saint-Petersburg State Polytechnical University, 195251, st. Polytechnique, 29, of St. Petersburg, Russia; e-mail: julia\_npf@list.ru

**BORISOVA Margarita E.** — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnikeskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: vladimirl.borisov@gmail.com

**GALIKHANOV Mansour F.** — Kazan, Kazan State Technological University, 420015, Str. K. Marx, 68, Kazan, Russia; e-mail: mgalikhanov@yandex.ru