

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ XII, № 4, 2022

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

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

Редакционная коллегия

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

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

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2022

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

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

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

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2022

© Kabardino-Balkarian State University, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРСОНАЛИИ

Хаширова С.Ю. Становление и развитие органической химии в Кабардино-Балкарском государственном университете	5
Ахкубеков А.А., Алчагиров Б.Б., Кунижев Б.И., Хоконов М.Х. К юбилею учителя	13
Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Карамурзов Б.С., Савинцев А.П. Памяти Х.Б. Хоконова	15
Хаширова С.Ю., Долбин И.В. Наш учитель (Памяти А.К. Микитаева)	18

ФИЗИКА

Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Узденов Э.М. Фазовый состав и распределение компонентов в контактных прослойках при наличии электропереноса в системе $VI - (Sn + 3 \text{ ат. \% In})$	20
Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Полонкоева М.М., Иналова З.И. Уравнения состояния полимерных материалов	26
Пшуков А.М. Низкофононовый сцинтилляционный гамма-спектрометр на основе щелочно-галлоидных кристаллов $NaI(Tl)$	31
Черкесова Н.В., Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г. Исследование влияния температуры отжига пленок силицидов тугоплавких металлов на атомное отношение $Si/металл$	39

ХИМИЯ

Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Соколова Ю.А., Соколова А.Г. Влияние механомагнитной активации раствора суперпластификатора С-3 на процессы фазообразования в мелкозернистом бетоне	44
Баранова Н.В., Пашина Л.А. Кислотно-основные параметры поверхности уретановых каучуков	51
Батрева Т.Г., Генералова Ю.Э., Снетков П.П., Морозкина С.Н., Успенская М.В. Исследование свойств полимерной матрицы на основе гиалуроновой кислоты для доставки дифлунизала и тафамидиса	55
Болотников И.С., Косенко Е.А. Технологические особенности механической обработки полимерных композиционных материалов	63
Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Калажиков З.Х., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А. Исследование спектральных и люминесцентных характеристик сцинтиллятора на основе синтина	69
Вересникова А.В., Исупова З.Ю., Калажиков З.Х., Пшуков А.М., Хаширова С.Ю., Эльчепарова С.А. Физико-химический анализ металлокомплексных соединений на основе неодима и полиэлектролитов для создания жидких органических сцинтилляторов	78
Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Кокоева А.А., Бегиева М.Б., Микитаев М.А. Полимеры на основе N,N -диметиламиноэтилметакрилата с арилсульфокислотами	85
Кумыков Р.М., Игтiev А.Б., Кяров А.А., Бамбетова К.В. Новые полиэфирфталимиды, на основе <i>bis</i> (<i>n</i> -аминофеноксид) ариленов и <i>bis</i> (эфирофталевого ангидридов)	92
Локьяева З.А., Захарова Д.В., Эксакусто П.О., Сторожук И.П., Полежаев А.В. Новые полиуретановые блок-сополимеры с самовосстанавливающимися свойствами	97
Лулева О.В., Быкова К., Кашурин А.И., Морозкина С.Н., Успенская М.В. Создание и исследование свойств таксифолин-содержащих коллаген-акриловых гидрогелей	106
Обверткин И.В., Пасечник К.А., Воронина С.Ю. Исследование объемной химической усадки модифицированных эпоксидных смол	113
Подзорова М.В., Тертышная Ю.В., Московский М.Н. Фотодеградация композиционных материалов полилактид – натуральный каучук	118
Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Наносистема TiO_2/Au , иммобилизованная в матрицу хитозана, и ее фотокаталитические свойства	124
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	130

CONTENTS

PERSONALITIES

Khashirova S.Y. Formation and development of organic chemistry at Kabardino-Balkarian State University	5
Ahkubekov A.A., Alchagirov B.B., Kunizhev B.I., Khokonov M.Kh. To the anniversary of ter teacher	13
Alchagirov B.B., Dadashev R.Kh., Karamurzov B.S., Savintsev A.P. In memory of Khokonov Kh.B.	15
Khashirova S.Y., Dolbin I.V. Our teacher (In memory of A.K. Mikitaev)	18

PHYSICS

Akhkubekov A.A., Akhkubekova S.N., Uzenov E.M. Phase composition, distribution of components in the diffusion zone of contact layers in the presence of electric transfer in the BI – (Sn + 3 at. % In) system	20
Kunizhev B.I., Torshkheva Z.S., Polonkoeva M.M., Inalova Z.I. Equations of state of polymers	26
Pshukov A.M. Low-background scintillation gamma-ray spectrometer based on alkaline halide crystals NaI (TI)	31
Cherkesova N.V., Mustafaev G.A., Mustafaev A.G. Research of the effect of annealing temperature of refractory metals silicide films on the Si/metal	39

CHEMISTRY

Akulova M.V., Slizneva T.E., Sokolova Yu.A., Sokolova A.G. The impact of mechanomagnetic activation of the superplasticizer C-3 solution on the processes of phase formation in fine grain concrete	44
Baranova N.V., Pashina L.A. The acid-base parametrs on the surface of urethane rubbers	51
Batraeva T.G., Generalova Yu.E., Snetkov P.P., Morozkina S.N., Uspenskaya M.V. The investigation of properties of polymer matrices solutions based on hyaluronic acid for the delivery of diflunizal and tafamidis	55
Bolotnikov I.S., Kosenko E.A. Technological features of mechanical processing of polymer composite materials	63
Veresnikova A.V., Yusupova Z.Yu., Kalazhokov Z.H., Pshukov A.M., Khashirova S.Yu., Elcheparova S.A. Investigation of spectral and luminescent characteristics of a scintillator based on sintin	69
Veresnikova A.V., Isupova Z.Yu., Kalazhokov Z.H., Pshukov A.M., Khashirova S.Yu., Elcheparova S.A. Physico-chemical analysis of metal complex compounds based on neodymium and polyelectrolytes for the creation of liquid organic scintillators	78
Dzhailov A.T., Malkanduev Yu.A., Kokoeva A.A., Begieva M.B., Mikitaev M.A. Polymers based on N,N-dimethylaminoethylmethacrylate with aryl sulfonic acids	85
Kumykov R.M., Ittiev A.B., Kyarov A.A., Bambetova K.V. New polyesterphthalimides based on bis (p-aminophenoxy) arylenes and bis (etherophthalic anhydrides)	92
Lokiaeva Z.A., Zakharova D.V., Eksakusto P.O., Storozhuk I.P., Polezhaev A.V. New polyurethane block copolymers with self-healing properties	97
Luneva O.V., Bykova K., Kashurin A.I., Morozkina S.N., Uspenskaya M.V. The development and investigation of taxifolin-containing collagen-acrylic hydrogels	106
Obvertkin I.V., Pasechnik K.A., Voronina S.Yu. Study of volumetric chemical shrinkage of modified epoxy resins	113
Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Moskovskiy M.N. Photodegradation of composite materials polylactide – natural rubber	118
Salomatina E.V., Smirnova L.A. The TiO ₂ /Au nanosystem immobilized in chitosan matrix and its photocatalytic properties	124
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	130

ПЕРСОНАЛИИ

УДК 538.9, 536.42

СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ В КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

Хаширова С.Ю.

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

За истекшие 90 лет химическое образование и химическая наука в Кабардино-Балкарии в своём развитии совершили гигантский скачок от биологического факультета Кабардино-Балкарского государственного педагогического института с одной кафедрой химии и двумя сотрудниками – одним штатным и одним совместителем – до Института химии и биологии Кабардино-Балкарского государственного университета с пятью специализированными кафедрами, научно-исследовательскими лабораториями, магистратурой, аспирантурой, докторантурой, на которых в настоящее время работает 17 докторов наук, профессоров и 50 кандидатов наук, доцентов.

Как было отмечено выше, началом химического образования в Кабардино-Балкарской Республике стало открытие педагогического института в 1932 г. Химию как дисциплину вела кафедра естественных дисциплин на биологическом факультете пединститута. Первым химиком-органиком в истории КБГУ можно считать профессора *Г.И. Вавилова*, который в 1933–1937 гг. по совместительству читал лекции, руководил практическими занятиями по органической и биологической химии. Данных о проведении им научных исследований не сохранилось.

В 1938 г. после окончания аспирантуры Воронежского университета в пединститут по направлению прибыл *Василий Гаврилович Петров*, которому было поручено чтение лекций, проведение практических занятий по органической и биологической химии, физической химии, методике преподавания химии и руководство педагогической практикой студентов.



Кабардино-Балкарский пединститут,
г. Пятигорск, 1932–1937 гг.: четыре факультета,
в том числе факультет естествознания



Кабардино-Балкарский пединститут,
г. Нальчик, 1937 г.

В.Г. Петров принимал активное участие в создании химической лаборатории и налаживании учебной и научной работы на кафедре химии. Этому делу он отдавал много сил и времени на протяжении всех лет его пребывания в институте (1938–1966 гг.). Он был первым на кафедре химии, кто начал заниматься научными исследованиями: продолжил экспериментальные работы по незавершенной в Воронежском университете теме кандидатской диссертации «Синтез и исследование физико-химических свойств органических

сульфидов». Однако он не успел закончить эту работу в связи с тем, что началась война. После окончания войны и демобилизации из армии в 1946 г. Василий Гаврилович завершил работу над кандидатской диссертацией, которую успешно защитил в 1947 г.

С 1946 по 1948 гг. он был деканом факультета естествознания, с 1948 по 1954 гг. – заместителем директора пединститута по учебной и научной работе. Одновременно заведовал кафедрой химии с 1948 по 1961 гг. и затем с 1961 по 1966 гг. кафедрой органической и биологической химии. Будучи на этих должностях, Петров В.Г. много сделал для обеспечения химических лабораторий физическими приборами и реактивами для успешного проведения учебных занятий и научных исследований.

В сентябре 1956 г. Верховный Совет республики обратился к руководству страны (в ознаменование 400-летия добровольного присоединения Кабарды к России для более полного удовлетворения кадрами народного хозяйства республики) с ходатайством об открытии на базе педагогического института государственного университета. Просьба была удовлетворена, и университет открылся 1 сентября 1957 г.

Следует отметить, что вплоть до открытия университета в 1957 г. практически все сотрудники-химики были специалистами по неорганической химии, единственным химиком-органиком был В.Г. Петров.

В июне 1961 г. была открыта кафедра органической и биологической химии, заведующим которой стал Василий Гаврилович Петров. В 1966 г. в КБГУ был открыт химико-биологический факультет (ХБФ). С 1961 по 1969 гг. на кафедре стало развиваться несколько научных направлений: синтез органических сульфидов (рук. В.Г. Петров), синтез и исследование бис-барбитуровых кислот (Берхамов М.Х.), исследование эфирных масел можжевельников (Теппеев С.Б.).

В 1969 г. на кафедре органической и биологической химии возникло два новых научных направления:

- 1) синтез и исследование свойств фосфорорганических соединений (Берхамов М.Х.),
- 2) синтез и изучение свойств высокомолекулярных соединений (Микитаев А.К.).

В рамках развития первого научного направления при кафедре была создана *лаборатория физиологически активных веществ* (при содействии академика М.И. Кабачника). За период 1969–1982 гг. под руководством профессора Берхамова синтезировано более 400 новых эфиров различных кислот пятивалентного фосфора, фосфорорганических соединений, содержащих карбоксильные группы в эфирном радикале, открыт комбинированный вид ингибирования бутирилхолинэстеразы и изучен механизм этого явления. Опубликовано более 120 работ, 40 в «Известиях АН СССР», внедрено 20 инсектицидов. Защищено семь кандидатских и одна докторская диссертации. В 1990-х годах в связи с отсутствием финансирования данное научное направление постепенно прекратило дальнейшее развитие.

Второе научное направление связано с именем заслуженного деятеля науки Российской Федерации и Кабардино-Балкарской Республики, доктора химических наук, профессора *Абдулаха Касбулатовича Микитаева*, который в 1971 г. был избран заведующим кафедрой органической и биологической химии КБГУ.



А.К. Микитаев (зав. кафедрой органической и биологической химии, химии и технологии полимеров, высокомолекулярных соединений, органической химии и высокомолекулярных соединений, 1971–2013 гг.)

А.К. Микитаев привлёк сотрудников, аспирантов и студентов к разработке новых методов синтеза мономеров, полимеров и к изучению реакций линейной неравновесной поликонденсации как одного из важнейших способов получения высокомолекулярных соединений, имеющих огромное практическое значение. В этот период был проведён обширный цикл исследований процессов неравновесной поликонденсации и физико-химических свойств полиэфиров.

Первые научные работы, выполненные под руководством А.К. Микитаева, посвящены традиционному направлению для школы академика В.В. Коршака – изучению кинетики неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе простых и сложных полиэфиров. Разработанные теоретические представления позволили в дальнейшем получить новые полимерные структуры – полиэферы, полиамиды, полиуретаны и т. д., и найти принципиально новые подходы к оформлению технологических процессов

синтеза простых и сложных полиэфиров. Особенно интересными в теоретическом и практическом отношении оказались исследования кинетики и механизма реакций высокотемпературной поликонденсации в растворе при синтезе полиарилатов и полисульфонов, проводимые под руководством А.К. Микитаева аспирантом Ю.И. Мусаевым со студентами (Ю.И. Колечко, И.П. Сторожук, М.А. Тленкопачев). Глубокое изучение кинетики реакций неравновесной высокотемпературной поликонденсации позволило предложить механизмы синтеза полиарилатов и простых ароматических полиэфиров. Применительно к поликонденсационным процессам была предложена теория конкурирующих механизмов, согласно которой процессы образования полимеров могут протекать одновременно несколькими путями. Согласно этой теории, общий и частные порядки реакции будут определяться лимитирующей стадией (лимитирующими стадиями) лимитирующего механизма (лимитирующими механизмами). Отнесение реакций к SN2, SN1, SE2, SE1, A2, E2 и другим реакциям рассматривается как «предельные», «границные» случаи, и множество реальных реакций протекает по механизмам, являющимся промежуточными механизмами или их комбинациями. Исследован также механизм акцепторно-каталитической полиэтерификации и выявлено участие радикальных интермедиатов в реакции акцепторно-каталитической полиэтерификации.

Результатом этих разносторонних исследований стала защита А.К. Микитаевым первой диссертации в КБГУ на соискание степени доктора химических наук по специальности 02.00.06 «Химия высокомолекулярных соединений» по теме «Исследование процессов неравновесной полиэтерификации и физико-химических свойств полиэфиров», которая состоялась в 1974 г. в МХТИ им. Д.И. Менделеева.

Начиная с 1972 г. на кафедре ежегодно стали выпускаться сборники статей по высокомолекулярным соединениям «Вопросы физикохимии полимеров», «Поликонденсационные процессы и полимеры», «Полимерные материалы и их применение в народном хозяйстве» и другие под редакцией академика В.В. Коршака и профессора А.К. Микитаева. Проводились ежегодные межрегиональные научные конференции по химии и физике полимеров, по применению полимерных материалов в народном хозяйстве и др.

Появились первые небольшие по объёму финансирования хоздоговорных работ в области высокомолекулярных соединений. Это позволило А.К. Микитаеву привлечь к научно-исследовательской работе в области высокомолекулярных соединений кроме преподавателей кафедры и студентов, новых научных сотрудников (Н.И. Машуков, Ю.А. Ястребов, З.И. Афаунова, А.С. Махотлов, Г.Б. Шустов). Этот период можно считать первым этапом развития химии высокомолекулярных соединений в КБГУ и Кабардино-Балкарской Республике в целом.

Второй этап (с 1976 г.) характеризуется резким количественным и качественным ростом научно-исследовательских работ в области высокомолекулярных соединений, качественным изменением организационной структуры и рядом других показателей.

В 1977–1979 гг. на базе кафедры органической и биологической химии формируется на основе долговременных хоздоговорных работ научно-исследовательский институт высокомолекулярных соединений (НИИ ВМС) на общественных началах, объединивший усилия более 120 сотрудников. В создание этого института, организацию его работы и определение научной проблематики определяющий вклад внёс профессор А.К. Микитаев – директор НИИ ВМС. В этот период активно ведутся научно-исследовательские работы в области синтеза реакционноспособных олигомеров (олигосульфонов, олигоарилатов и др.). С использованием различных способов реакции поликонденсации и полиприсоединения, исследованы закономерности синтеза новых сополимеров и блок-сополимеров. В процессе выполнения данных исследований впервые синтезировано более 300 сополимеров и блок-сополимеров, различающихся составом и химическим строением олигомеров: полиарилатбутиленгликольадипинаты, полиарилатбутилендиенизопрены, полиарилатсульфоны, бромсордержающие сополиарилаты, полиарилатсульфонбутиленгликольадипинаты, фосфор и фосфазенсодержащие сополиэфиры и др. В зависимости от природы реакционноспособных олигомеров, их молекулярной массы удалось получить блок-сополимеры с широким спектром свойств от терморектопластов до термопластов или термоэластопластов. Новые блок-сополиэфиры сочетали в себе свойства полиарилатов и полиуретанов, полиарилатов и алифатических полиэфиров, полисульфонов и полиарилатов, что открыло возможности их широкого применения.

На базе кафедры органической и биологической химии и НИИ ВМС в составе КБГУ совместным приказом МЭП и Минвуза РСФСР № 170/172 от 18/28 марта 1980 г. создана первая в Советском Союзе отраслевая научно-исследовательская лаборатория Министерства электронной промышленности СССР «Термостойкие полимеры для электронной техники» (научный руководитель ОНИЛ А.К. Микитаев, заведующий ОНИЛ Г.Б. Шустов).

Таким образом, к 1980 г. Кабардино-Балкарский госуниверситет превратился в крупный центр по развитию химии высокомолекулярных соединений. Новой формой вовлечения студентов в НИР стало создание студенческого научно-исследовательского института ВМС на базе кафедры органической химии, НИИ ВМС при КБГУ и ОНИЛ «Термостойкие полимеры для электронной техники».

В 1976–1980 гг. определились основные научные направления кафедры органической химии, НИИ ВМС КБГУ, ОНИЛ «Термостойкие полимеры для электронной техники», которые выполнялись в рамках координационного плана АН СССР по следующим направлениям:

1. Технология синтеза полимеров.
2. Прогнозирование времени службы полимерных изделий.
3. Синтез термостойких полимеров.
4. Исследование микроструктуры, конформаций макромолекул и надмолекулярных образований в растворах и полимерных телах.
5. Исследование процессов деструкции, разработка научных основ стабилизации полимеров и синтез стабилизирующих веществ.
6. Негорючие полимерные вещества.

В этот период КБГУ стал научным центром, на базе которого проводились симпозиумы и конференции самого высокого ранга по высокомолекулярным соединениям (7-я Международная школа по поликонденсации (1979 г.), 3-я Всесоюзная конференция по фторсодержащим полимерам (1981 г.), 3-я Всесоюзная конференция по синтезу, свойствам и превращениям полимеров (1982 г.) и др.).



Первые международные конференции по высокомолекулярным соединениям в КБГУ

Следует отметить многостороннее и широкое сотрудничество кафедры органической химии, НИИ ВМС КБГУ, ОНИЛ «Термостойкие материалы для электронной техники» со многими вузами и институтами страны. Повышению уровня научно-исследовательских работ по высокомолекулярным соединениям и преподавания, особенно по наиболее современным разделам изучаемых дисциплин, способствовала практика ежегодного приглашения в КБГУ крупных учёных из академических НИИ, ведущих вузов страны и из-за рубежа. Ежегодно перед сотрудниками и студентами университета выступали с лекциями 2–3 ведущих учёных в области химии и физики высокомолекулярных соединений (В.В. Коршак, Н.С. Ениколопов, Г.А. Ягодин, Л.Б. Соколов, Д.Ф. Кутепов, В.В. Киреев, В.В. Коршак, О.С. Липатов, Г.Л. Гладышев, Г.Е. Заиков, лауреат нобелевской премии по химии Роалд Хофман и многие другие).



Научный семинар в КБГУ под руководством академика В.В Коршака



Профессор А.К. Микитаев и профессор Г.Е. Заиков
в Нальчике на конференции (2008 г.)

Кроме того, многие из них являлись председателями аттестационной комиссии КБГУ по защите дипломных и квалификационных работ по химии.

1988 г. можно считать началом третьего этапа развития химии высокомолекулярных соединений в КБГУ. В этом году из кафедры органической и биологической химии выделилась новая кафедра «Химия и технология полимеров», которой до 1991 г. руководил профессор А.К. Микитаев; с 1991 по 1992 гг. исполняющим обязанности заведующего кафедрой был доцент М.Х. Лигидов; с 1992 по 1996 гг. кафедрой заведовал профессор Н.И. Машуков. За этот период было осуществлено восемь выпусков инженеров-химиков, специализирующихся в области высокомолекулярных соединений, часть которых в дальнейшем защитила кандидатские, докторские диссертации по химии высокомолекулярных соединений.

С 1980 г. в КБГУ открыта аспирантура по специальности 02.00.06 «Высокомолекулярные соединения». Начиная с 1981 г. кафедра ежегодно выпускала не менее трёх аспирантов, защита которых проходила в МХТИ им. Д.И. Менделеева (рук. Микитаев А.К.).

На базе кафедры химии и технологии полимеров 7 октября 1996 г. открылся специализированный совет по защите докторских диссертаций по специальности «Химия высокомолекулярных соединений» (председатель совета с 1996 г. по 2004 г. д-р хим.наук, проф. Н.И. Машуков, с 2004 г. по 2017 г. д-р хим. наук, проф. Микитаев А.К., с 2017 г. по настоящее время проф. Хаширова С.Ю.). С 2003 г. на совете при КБГУ защищено 24 докторских, 87 кандидатских диссертаций.

В 1990 г. Микитаев А.К. был избран народным депутатом Верховного Совета РСФСР и переехал в Москву.

В 1991–1996 гг. он являлся председателем подкомитета Комитета по науке и народному образованию РФ, вице-президентом-организатором Российской академии наук, заместителем председателя Комитета по науке и образованию РФ. Будучи председателем Комиссии по вопросам гражданства при Президенте Российской Федерации, являлся одним из авторов нового закона «О гражданстве Российской Федерации», автор указа «О поддержке соотечественников за рубежом».



Микитаев А.К., народный депутат Верховного Совета РСФСР

Период шестилетней государственной службы в высших эшелонах власти РФ А.К. Микитаева совпал со сложным временем перестройки, когда наука практически не финансировалась. В этот период институт ВМС, отраслевая лаборатория и ОКТЬ «Марс», выросшие из кафедр органической химии и кафедры химии и технологии полимеров, прекратили свое существование.

В 1996 г. А.К. Микитаев снова вернулся из политики в науку. В 1996–2004 гг. он был генеральным директором ГНУ «Центр по композиционным материалам» Министерства образования и науки. В это время научные исследования сотрудников кафедры органической химии и кафедры химии и технологии полимеров

были сосредоточены на разработке полимерных композитов с комплексом особых свойств. Важное значение имели работы по созданию слоистосиликатных композитов и нанокompозитов на основе полиолефинов, жирноароматических полимеров, полиамидов с уникальными физико-химическими, технологическими, эксплуатационными характеристиками.

Производство новых полимерных нанокompозитных материалов, разработанных сотрудниками кафедры под руководством А.К. Микитаева, было организовано на могилёвском объединении «Химволокно» (Белоруссия).

В конце 2004 г. в связи с необходимостью структурной оптимизации кафедр химического факультета и на основании решения учёного совета КБГУ была открыта новая кафедра – «Высокомолекулярные соединения», которую возглавил профессор А.К. Микитаев. В 2009 г. произошло слияние кафедры органической химии и кафедры высокомолекулярных соединений, которой с 2009 по 2013 гг. руководил проф. Микитаев А.К., с 2013 г. по настоящее время проф. Хаширова С.Ю.

В 2008 г. на базе кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений создан Научно-образовательный центр «Полимеры и композиты». НОЦ «Полимеры и композиты» при кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений в 2014 г. был преобразован в лабораторию прогрессивных полимеров, а в 2018 г. в Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий (рук. проф. Хаширова С.Ю.).



Коллектив Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, 2017 г.

В 2015 г. создан Центр коллективного пользования «Полимеры и композиты», который в 2018 г. включен в перечень Центров коллективного пользования научным оборудованием и уникальными научными установками РФ.

С 2014 г. научные исследования на кафедре органической химии и высокомолекулярных соединений сосредоточены на разработке суперконструкционных полимеров и композиционных материалов на их основе, обладающих повышенными физико-механическими, термическими и технологическими свойствами.



Коллектив Центра прогрессивных материалов и аддитивных технологий, 2022 г.

В рамках совместного проекта Фонда перспективных исследований и Министерства образования и науки РФ разработана технология получения суперконструкционных полимеров для 3D-печати, технологии 3D-печати суперконструкционных полимеров методами FDM и SLS, совместно с НИИТ создан первый в РФ демонстрационный образец установки для лазерного спекания/сплавания суперконструкционных полимеров «Эльбрус».



Установка послойного лазерного спекания «Эльбрус»



Разработанные в КБГУ суперконструкционные полимеры и изделия, напечатанные из них, для магистрального самолета MC 21

Впервые в нашей стране сформирован научно-технический задел, позволяющий направленно синтезировать полимерные материалы, адаптированные к переработке с применением аддитивных технологий. Разработана линейка суперконструкционных полимеров и композитов с характеристиками, превышающими лучшие мировые аналоги.

С 2004 г. по настоящее время на кафедре также развивается научное направление, связанное с разработкой и исследованием новых полиэлектролитов. Разработаны новые функциональные водорастворимые нанокompозиты на основе природных полисахаридов, полимерные носители лекарственных препаратов, металлополимерные соединения с биологически активными свойствами.

Ряд сотрудников кафедры развивают исследования в области разработки новых кабельных пластика-тов, антиоксидантов, стабилизаторов и других наполнителей полимеров, синтеза новых мономеров и полимеров с высокими термическими и физико-механическими свойствами.

За период с 1974 по 2022 гг. сотрудниками кафедры получено более 300 патентов, опубликовано более 3500 статей, 27 монографий. Создан ряд новых мономеров, олигомеров, полимеров, композитов, многие из которых внедрены в производство.

Ежегодно проводится одна из крупнейших в стране конференций Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы», которая с 2017 года носит название Микитаевские чтения.



Участники XVIII Международной конференции
«Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения»

В 2022 г. в конференции приняло участие 603 человека, 450 из них очном формате. Представлены более 600 докладов российских и зарубежных ученых из 140 вузов, НИИ и научно-технических организаций. Впервые проведена школа молодых ученых по полимерной химии.

К ЮБИЛЕЮ УЧИТЕЛЯ

Ахкубеков А.А., Алчагиров Б.Б., Кунижев Б.И., Хоконов М.Х.

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

TO THE ANNIVERSARY OF THE TEACHER

Ahkubekov A.A., Alchagirov B.B., Kunizhev B.I., Khokonov M.Kh.

Kabardino-Balkarian State University



Профессор Петр Алексеевич Савинцев (1917–1995)

Доктор физико-математических наук, профессор Петр Алексеевич Савинцев родился 24 июня 1917 года в г. Томске, в семье рабочего. В 1934 году он поступил на физико-математический факультет Томского университета и успешно окончил его в 1939 году по специальности «Физика». С июля 1939 года по сентябрь 1963 года П.А. Савинцев работал на кафедре общей физики Томского политехнического института (ТПИ) ассистентом, старшим преподавателем, доцентом и профессором.

Опубликованная им в 1941 году в Докладах АН СССР научная работа была посвящена открытию с его участием физиками ТПИ нового фазового превращения первого рода. Первооткрыватели назвали новое физическое явление "контактным плавлением".

В годы Великой Отечественной войны с июля 1941 по декабрь 1945 года П.А. Савинцев находился в рядах Красной Армии, принимал участие в боях в составе Дальневосточного фронта на должностях командира огневого взвода и заместителя командира батареи. За участие в боевых действиях он был удостоен правительственных наград.

В 1950 году П.А. Савинцев по тематике контактного плавления защитил кандидатскую диссертацию, а в 1960 – докторскую. В 1952 году ему было присвоено ученое звание доцента, а в 1962 году – ученое звание профессора. В 1958 году он стал заведующим кафедрой общей физики Томского политехнического института.

Петр Алексеевич Савинцев с сентября 1963 по 1990 годы работал на должности заведующего кафедрой общей физики Кабардино-Балкарского госуниверситета, а с 1990 по 1995 годы был профессором этой кафедры.

С августа 1973 по 1983 год профессор П.А. Савинцев являлся проректором по научно-исследовательской работе КБГУ.

За большие заслуги по подготовке научных кадров Кабардино-Балкарии П.А. Савинцев был награжден Почетной грамотой Президиума КБАССР, и ему было присвоено звание «Заслуженный деятель науки КБАССР». Он также был награжден орденом Отечественной войны 2 степени, орденом Трудового Красного Знамени, медалью За боевые заслуги и 9 другими медалями.

Профессор П.А. Савинцев обладал глубокими знаниями в области физико-математических наук и эффективно использовал их в преподавательской и научной работе. Он был членом научных советов АН

СССР и УССР по проблеме «Поверхностные явления», членом Северо-Кавказской секции научного совета АН СССР по проблеме «Физика твердого тела», членом спецсоветов Ростовского-на-Дону госуниверситета и КБГУ по защите кандидатских и докторских диссертаций.

П.А. Савинцев опубликовал свыше 320 научных работ, из них 28 работ, посвященных применению контактного плавления, были зарегистрированы Госкомитетом по делам изобретений и открытий. За успешное внедрение разработок он был награжден знаком «Изобретатель СССР». За внедрение передовых технологий в Москве и Московской обл., г. Волгограде, Кабардино-Балкарии и Дагестане профессором П.А. Савинцев с сотрудниками получено около 40 патентов и авторских свидетельств на изобретения. Под его руководством успешно защищены 4 докторские и свыше 40 кандидатских диссертаций.

Ученые ведущей научной школы профессора П.А. Савинцева и сегодня проводят фундаментальные и прикладные работы по физике контактного плавления в КБГУ и других вузах России. В 2007 году по вопросам контактного плавления в издательстве физико-математической литературы «Наука» (г. Москва) учениками Петра Алексеевича была издана монография.

В составе научной школы физики контактного плавления в КБГУ, возглавляемой ныне учеником П.А. Савинцева профессором Анатолием Амишевичем Ахкубековым, активно работают многие студенты-старшекурсники, аспиранты и молодые ученые. По тематике контактного плавления продолжаются защиты докторских и кандидатских диссертаций.

Петр Алексеевич Савинцев обладал незаурядными способностями организатора, был прекрасным педагогом и воспитателем, хорошим семьянином. Он воспитал достойных сыновей, которые все пошли по стопам отца: старший Юрий стал кандидатом химических наук, ученым-химиком, и сейчас работает в одном из академических институтов СО РАН в г. Новосибирске, а два остальных, как и отец, стали физиками-учеными-педагогами КБГУ. Более того, Алексей Петрович Савинцев, как в свое время и Петр Алексеевич, также удостоился чести возглавлять научную работу в КБГУ в качестве проректора нашего университета. Ныне он доктор физико-математических наук, профессор, успешно заведует кафедрой физики наносистем КБГУ.

Многочисленные ученики и последователи профессора Петра Алексеевича Савинцева с чувством глубокой благодарности вспоминают своего Учителя, успешно используют его большой педагогический опыт и продолжают развивать начатые им научные исследования по физике контактного плавления.

ПАМЯТИ Х.Б. ХОКОНОВА

¹Алчагиров Б.Б., ^{2,3}Дадашев Р.Х., ⁴Карамурзов Б.С., ¹Савинцев А.П.

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

²*Чеченский государственный университет*

³*Академия наук Чеченской Республики*

⁴*Российская академия образования*

IN MEMORY OF KHOKONOV KH.B.

¹Alchagirov B.B., ^{2,3}Dadashev R.Kh., ⁴Karamurzov B.S., ¹Savintsev A.P.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Chechen State University*

³*Academy of Sciences of the Chechen Republic*

⁴*The Russian Academy of Education*



Хазратали Беслановичу Хоконову, видному ученому, педагогу, доктору физико-математических наук, профессору, заслуженному деятелю науки РФ и КБР, заведующему кафедрой физики Института физики и математики Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова 18 мая 2022 г. исполнилось бы 90 лет со дня рождения и 65 лет творческой деятельности, до которых он не дожил лишь несколько месяцев.

Х.Б. Хоконов родился в 1932 г. в селе Залукодес Зольского района КБАССР в семье сельского труженика, в которой был самым младшим ребенком. Старший брат Султан погиб в апреле 1944 г. в Великой Отечественной войне в городе Сумы на Украине. Еще в школе Хазратали был прилежным и любознательным учеником, из всех школьных предметов его особенно интересовали физика и математика. По окончании средней школы в 1950 г. он поступает на физико-математический факультет Кабардинского государственного пединститута. В институте учился на «отлично» и уже во втором семестре первого курса он получал стипендию им. Ленинского комсомола, а со второго курса именную Сталинскую стипендию. В 1954 г. Х.Б. Хоконов оканчивает пединститут с отличием и в том же году поступает в аспирантуру. Отметим, что в истории Кабардино-Балкарского университета Хазратали Хоконов и Аульдин Эльмесов (оба в разное время, ставшие потом деканами тогда еще физико-математического факультета КБГУ) были первыми аспирантами по физике.

В первый день открытия Кабардино-Балкарского госуниверситета в 1957 г., еще до окончания аспирантуры, Х.Б. Хоконов был принят на работу ассистентом кафедры общей физики. С 1959 г., после защиты кандидатской диссертации, Х.Б. Хоконов продолжил свою научную деятельность в области физики межфазных явлений и в 1975 г. успешно защитил докторскую диссертацию.

С 1960-го по ноябрь 1967 г. Хазратали Бесланович возглавлял физико-математический факультет, став самым молодым деканом Советского Союза, о чем тогда писала газета «Комсомольская правда». С 1966 г. он до конца жизни непрерывно заведовал различными кафедрами физики КБГУ.

Х.Б. Хоконов внес большой вклад в разработку важнейших проблем физики межфазных явлений. Далеко не полный перечень его научных достижений выглядит так:

- совместно с С.Н. Задумкиным в рамках термодинамической теории Гиббса выведены уравнения равновесия фаз и межфазных границ для многокомпонентной гетерогенной системы, содержащей анизотропные фазы и искривленные поверхности раздела с учетом влияния размерных эффектов на свойства системы;

- получено общее уравнение изотермы поверхностного натяжения многокомпонентных расплавов, учитывающее особенности переходной зоны и наличие химического взаимодействия между компонентами;

- на основе электронно-статистической теории С.Н. Задумкина выведены расчетные формулы для поверхностной энергии границ зерен в металлах, ориентационной и размерной зависимости поверхностной энергии и работы выхода электрона металлов;

- совместно с сотрудниками были разработаны новые методы и на уровне изобретений созданы оригинальные экспериментальные установки для определения важнейших характеристик поверхности вещества: поверхностной энергии и натяжения, адсорбции компонентов растворов и краевого угла смачивания, работы адгезии и состава поверхностного слоя, фотоэлектрический метод двух монохроматизированных пучков света для измерения быстрых изменений работы выхода электрона, метод диспергирования пластичных металлов и полимерных материалов в твердой фазе, компенсационный метод определения поверхностной энергии металлов в твердом состоянии и другие;

- обнаружены и изучены новые физические явления - акустический эффект кристаллизации, электромагнитно-капиллярный эффект;

- изучен эффект диспергирования пластичных твердых тел при быстрой релаксации напряжений всестороннего сжатия;

- выполнен ряд очень важных исследований и разработаны рекомендации по технологиям создания композиционных материалов специального назначения.

Полученные новые экспериментальные результаты вошли в мировую справочную литературу. Отмеченные достижения стали фундаментом для проведения исследований в области строения, свойств и элементного состава межфазных поверхностей наносистем. В этой актуальной области современной науки и технологии в КБГУ под руководством Х.Б. Хоконова достигнуты заметные успехи, получившие высокие оценки на Всероссийских и Международных конференциях и симпозиумах.

Большое место в деятельности Х.Б. Хоконова занимали прикладные задачи, имеющие важное народно-хозяйственное значение. Так, под его руководством КБГУ совместно с Нальчикским электровакуумным заводом и заводом «Севкаврентген» были разработаны и созданы уникальный рентгенодиагностический комплекс для диагностики в медицине, определения дефектов в промышленных изделиях и другие работы, которые легли в основу ряда изобретений и решений прикладных задач в области материаловедения и оборонной техники. По результатам своих исследований совместно с учениками Хазратали Бесланович опубликовал более 500 научных работ, среди которых 30 изобретений и патентов, 12 монографий и 30 учебных пособий.

Много внимания уделял Х.Б. Хоконов вопросам подготовки специалистов высшей квалификации. Под его руководством защищено 10 докторских и более 30 кандидатских диссертаций. Профессор Х.Б. Хоконов был бессменным председателем диссертационного Совета КБГУ по присуждению ученых степеней доктора и кандидата физико-математических наук по двум научным специальностям: Физика конденсированного состояния вещества, а так же Теплофизика и теоретическая теплотехника. После С.Н. Задумкина Хазратали Бесланович возглавил Нальчикскую школу физиков и успешно руководил научным направлением «Физика межфазных явлений в конденсированных средах», достижения которой получили признание в нашей стране и за рубежом.

Особо хотелось бы отметить неоценимый вклад Хазратали Беслановича в дело подготовки физиков высшей квалификации не только для Кабардино-Балкарии, но и Чеченской Республики. С середины 60-х годов прошлого века были установлены тесные творческие связи между физиками КБГУ и ЧИГУ,

которые оказали огромное благоприятное влияние на развитие физической науки в этих республиках. Известные сегодня в Чеченской Республике физики, занимающие руководящие должности в вузах и НИИ, в свое время прошли стажировку и аспирантуру в КБГУ под руководством Х.Б. Хоконова. Многие аспиранты вузов ЧР защитили кандидатские диссертации на Диссертационном совете физфака КБГУ, председателем которого был Х.Б. Хоконов. Достаточно сказать, что на этом совете в общей сложности защитили диссертации 15 человек, в числе которых Азиев С.Л. (1976), Нальгиев А.Г (1976), Гайтемиров Р.У. (1988), Гудаев М. (1998), ныне зав. каф физики ЧГПУ), Кутуев Р.А. (2002) – проректор ЧГУ им. А-Х.А. Кадырова, Элимханов Дж.З. (2007) – директор центра проблем материаловедения АН ЧР), Джамбулатов Р.М. (2016), Саввин В.С. (2008) – доктор технических наук, Айтукаев А. (2009), Шапиев С.Т. и Руслан Успажиев – зав. кафедрой физики ГГНТУ), Зубхаджиев М. (2010) - зам. министра образования и науки ЧР, Хасанов Асламбек – зав. кафедрой физической электроники ЧГУ), Джамбулатов Р. – зав. отд. физики и математики Комплексного научно-исследовательского института им. Х.И. Ибрагимова РАН (Грозный) и др. Эти специалисты, без преувеличения, составляют основу физической школы Чеченской Республики.

Особое место в творческой деятельности Х.Б. Хоконова занимала педагогическая работа. Он разработал и читал лекции по всем разделам курсов общей физики, а также по ряду дисциплин теоретической физики, спецкурсов по теплофизике, физике межфазных явлений и физике наносистем. Под руководством проф. Х.Б. Хоконова группой сотрудников университета и работников образовательных учреждений республики была проведена работа огромной важности по разработке «Концепции физического образования в КБР». Результаты этой работы изданы в виде книги. Итоги этой важнейшей для системы образования страны работы обсуждались на Международных конференциях по современному физическому образованию и Всероссийском съезде физиков «Физическое образование 21 века». На базе Концепции и реализации её основных требований были разработаны и изданы соответствующие программы и учебники по физике для 7–9-х классов. Хазратали Бесланович еще в 90-е годы осознал необходимость принятия конкретных мер по совершенствованию физического образования в стране и сделал все возможное для решения этой проблемы. На наш взгляд, эта работа не потеряла актуальность и в наши дни, когда наблюдается тенденция потери интереса талантливой молодежи к естественно-научным дисциплинам. Способные выпускники школ, имеющие склонности к математике и физике, к большому сожалению, преимущественно выбирают юридические и экономические специальности, а страна теряет существенную часть талантливых математиков, физиков и инженеров по архиважным для нашей России направлениям современной науки, техники и технологии.

Х.Б. Хоконов проводил большую общественную работу - был членом парткома КБГУ и Нальчикского горкома КПСС, избирался депутатом Нальчикского городского Совета. Он почетный профессор ТРТУ (г. Таганрог), академик Адыгской (Черкесской) Международной академии наук, Петровской академии наук и искусств и Международной академии информатизации. За плодотворную научно-педагогическую деятельность награжден орденом Трудового Красного Знамени, медалью «За трудовую доблесть», медалью ордена «За заслуги перед Отечеством II степени», Почетным знаком Высшей школы СССР, грамотами Верховного Совета и Правительства КБР, правительств Чеченской Республики, Республики Адыгея, Северо-Кавказского научного центра высшей школы и др. Ему присвоены почетные звания «Заслуженный деятель науки РФ» и «Заслуженный деятель науки КБР». Последние 20 лет Хазратали Бесланович был членом Национального комитета РАН по теплофизике.

Также он являлся заместителем главного редактора научного журнала «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета».

Вся научно-педагогическая и общественная деятельность проф. Х.Б. Хоконова была связана с Кабардино-Балкарией и ставшим ему родным КБГУ. Он проработал здесь всю жизнь, отдав все свои силы и знания воспитанию и обучению студенческой молодежи. Таким мы и будем помнить Хазратали Беслановича Хоконова, который всегда был и останется для нас образцом высокой компетентности, широкой эрудиции и интеллигентности, отзывчивым и добрым человеком.

НАШ УЧИТЕЛЬ
(Памяти А.К. Микитаева)

Хаширова С.Ю., Долбин И.В.

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



23 апреля 2022 года исполнилось 80 лет со дня рождения выдающегося ученого, основателя одной из ведущих научных школ в области высокомолекулярных соединений, российского государственного и общественного деятеля Абдулаха Касбулатовича Микитаева.

Интерес к научной работе А.К. Микитаев проявил еще будучи студентом второго курса Московского химико-технологического института им Д.И. Менделеева (ныне РХТУ им Д.И. Менделеева). Его учителями в науке были доцент Ольга Валериановна Смирнова – ученица И.П. Лосева, профессор Герман Сергеевич Колесников и академик Василий Владимирович Коршак.

В 1965 г. Абдулах Касбулатович экстерном окончил Менделеевский институт и с отличием защитил диплом по специальности инженер-химик. В том же году он поступил в аспирантуру и через три года блестяще защитил кандидатскую диссертацию, а в 1974 г. – докторскую. В 1976 г. ему было присвоено ученое звание профессора.

Первые научные работы А.К. Микитаева посвящены традиционному для школы академика В.В. Коршака направлению – изучению неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе простых и сложных полиэфиров. Уже в первых работах Абдулаха Касбулатовича были получены принципиально важные результаты по кинетике и механизму синтеза полиарилатов и простых ароматических полиэфиров, которые сохраняют большое научное и практическое значение до настоящего времени. Он развил фундаментальные основы поликонденсационных процессов, исследовал твердофазную поликонденсацию полимеров и нанокomпозитов на их основе, изучил и обосновал влияние различных силовых полей на процессы образования макромолекул, разработал способы получения сложных полиэфиров высокой молекулярной массы, предложил механизм акцепторнокаталитической полиэтерификации. Разработанные им теоретические представления позволили в дальнейшем синтезировать новые полиэферы, полиамиды, полиуретаны и существенно усовершенствовать технологии синтеза термостойких полимеров с прогнозируемыми свойствами.

Большое внимание А.К. Микитаев уделял разработке полимерных композитов и нанокomпозитов на основе полиолефинов, жирноароматических полимеров, полиамидов, обладающих уникальными физико-химическими, технологическими и эксплуатационными характеристиками. В 1996–2004 гг. Абдулах Касбулатович возглавлял Государственный научный центр «Центр по композиционным материалам» Министерства образования и науки РФ.

Для работ А.К. Микитаева всегда было характерно сочетание фундаментальной направленности научных исследований с их высокой практической актуальностью. Так, результаты исследований механизма поликонденсации сложных эфиров легли в основу технологического процесса промышленного получения важнейшего конструкционного пластика – полибутилентерефталата на РУП ПО «Могилевхимволокно» (Беларусь).

Интенсивную научную работу профессор Микитаев плодотворно сочетал с педагогической деятельностью. С 1970 по 1991 г. он возглавлял кафедры органической и биологической химии, химии и технологии полимеров в Кабардино-Балкарском госуниверситете, создал отраслевую лабораторию «Термостойкие полимеры в электронной технике», а с 2005 по 2013 г. был заведующим кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений. Круг его учеников (от студентов до профессоров и докторов наук) огромен, и все они почитают и ценят своего учителя как выдающегося ученого и замечательного бесконечно доброжелательного человека, который всегда был готов в трудную минуту прийти каждому на помощь и оказать поддержку. Сегодня его научная школа включает 32 доктора наук и более 130 кандидатов.

Научное наследие Абдулаха Касбулатовича составляют более 1500 научных статей, 20 монографий, 160 авторских свидетельств и патентов. А.К. Микитаев был членом редколлегии журналов «Высокомолекулярные соединения», «Пластические массы», «Материаловедение».

Важное место в жизни Абдулаха Касбулатовича занимала научно-организационная и государственная деятельность. С 1990 по 1996 г. он являлся народным депутатом Российской Федерации, членом Верховного Совета РФ (председатель подкомитета по науке и народному образованию), председателем Комиссии по вопросам гражданства при Президенте РФ, начальником Управления по вопросам гражданства Администрации Президента РФ, заместителем председателя Комитета по науке и образованию РФ. По поручению Президента России Б.Н. Ельцина профессор Микитаев занимался созданием Российской академии наук. В качестве председателя Комиссии по вопросам гражданства при Президенте РФ он разработал закон «О гражданстве Российской Федерации» и указ «О поддержке соотечественников за рубежом».

За плодотворную научную, педагогическую и общественную деятельность Абдулах Касбулатович был награжден орденами и медалями СССР «Знак почета», «Дружба народов», «Изобретатель СССР», почетными грамотами Министерства образования и науки, Федерального агентства по науке и инновациям, грамотами Верховных советов Кабардино-Балкарской и Чеченской республик. В 2008 г. А.К. Микитаеву была присуждена почетная награда Бельгии – орден «За заслуги в области изобретательства» высшей степени (Grand Officier – Великий Офицер), в 2017 г. он был представлен к награждению орденом «За заслуги перед Кабардино-Балкарской республикой».

Абдулах Касбулатович – заслуженный деятель науки Российской Федерации (1985 г.), Кабардино-Балкарии (1981 г.), Карачаево-Черкесии (2012 г.), Северной Осетии – Алании (2012 г.), Ингушетии (2012 г.), Дагестана (2013 г.), Чечни (2013 г.) и Адыгеи (2015 г.).

Особенно много Абдулах Касбулатович сделал для развития полимерной науки в Кабардино-Балкарском государственном университете. Под его руководством плодотворно работал Диссертационный совет в области высокомолекулярных соединений. Созданный А.К. Микитаевым еще в 1970 г. Институт высокомолекулярных соединений КБГУ успешно перерос в Центр прогрессивных материалов и аддитивных технологий, где сегодня под руководством его ученицы профессора Хашировой Светланы Юрьевны, развиваются различные перспективные направления полимерной химии.

Абдулаха Касбулатовича не стало 20 апреля 2017 года, но его полимерная школа продолжает нести традиции ее создателя и руководителя, интенсивно развивая новые направления синтетической полимерной химии и бережно сохраняя заложенные им в души учеников неизменный энтузиазм и преданность полимерной науке, сочетающиеся с постоянной взаимной доброжелательностью.

ФИЗИКА

УДК 544.4 (075.8)

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ В КОНТАКТНЫХ ПРОСЛОЙКАХ ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРОПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ Bi – (Sn + 3 ат % In)

¹Ахкубеков А.А.*, ²Ахкубекова С.Н., ¹Узденов Э.М.

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

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

*dis1@kbsu.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено влияние примесей и электропереноса на фазообразование и кинетику процесса контактного плавления в системе Bi – (Sn + 3 ат. % In). Не обнаружены химсоединения между Bi и In. Подтверждена стадийность образования жидкой фазы при контактном плавлении. Показано, что замедляющее направление тока «остановило» формирование и рост приконтактной области со стороны Bi. Обнаружено увеличение концентрации In (более чем в 2 раза) в приконтактной области чистого Bi по сравнению с концентрацией, содержащейся в контактируемом твердом растворе (Sn+3ат% In), что характерно для бестокового и замедляющего вариантов опытов.

Ключевые слова: контактное плавление, структурообразование, компоненты, зона диффузии, концентрационное распределение, коэффициент диффузии.

PHASE COMPOSITION, DISTRIBUTION OF COMPONENTS IN THE DIFFUSION ZONE OF CONTACT LAYERS IN THE PRESENCE OF ELECTRIC TRANSFER IN THE Bi – (Sn + 3 at % In) SYSTEM

¹Akhkubekov A.A., ²Akhkubekova S.N., ¹Uzdenov E.M.

¹Kabardino-Balkar State University

²Kabardino-Balkar State Agrarian University

The effect of impurities and electric transfer on phase formation and kinetics of the contact melting process in the Bi – (Sn + 3 at) system has been established by X-ray photoelectron spectroscopy. % In). No chemical compounds were found between Bi and In. The stages of the formation of the liquid phase during contact melting have been confirmed. It is shown that the decelerating direction of the current "stopped" the formation and growth of the contact area on the Bi side. An increase in the concentration of In (more than 2 times) in the near-contact region of pure Bi was found compared with the concentration contained in the contacted solid solution (Sn+3at% In), which is characteristic of the shockless and decelerating versions of the experiments.

Keywords: contact melting, structure formation, components, diffusion zone, concentration distribution, diffusion coefficient.

Введение

В настоящее время весьма актуальна проблема создания новых легкоплавких припоев, не содержащих свинец, ртуть и др. [1]. Часто их заменяют оловом, индием, висмутом, медью, серебром и т. д. В то же

время полученные сплавы должны сохранять механические и физико-химические характеристики: коррозионную стойкость, тепло и электропроводность и т. д. [2]. Поэтому при решении указанной проблемы весьма важную роль играет использование ресурсо- и энергосберегающие технологии и методы их осуществления.

Объектом исследования выбрана система $\text{Bi} - (\text{Sn} + 3 \text{ ат. \% In})$, как система, отвечающая многим требованиям, описанным выше: бессвинцовая, низкотемпературная, содержащая примесь и т. д. В связи с этим получение контактных прослоек указанной системы, исследование структурообразования, концентрационного распределения вдоль диффузионной зоны, образующееся в процессе контактного плавления (КП) при наличии тока, расчёт коэффициента диффузии, имеет научное и прикладное значение.

Целью данного исследования является более углубленное изучение структуры и диффузионных процессов на различных стадиях КП в системе $\text{Bi} - (\text{Sn} + 3 \text{ ат. \% In})$ при наличии или отсутствии электропереноса (ЭП) и установление роли примеси In в этих процессах.

Методика эксперимента

Методика проведения эксперимента описана, например, в [3, 4]. Чистота исходных элементов Bi , In и Sn составляла не менее 99,999 %. Твердый раствор ($\text{Sn} + 3 \text{ ат. \% In}$) приготавливался в жидком силиконовом масле при температуре не менее 250–300 °С, тщательно перемешивался и через определенное время втягивался в стеклянную трубку диаметром $d = 3\text{--}3,2$ мм. Протяжённость образцов составляла 3 см. Таким же способом подготавливались и образцы для контактирования из чистого жидкого висмута. Контактное взаимодействие твердых образцов проводили в термостате при $T = 145$ °С. Время проведения опытов составляло от 20 мин до 1 часа. Одновременно контактировалось 3 пары образцов, по двум из которых пропускался ток различных направлений. Плотность тока $j = 0,4$ А/мм². Третья пара была бестоковой. Ток различных направлений по-разному влияет на кинетику процесса КП: при одном направлении тока скорость $v_{\text{КП}}$ ($v_{\text{КП}} = \delta/\tau$, где δ – протяжённость контактной прослойки, τ – время опыта) увеличивается, при другом замедляется. Авторы [5] сформулировали «интегральный критерий массопереноса», объясняющий наблюдаемый эффект при КП при наличии электропереноса, согласно которому, с одной стороны, обнаруженный эффект связан с различием эффективных зарядов ионов Z^* в различных жидких металлах потому и зависящий от полярности на образцах, с другой – со связью эффективных зарядов с параметрами диффузии (коэффициентами диффузии).

Результаты исследования

Структура и распределение компонентов в диффузионных зонах.

Как было отмечено в [6], исследования фазового и элементного состава контактных прослоек проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре «K-Alpha» в Центре коллективного пользования «Физика поверхности, наностистем и технологии наноструктур» КБГУ.

1. *Исследование структур контактных прослоек методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).*

Результаты анализа химических состояний висмута, олова и индия показали, что энергии связи фотоэлектронных пиков и кинетические энергии оже-пиков не претерпевают заметных изменений на всем протяжении контактной прослойки. С другой стороны, интенсивность фотоэлектронных линий претерпевает значительные изменения в зависимости от координаты; фотоэмиссия изменяется по-разному на границах фаз: чистый Bi , приконтактная область, жидкость, исходный твердый раствор ($\text{Sn} + 3 \text{ ат. \% In}$), что закономерно, и вполне объективно описывает распределение концентраций металлов, участвующих в КП. Это означает, что величины оже-параметров, которые главным образом характеризуют химические состояния компонентов, сохраняются в любой точке контактной зоны и строго соответствуют металлическим состояниям: Bi (~261 эВ, [7]), Sn (922,2 эВ, [8]) и In (885,3 эВ, [9]), хотя диаграмма состояния системы $\text{In} - \text{Bi}$ предполагает наличие интерметаллидов.

С целью изучения концентрационного распределения $C(x)$ (C – концентрация, x – координата) олова, висмута и индия в контактной прослойке были сняты спектры фотоэлектронных линий $\text{Bi}4f$, $\text{Sn}3d$ и $\text{In}3d$ в 36 точках в режиме линейного сканирования и проанализированы для построения градиента распределения концентраций в области границ контакта висмута и олова. Полученные профили распределения компонентов были сопоставлены с увеличенными оптическими изображениями зоны контакта. Результаты представлены на *рис. 1, 2 и 3*.

2. *Распределение компонентов в зонах диффузии в исследуемой системе.*

Параметры эксперимента: $T = 145$ °С, $t = 20$ мин, $d = 2,75$ мм, $j = 0,4$ А/мм².

а) Бестоковый вариант, $j = 0$. На *рис. 1* представлены концентрационные распределения компонентов $C_i(x_i)$ (кривые 1, 2, 3) вдоль контактных прослоек, полученных при выше указанных условиях.

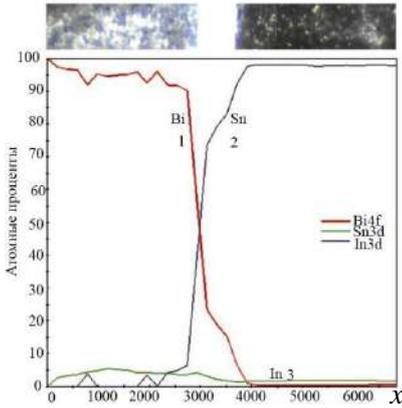


Рис. 1. Распределение C

Кривая 1 характеризует изменение содержания Bi вдоль контактной прослойки, т. е. $C_{Bi}(x)$ уменьшается от $C = 98$ ат. % Bi до $C = 0$, с соответствующими координатами: $x = 1$ мм и $x = 3.9$ мм. При этом общая протяженность контактной прослойки $\delta \approx 3.9$ мм., а жидкая часть $\delta_{ж} \approx 1,1$ мм.

Если принять за точку отсчета точку пересечения кривых 1 и 2, т. е. при $x = 3$ мм, видно, что висмут практически не внедряется в олово.

Особый интерес вызывают появление изломов на $C_{Bi}(x)$ между твердым Bi ($C = 100$ ат. % Bi , $x = 0$ мкм) и жидкой частью контактной прослойки ($C \approx 90$ ат. % Bi , $x \approx 2,7$ мм). Назовём эту часть предконтактной областью. На наш взгляд, наблюдаемый эффект связан со стадийностью процесса [3] образования переходной зоны, т. е. переходу Bi в жидкое состояние предшествует образование твердо-жидкой фазы вдоль границы Bi , связанной с зернограницной сегрегацией Sn и In , которая затем переходит в жидко-твердую фазу с последующим переходом в жидкую часть контактной прослойки.

Кривая 2 показывает изменение содержания олова в контактной прослойке. Видно, что C_{Sn} убывает при перемещении справа налево от $C_{Sn} = 97$ ат. % ($x = 3,9$ мм) до $C_{Sn} = 0$ ат. % Sn ($x = 0$ мм).

В области от $x = 0$ до $x \approx 2.3$ мм так же наблюдаются изломы на кривой $C_{Sn}(x)$, что может быть, как отмечено выше, связано со стадийностью процесса.

В области $x > 3.9$ мм концентрация Bi стремится к 0, а C_{Sn} и C_{In} изменяется равномерно.

Как видно из рис. 1, кривая 3 характеризует распределение $C_{In}(x)$ вдоль твердой области исследуемого твердого раствора ($x > 4$ мм), изменяется практически линейно и составляет примерно 3%. Несколько неожиданным является факт повышения концентрации In от 3 % до 6–7 % в интервале менее 4 мм, что, возможно, связано с необычными состояниями Bi : усадкой объёма при переходе в жидкое состояние.

б) При наличии тока $j = 0,4$ А/мм² (ускоряющий вариант), на $Bi(-)$. Согласно рис. 2 протяженность всей контактной прослойки $\delta \approx 5$ мм, жидкой зоны $\delta_{ж} \approx 1,5$ мм, т. е. больше чем бестоковым. Также из рис. 2 видно, что ток влияет на характер диффузии компонентов в контактной прослойке.

Согласно ходу кривой 1 среднее значение концентрации Bi и частота изломов уменьшилось. В то же время ток способствовал проникновению Bi в исходный твердый раствор, а Sn в Bi (кривая 2), что, видимо, связано со структурными изменениями приконтактной области.

Анализ кривой 3 (рис. 2) показывает уменьшение In в Bi в отличие от бестокового варианта опыта, хотя наблюдается некоторая неравномерность в $C_{In}(x)$. Также видим постепенное увеличение $C_{In}(x)$ вдоль исходного твердого раствора до границы с жидкой частью контактной прослойки, затем её постепенное уменьшение как вдоль жидкой части, так и вдоль приконтактной области, что связано с влиянием электрического тока в ускоряющем варианте.

в) При наличии тока $j = 0,4$ А/мм² (замедляющий вариант), на $Bi(+)$. В замедляющем варианте опыта, как видно из рис. 3, кривая 1, Sn и In практически не растворяются в Bi . Однако $C_{Bi}(x)$ в приконтактной области претерпевает значительное число изломов, что говорит о структурных изменениях. Это, видимо, отражает преобладание твердо-жидкого состояния над жидко-твердым, т. е. происходит зернограницная сегрегация Sn и In . Как оказалось замедляющее направление тока «остановило» образование приконтактной области со стороны Bi , что привело к смещению точки пересечения в область высоких концентраций Sn и In (рис. 3).

Растворение Sn в Bi незначительно (рис. 3, кривая 2, $x_n = 0-3$ мм). Однако, также как $C_{Bi}(x)$ в $C_{Sn}(x)$ претерпевает значительное количество изломов, что, видимо, также связано со структурными изменениями в висмуте.

Индий, кривая 3, в отличие от его поведения в бестоковом и ускоряющем вариантах опытов, практически не взаимодействует с чистым висмутом.

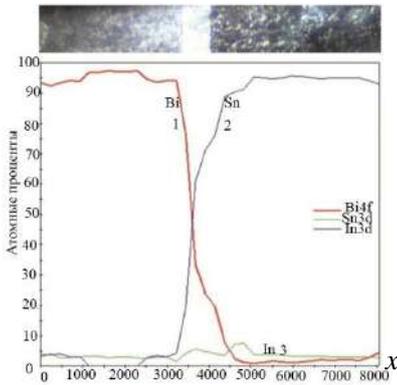


Рис. 2. Распределение C (x)

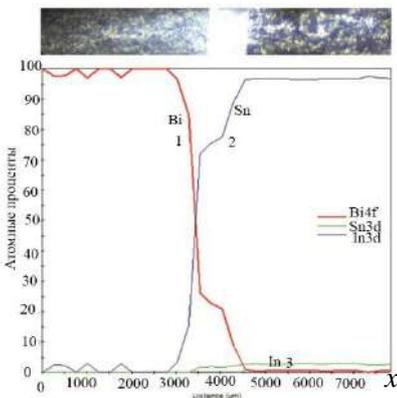


Рис. 3. Распределение C (x)

Таким образом, при $T_{\text{экс}} = 145 \text{ }^\circ\text{C}$ в исследуемой контактной прослойке наблюдается формирование следующих областей:

1. Область чистого висмута. При температурах до $145 \text{ }^\circ\text{C}$ она остается в твердом состоянии.
2. Приконтактная область, возникающая за счёт внедрения атомы Sn и In в Bi, посредством межкристаллитной диффузии, способствующей понижению температуры плавления чистого висмута, что, скорее всего, связано с глубоким проникновением индия и олова в объем висмута, т. е. проявляется стадийность процесса [3, 10] (твердое, твердо-жидкое, жидко-твердое, жидкое).

3. Область жидкого состояния контактной прослойки, состав которой определяется 3х-компонентной диаграммой состояния системы Bi – Sn – In. При понижении температуры такая жидкость кристаллизуется с выделением 3^х-компонентных кристаллов Bi, Sn и In. Составы этих кристаллов меняются с понижением температуры.

4. Область твердого раствора (Sn + 3 ат. % In), в котором практически не растворяется висмут в бес-токовом и замедляющем вариантах опытов и растворяющемся в ускоренном варианте.

5. Область исходного твёрдого раствора (Sn + 3 ат. % In).

3. Оценка коэффициента диффузии D по данным РФЭС.

Для расчета коэффициента диффузии D воспользуемся *рис. 4*, на котором приведено возможное распределение концентрации компонента в диффузионной зоне.

Запишем 1-е уравнение Фика для рассматриваемой плоскости Mx :

$$dm = -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) dSdt, \quad (1)$$

где dm – количество молей, продиффундировавших через площадку dS за время dt , (dn/dx) – градиент плотности компонента, n – плотность вещества [моль/м³], Ox – ось, направленная в сторону распространения висмута, $n(x)$ – профиль распределения висмута, в общем случае неизвестная функция.

Как видно из *рис. 4*, в области контакта распределение компонента меняется по закону:

$$n(x) = n_0 + \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) dx, \quad (2)$$

где n_0 – плотность чистого компонента. Плотность частиц компонента в области контакта меняется сложным образом. Однако приближенно ход кривой $n(x)$ в области контактной прослойки можно аппроксимировать прямой

$$n(x) = n_0 - nC, \quad (3)$$

где C – некоторая функция, описывающая распределение концентрации компонента в контактной прослойке.

Тогда из (2) и (3) следует, что

$$n(x) = n_0 \left(1 + \left(\frac{dC}{dx} \right) dx \right). \quad (4)$$

При этом в области контактной прослойки величину (dC / dx) можно приближённо считать постоянной.

С учетом (3) перепишем (1) в виде

$$dm = -n_0 D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dSdt. \quad (5)$$

С другой стороны согласно *рис. 4*, количество компонента, прошедшего через рассматриваемую плоскость равно:

$$dm = n(x) dv = n_0 \left(1 + \left(\frac{dC}{dx} \right) dx \right) dSdx_2. \quad (6)$$

Тогда из (6) и (7) будем иметь:

$$D = - \frac{\left(1 + \left(\frac{dC}{dx} \right) dx_1 \right) dx_2}{\left(\frac{dC}{dx_1} \right) dt} \quad (7)$$

В области контактной прослойки можно перейти в (7) к частным производным $(dC/dx) \approx (\partial C/\partial x)$, а затем к конечным приращениям $dC \approx \Delta C$, $dx \approx \Delta x$. При $\left(\frac{\Delta C}{\Delta x} \right) = const$ получим

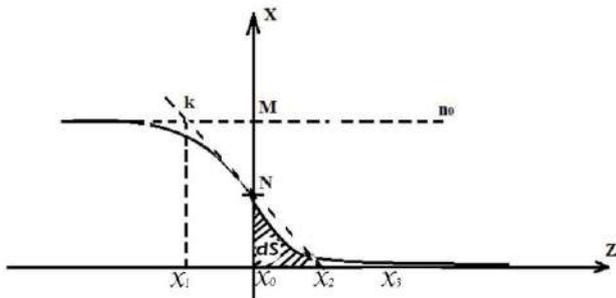


Рис. 4. К выводу исходной формулы

$$D = - \frac{\left(1 + \left(\frac{\Delta C}{\Delta x_1}\right)_0 \Delta x_1\right) \Delta x_2}{\left(\frac{\Delta C}{\Delta x_1}\right)_0 t}, \quad (8)$$

где $\Delta x_1 = x_2 - x_1$ и $\Delta x_2 = x_2 - x_0$.

4. Примеры расчета D в исследуемой системе Bi- (Sn + 3 ат. % In).

а) Обработка концентрационных распределений компонентов $C(x)$.

На рис. 5 представлено распределение компонентов $C(x)$ в реальных контактных прослойках.

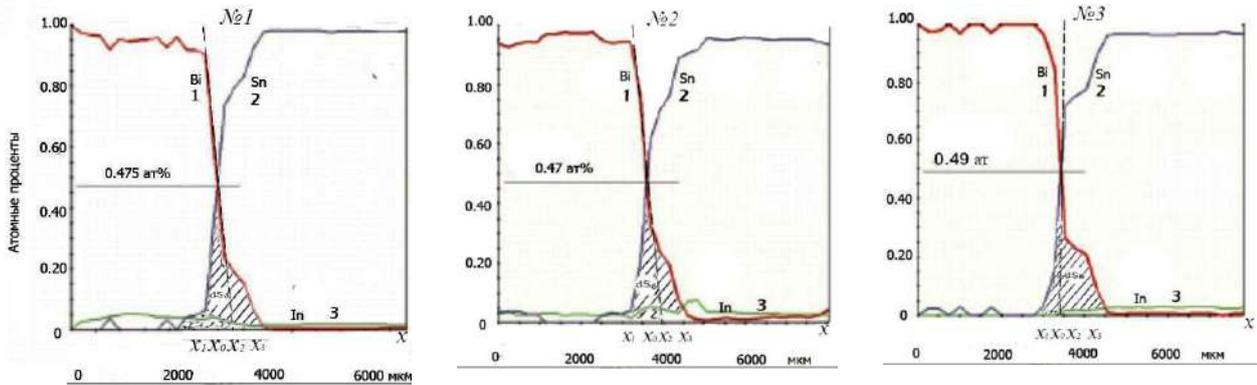


Рис. 5. Распределение компонентов в исследуемой системе

Как видно из рисунков, концентрация в точках пересечения $C_{Bi}(x)$ и $C_{Sn}(x)$ с определённым содержанием In, в зависимости от условия проведения эксперимента, незначительно отличаются друг от друга, причем при замедляющем направлении тока оно наибольшее (0.475, 0.47, 0.49, ат. %): соответственно отличаются и площадью dS_i (заштрихованные области), отражающие количество молей продиффундировавших через них.

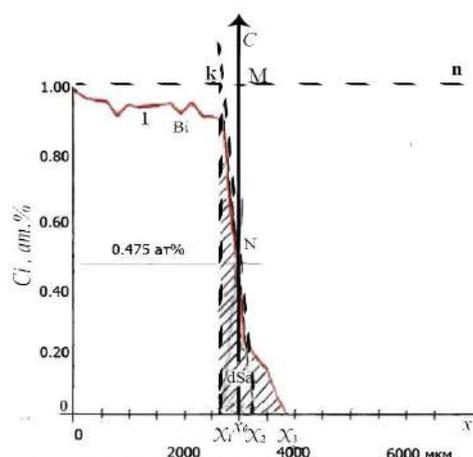
Из рис. 5 получим следующие данные, которые используются для расчета D_i (табл. 1).

Таблица 1

Данные обмера x_i (мм)

Номер образца	x_1	x_0	x_2	x_3
№ 1	2.5	3	3.25	3.7
№ 2	3.25	3.65	3.75	4.5
№ 3	3.1	3.35	3.75	4.2

б) Пример расчета D_{Bi} (бестоковый вариант).



Рис

Для расчёта D_{Bi} по формуле (8) воспользуемся $C_{Bi}(x)$ приведённой на рис. 5, № 1, кривая 1.

Из рис. 6 следует что:

k – точка пересечения уровня n_0 с прямой kx_2 ;

Mx – плоскость, относительно которой вычисляется коэффициент диффузии D ;

x_1x_2 – площадь криволинейного треугольника, которая пропорциональна количеству вещества, прошедшего через плоскость Mx ; NC_2 – прямая для приближенного расчета площади C_0NC_2 .

в) Результаты расчетов D_i

В табл. 2 приведены значения D_i по формуле (8) с учетом влияния тока.

Рис.6. К расчёту D_{Bi}

Значения параметров Δx_i (рис. 6) и D_i

Номер образца	$\Delta x_1 = x_2 - x_1$ мкм	$\Delta x = x_3 - x_0$ мкм	$\Delta C / \Delta x \times 10^{-3}$	$D, 10^{-5}$, см ² /сек	Полярность
№ 1	750	700	1.33	0.82	бесток.
№ 2	500	850	2.00	0.71	замедл.
№ 3	600	850	1.67	0.85	ускор.

Из табл. 2 видно, что значение коэффициента диффузии имеет наименьшее значение при замедляющем направлении тока потому, что электронный ветер «тормозит» подвижность ионов олова и индия [11].

Выводы

1. В области контактной прослойки химсоединений между взаимодействующими компонентами не обнаружено.

2. Методом РФЭС экспериментально подтверждена идея о стадийности ((твердо–жидкое) – (жидко–твердое) – жидкое) процесса образования и перехода твердых металлов в контакте в жидкое состояние, том числе при КП, осуществлённом в нестационарно-диффузионном режиме. Эта зона чётко просматривается при взаимодействии жидкой контактной прослойкой и твёрдым W_i .

3. Установлено, что замедляющее направление тока остановило образование и рост приконтактной области со стороны W_i , что отразилось на концентрации компонентов в жидкой части контактной прослойки. Подтверждением тому является увеличение концентраций W_i и Sn в точке пересечения их концентрационных распределений.

4. Установлен факт увеличения концентрации In (более чем в 2 раза) в приконтактной области чистого W_i по сравнению с концентрацией, содержащейся в твердом растворе (Sn + 3 ат. % In). Такое протекание процесса характерно для бестокового и замедляющего вариантов опытов. Возможно, это связано усадкой объёма W_i при переходе в жидкое состояние.

Авторы выражают благодарность за профессиональный анализ структуры и фазового состава исследуемых образцов профессору Х.Х. Калажожову и доценту З.Х. Калажожову.

Библиография

- Kamal V., Goudo E.S. Effect of rapid solidification on structure and properties of some lead-free solder alloy // *Materials and Manufacturing Process*. 2006. V. 21. P. 736–740.
- Sengupta S., Sodo H., Mclean A. Evolution of microstructure in bismuth – indium – tin eutectic alloy // *Journal of Materials Science*. 2005. V. 40. P. 2607–2610.
- Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.В. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 152 с.
- Рогов В.И., Савинцев П.А. Контактное плавление металлов. Нальчик: КБГУ, 1983. 97 с.
- Ахкубеков А.А., Карамурзов Б.С. Связь параметров диффузии и электропереноса компонентов бинарных расплавов при контактном плавлении // *Письма в ЖТФ*. 2002. Т. 28, № 2. С. 60–66.
- Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Багов А.М., Калажожов З.Х., Тамаев Т.Х. Влияние электронных взаимодействий на кинетику и формирование структуры контактных прослоек и влияние на них электропереноса. Рентгеноспектральный анализ // *Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы*, 2018. С. 141–145.
- Powell C.J. Recommended Auger parameters for 42 elemental solids // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2012. V. 185. Is. 1–2. P. 1–3.
- Pessa M., Vuoristo A., Vulli M., Aksela S., Vayrynen J., Rantala T., Aksela H. Solid-state effects in $M_{4,5}N_{4,5}N_{4,5}$ Auger spectra of elements from $_{49}In$ to $_{52}Te$ // *Phys. Rev.* 1979. B. 20. P. 3115.
- Ашхотов О.Г., Ашхотова И.Б. Исследование окисления поликристаллического индия кислородом методом электронной оже-спектроскопии // *ЖФХ*. 2019. Т. 93, № 4. С. 584–86.
- Ким С.Л. Стадии взаимодействия жидкого металла с твердым // *Вестник ТГАСУ*. 2017. № 3. С. 149–154.
- Ахкубеков А.А. Диффузия и электроперенос в низкоплавких металлических системах при контактном плавлении: дисс... д-ра физ.-мат. наук. Нальчик, КБГУ, 2001. 312 с.

УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

¹Кунижев Б.И., ²Торшхоева З.С.,* ¹Полонкочева М.М., ²Иналова З.И.¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова²Ингушский государственный университет

*torshhoeva.zina@yandex.ru

Взаимосвязь основных термодинамических параметров состояния полимеров определяется уравнением состояния. В работе рассматривается модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса. Приводятся значения параметров, входящих в это уравнение, для некоторых полимеров. Определена зависимость удельного объема полимера от температуры для аморфных (некристаллизующихся), кристаллических и аморфно-кристаллических полимеров.

Ключевые слова: уравнение состояния, полимеры, удельный объем, полиэтилен, полистирол.

EQUATIONS OF STATE OF POLYMERS

¹Kunizhev B.I., ²Torshkhoeva Z.S., ¹Polonkoeva M.M., ²Inalova Z.I.¹Kabardino-Balkarian State University²Ingush State University

The relationship between the main thermodynamic parameters of the state of polymers is determined by the equation of state. The paper considers a modified van der Waals equation. The values of the parameters included in this equation are given for some polymers. The dependence of the specific polymer volume on temperature for amorphous (non-crystallizing), crystalline, and amorphous-crystalline polymers has been determined.

Keywords: equation of state, polymers, specific volume, polyethylene, polystyrene.

Изучение поведения полимерных материалов в условиях динамической загрузки имеет большое значение для многих областей применения полимеров. Понимание реакции полимеров на ударно-волновые нагрузки важно в ситуациях, связанных со смягчением удара и взрыва, а также оптимизацией конструкций сооружений, имеющих дело с потенциальной опасностью динамического нагружения. В литературе имеется большой объем экспериментальных данных о распространении ударных волн в полимерных материалах [1–3]. Применение полимерных материалов в ситуациях, связанных со смягчением ударно-волновых нагрузок, требует углубленного и детального изучения поведения полимеров в широком диапазоне напряженных состояний. Многие особенности ударно-волнового нагружения полимерных материалов могут быть исследованы только с помощью математического моделирования [1–3]. Для быстропротекающих процессов математическое моделирование часто является единственным надежным источником получения достоверной информации. Для замыкания математических моделей актуальной остается проблема получения точных уравнений состояния.

Уравнение состояния

$$V_M = f(P, T). \quad (1)$$

Для полимера количественная зависимость между строением, характером межмолекулярного взаимодействия и основными параметрами состояния (P , V , T) определяется модифицированным уравнением Ван-дер-Ваальса [3, 4, 5]:

$$(P + p)(V - V_m) = \frac{nRT}{M}, \quad (2)$$

где V_m – собственный объем молекул; p – внутреннее давление; n – число внешних степеней свободы, приходящихся на один атом главной цепи полимера (эта величина близка к единице).

Значения параметров, входящих в это уравнение, для некоторых полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения параметров уравнения Ван-дер-Ваальса

Полимер	Температурный интервал, К	p , МПа	V_M , 10^3 м ³ /кг	n
Полиэтилен низкого давления	26–373	677	0,917	0,99
	413–463	348	0,976	1,37
	413–463	302	0,957	1,37
	413–523	677	1,110	0,99
		248	0,922	1,15
Полипропилен (изотактический) Полистирол	463–513	248	0,922	1,15
	393–453	342	0,807	0,96
	426–518	–	0,850	2,08
Поливинилхлорид	393–438	475	0,549	1,14
	393–453	414	0,608	1,18
Политетрафторэтилен	613–653	188	0,202	0,66
Политрифторхлорэтилен	473–533	342	0,309	0,89
Полиоксиметилен	448–488	270	0,630	0,54

Удельный объем полимера $V_{уд}$ зависит от строения полимера и от внешних условий: температуры и давления [6, 7].

Зависимость удельного объема полимера от температуры приведена на рис. 1.

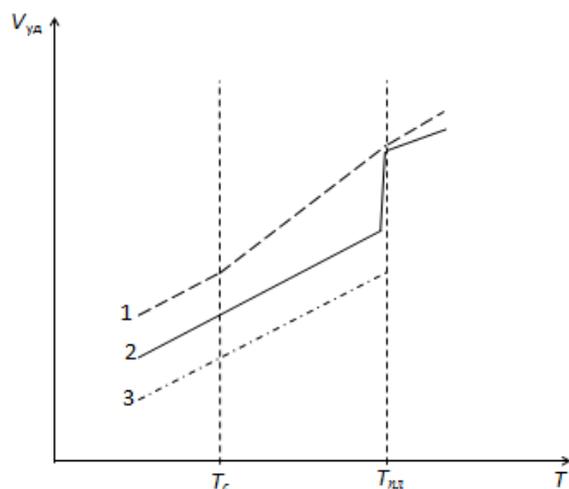


Рис. 1. Зависимость удельного объема полимера от температуры

- 1) аморфные полимер;
- 2) кристаллический полимер;
- 3) аморфно-кристаллической полимер.

Для аморфных (некристаллизующихся) полимеров она состоит из двух участков, имеющих различный наклон и ограниченных температурой стеклования. Значения молярного и удельного объемов связаны соотношением

$$V_{уд} = \frac{V_{уд}}{M} = \frac{1}{\rho}, \quad (3)$$

где M – молекулярная масса элементарного звена; ρ – плотность полимерного материала.

Значения температурных коэффициентов полимера, находящегося в стеклообразном (ниже T_c) и высокоэластическом (выше T_c) состояниях, можно оценить по следующим эмпирическим зависимостям [5]:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_c = \frac{K_c V_0}{M}, \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial V_{уд}}{\partial T}\right)_3 = \frac{K_3 V_0}{M}, \quad (5)$$

где V_0 – собственный (ван-дер-ваальсовый) объем элементарного звена; K_c , K_3 – эмпирические константы, равные $K_c \approx 4,15 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$; $K_3 \approx 9,2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$.

Для аморфно-кристаллических полимеров при температуре ниже температуры плавления температурный коэффициент близок к значениям $\left(\frac{\partial V_{уд}}{\partial T}\right)_c$. В области плавления удельный объем резко повышается и в состоянии расплава температурный коэффициент близок к значению $\left(\frac{\partial V_{уд}}{\partial T}\right)_3$. Приращение удельного объема при плавлении тем больше, чем выше упорядоченность исходного полимера (выше степень кристалличности). Значения удельных объемов полимеров могут быть оценены по следующим зависимостям [5, 8]:

$$V_{уд,а}(300\text{K}) \approx 1.47V_0/M, \quad (6)$$

$$V_{уд,кр}(300\text{K}) \approx 1.35V_0/M, \quad (7)$$

где $V_{уд,а}$ и $V_{уд,кр}$ – удельные объемы аморфного (некристаллизующегося) и аморфно – кристаллического полимеров.

Экспериментальное определение удельных объемов или плотности полимеров производится методами объемной дилатометрии, пикнометрии, гидростатического взвешивания, флотационным и другими с точностью до 10^{-3} – 10^{-4} см³/г. Методом дилатометрии изучают удельный объем или обратную ему величину – плотность полимера чаще всего при различных температурах и давлениях. По ним рассчитывают основные характеристики теплового расширения:

1) коэффициент термического расширения α : $\alpha = -(1/V) (dV/dT)_p$;

2) коэффициент сжимаемости β : $\beta = -(1/V) (dV/dP)_T$;

3) коэффициент давления γ : $\gamma = (dV/dP)_T = \alpha/\beta$.

Удельные объемы и плотности волокнообразующих полимеров и их зависимости от температура приведены в ряде монографий и справочников [9, 10].

Таблица 2

Плотности различных полимеров и однокомпонентных материалов на их основе

Полимер	Плотность, г/см ³
Полиэтилен	0,95–0,97
Полипропилен	0,91–0,92
Поливинилхлорид	1,38–1,4
Полистирол	1,05
Полиметилметакрилат	1,19–1,2
Поливиниловый спирт	1,27–1,3
Полиакрилонитрил	1,17–1,18
Политетрафторэтилен	2,29–2,295
Полиоксиметилен	1,42–1,44
Поликапроамид	1,13–1,15
Полигексаметиленадипамид	1,14–1,15
Полиэтилентерефталат	1,38–1,39
Гидратцеллюлоза	1,51–1,56
Триацетат целлюлоза	1,28–1,3
Вторичный ацетат целлюлозы	1,31–1,32
Полипарафенилтеререфталамид	1,43–1,145
Полиметаафенилеленизофталамид	1,37–1,38
Полиимид (аримид ПМ)	1,41–1,42
Полиоксадиазол (оксалон, арселен)	1,43–1,44

Плотность полимеров связана со степенью кристалличности и плотностью аморфных и кристаллических областей структуры зависимостью

$$\frac{x_{кр}}{\rho_{кр}} + \frac{1-x_{кр}}{\rho_а} = \frac{1}{\rho}, \quad (8)$$

где $x_{кр}$ – степень кристалличности; $\rho_{кр}$, $\rho_а$, ρ – соответственно плотности кристаллических, аморфных областей структуры и образца. Эта зависимость является приближенной, поскольку при изменении степени кристалличности и ориентации изменяется плотность аморфных областей, поэтому зависимость (8) является приближенной.

Кроме приведенного уравнения состояния существуют и другие эмпирические зависимости. Например, вместо уравнения (2) можно использовать уравнение

$$\frac{\Delta V}{V(O, T)} = C \ln \left[1 + \frac{\rho}{B(T)} \right], \quad (9)$$

где $\Delta V = [V(O, T) - V(P, T)]$ – изменение объема при изотермическом нагружении образца от нормального давления до давления P ;

C – эмпирический параметр (для многих полимеров равный $\sim 0,089$);

$B(T)$ – коэффициент, связанный с внутренним давлением в полимере [5].

Температурная зависимость коэффициента $B(T)$ описывается уравнением:

$$B(T) = B_1 \exp(B_2 T). \quad (10)$$

Значения коэффициентов B_1 и B_2 для уравнений (9) и (10) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения коэффициентов B_1 и B_2 для температурной зависимости коэффициента $B(T)$

Полимер	Температурный интервал, К	B_1 , МПа	B_2 , $10^3/\text{К}$
Полиэтилен низкого давления	293–393	448	–
	293–388	476	–
	415–473	177	4,66
	423–476	174	4,56
Полипропилен (изотактический)	453–573	152	4,18
Поливинилхлорид	293–343	375	2,41
	355–370	352	5,65

Величины, характеризующие объемные свойства полимера, можно вычислить дифференцированием уравнения состояния:

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{VM(P + \rho)} = \frac{R}{RT + V_m(P + \rho)}, \quad (11)$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{RT}{VM(P + \rho)^2} = \frac{RT}{(P + \rho)[RT + V_m(P + \rho)]}; \quad (12)$$

$$\delta = -\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{PM(V - V_m)} = \frac{RT}{RT - \rho M(V - V_m)}. \quad (13)$$

Значение коэффициента изотермической сжимаемости χ может быть оценено по формуле:

$$\chi = \frac{V(O, T)A}{V(P, T)} [P + B(T)]. \quad (14)$$

Коэффициенты изотермической сжимаемости полимера в стеклообразном или кристаллическом состоянии имеют значения порядка $8\text{--}10 \text{ Па}^{-1}$, а в расплаве $3\text{--}5 \text{ Па}^{-1}$ [10, 11]. Чем выше степень кристалличности и плотность энергии межмолекулярного взаимодействия, тем меньше сжимаемость полимера. Изменение объема и сжимаемости линейных полимеров определяется в основном изменением межмолекулярных расстояний. Это видно из данных по анизотропии термического расширения, приведенных ниже, а также данных по корреляции значений сжимаемости (расчетных и экспериментальных) и плотности энергии межмолекулярного взаимодействия (табл. 4) [12].

Связь плотности энергии межмолекулярного взаимодействия с коэффициентами сжимаемости полимеров

Полимер	Плотность энергии межмолекулярного взаимодействия, кДж/см ³	Коэффициент сжимаемости, 10 ⁻⁷ см ² /Н
Полиэтилен	0,3–0,39	18,5
Политетрафторэтилен	0,21–0,32	28,8
Поливинилиденхлорид	0,31–0,35	18,1
Политрифторхлорэтилен	0,21–0,32	27,0
Полиоксиметилен	0,36–0,54	15,9

Еще одним видом уравнения состояния является уравнение Грюнайзена:

$$K_V \frac{\Gamma_{\Gamma} C_V}{\lambda_V V_M}, \quad (15)$$

где $K_V = 1/\chi$ – модуль всестороннего сжатия; Γ_{Γ} – коэффициент Грюнайзена.

Для полимеров различного строения Γ_{Γ} может изменяться от 0,0024 до 11 и существенно зависит от температуры. Уравнение Грюнайзена плохо работает для аморфных полимеров и ограниченно применяется для аморфно-кристаллических. Одна из причин – непостоянство морфологических и энергетических характеристик структуры аморфных областей и их зависимость от температуры. Однако для качественной оценки взаимосвязи входящих в уравнение Грюнайзена величин его можно использовать.

Для кристаллов и кристаллических областей структуры полимеров уравнение Грюнайзена вполне применимо. Так его можно применить для кристаллов полиэтилена: Γ_{Γ} имеет значение 2–5, а в интервале температур 200–300 К он равен $\sim 2,5$.

Для линейных и слоистых полимеров значения параметров, входящих в уравнение Грюнайзена, зависят от соответствующих значений сжимаемости и коэффициента термического расширения в осевом и нормальном к оси или плоскости молекулы направлениях.

Заключение

Результаты настоящей работы показали, что для описания теплового расширения полимеров, обусловленное изменением температуры, используются различные формы уравнения состояния: модифицированное уравнение Ван-дер-Ваальса, эмпирическая зависимость изменения объема от нормального давления при изотермическом нагружении, уравнение Грюнайзена.

Библиография

1. Костин В.В., Кунижев Б.И., Красюк И.К., Темроков А.И. Исследование ударноволновых и деструкционных процессов при высокоскоростном ударе и лазерном воздействии на мишень из органического стекла // ТВТ. 1997. Т. 33, № 6. С. 962–967.
2. Kunizhev B.I., Kugotova A.M., Torshoeva Z.S., Shetov R.A. Features of the polymethyl methacrylate destruction process by various types of dynamic loading // Key Engineering Materials. 2021. V. 899. P. 473–478.
3. Мак-Келви Д.М. Переработка полимеров. М.: Химия, 1965. 442 с.
4. Горнер Р.В. Основы процессов переработки материалов. М., 2022. 89 с.
5. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров. СПб., 2018. 47 с.
6. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 324 с.
7. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1985. 248 с.
8. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1984. 484 с.
9. Химическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. 623 с.
10. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. 330 с.
11. Перепелкин К.Е. Теплофизические свойства волокнообразующих полимеров и волокон. М., 1987. 379 с.
12. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. 208 с.

НИЗКОФОНОВЫЙ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЙ ГАММА-СПЕКТРОМЕТР НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНО-ГАЛЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ NaI(Tl)

^{1,2}Пшукон А.М.*

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

²Баксанская нейтринная обсерватория ИЯИ РАН

*pshukov1959@mail.ru

В статье описаны разработка и создание сцинтилляционного гамма-спектрометра на основе монокристалла NaI(Tl), диаметром и высотой 200×200 мм, с предельно низким собственным радиоактивным фоном, включая изготовление партии таких спектрометров. В работе исследованы их спектрометрические и фоновые характеристики, в том числе и в низкофоновых условиях подземной лаборатории Баксанской нейтринной обсерватории, расположенной в КБР.

Все составляющие части гамма-спектрометров отбирались с точки зрения содержания радиоактивных примесей, для чего использовался низкофоновый полупроводниковый детектор.

Ключевые слова: гамма-спектрометр, собственный радиоактивный фон, сцинтиллятор, энергетическое разрешение, монокристалл NaI(Tl), детектор нейтрино.

LOW-BACKGROUND SCINTILLATION GAMMA-RAY SPECTROMETER BASED ON ALKALINE HALIDE CRYSTALS NaI(Tl)

Pshukov A.M.^{1,2}

¹Kabardino-Balkarian State University

²Baksan Neutrino Observatory of the INR RAS

The article describes the development and creation of a scintillation gamma-ray spectrometer based on a single crystal NaI(Tl), with a diameter and height of 200×200 mm, with an extremely low intrinsic radioactive background, including the manufacture of a batch of such spectrometers. In this work, their spectrometric and background characteristics are studied, including in low-background conditions of the underground laboratory of the Baksan Neutrino Observatory located in the CBD.

All components of gamma-ray spectrometers were selected from the point of view of the content of radioactive impurities, for which a low-background semiconductor detector was used.

Key words: gamma-ray spectrometer, own radioactive background, scintillator, energy resolution, single crystal NaI(Tl), neutrino detector.

Одной из приоритетных задач современных направлений развития нейтринной физики, в частности, и в экспериментах по поиску безнейтринного двойного бета-распада, является создание новых жидких сцинтилляторов большой массы, загруженных металлами (In, Nd, Gd, Yb и др.) [1–6]. Наряду с этими детекторами представляют большой интерес и новые гибридные сцинтилляторы [7, 8], которые сочетают в себе преимущества как неорганических кристаллов, так и органических жидкостей, и могут одновременно обеспечивать большой световыход, высокую элементную нагрузку, хорошие возможности идентификации частиц, а также ультранизкое содержание радиоактивных примесей. Последнее требование является наиважнейшим при регистрации ультранизких количеств событий с участием нейтрино [9–12].

Среди твердотельных сцинтилляторов наиболее низким собственным фоном, с высокой эффективностью регистрации и лучшим энергетическим разрешением обладают детекторы на основе монокристаллов NaI(Tl).

В отличие от монокристаллов йодида цезия и германата висмута монокристаллы NaI(Tl) не имеют в своем составе таких радионуклидов как ¹³⁴Cs, ¹³⁵Cs и ¹³⁷Cs или ²⁰⁷Pb, поскольку в монокристаллах NaI (Tl) проводится целенаправленная очистка от естественных радионуклидов уранорадиевого и ториевого рядов, а также калия и рубидия.

1. Детекторы NaI(Tl). Конструкция. Изготовление

Детекторы NaI(Tl) были изготовлены из отобранных материалов с низким содержанием естественных радионуклидов. Корпус детектора и светозащитный кожух ФЭУ-171-1 выполнены из титанового сплава, выходное окно детектора из кварцевого стекла диаметром 160 и толщиной 15 мм, оптический отражатель монокристалла из фторопласта комкующегося, амортизатор колба ФЭУ из пенопласта, панель делителя ФЭУ из органического стекла, корпус преусилителя из электролитической меди. Планшайба фотокатода ФЭУ-171-1 выполнена из без калийного стекла с низким содержанием урана и тория.

Перед сборкой все компоненты детектора отбирались с точки зрения содержания радиоактивных примесей, для чего использовался низкофоновый германиевый полупроводниковый детектор (ППД) объемом 200 см³, который был установлен в подземной низкофоновой лаборатории Баксанской нейтринной обсерватории Института ядерных исследований РАН.

Лаборатория, созданная под горой «Андырчи» (главный кавказский хребет, Баксанское ущелье) защищена горной породой, толщиной 1900 метров, что соответствует 4500 метров водного эквивалента, где величина глобальной интенсивности мюонов составляет: $(3,03 \pm 0,10) \cdot 10^{-9} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$, что практически в миллион раз меньше чем на поверхности земли и практически не влияет на результаты наших низкофоновых измерений. Данный германиевый полупроводниковый детектор позволяет зарегистрировать концентрацию урана и тория на уровне 10^{-10} - 10^{-11} грамм урана на грамм вещества.

Для наглядности на рис. 1 приводится энергетический спектр фона образцов кристаллов NaI(Tl), измеренного на ППД. Образцы кристаллов NaI(Tl) малых размеров находились внутри пассивной защиты и окружали ППД.

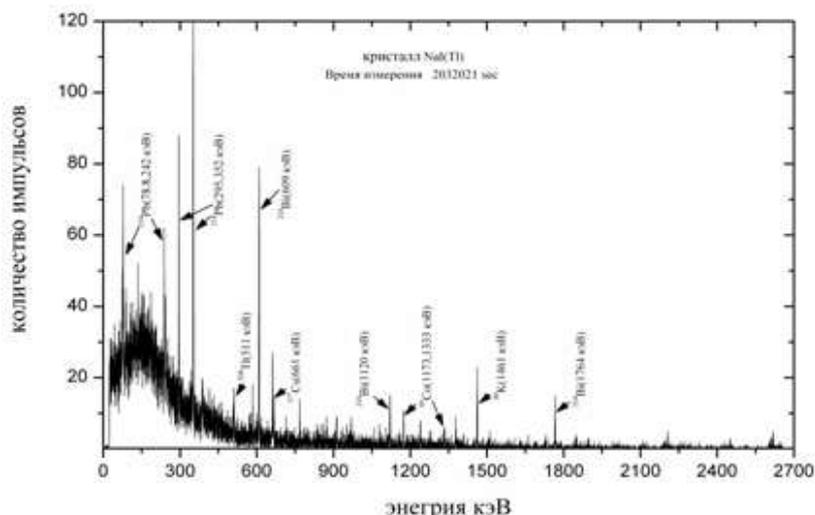


Рис. 1. Спектр фона кристалла NaI(Tl) измерения на ППД

Видимые на спектре небольшие пики от гамма-квантов в основном связаны с распадами ядер ²¹⁴Pb и ²¹⁴Bi, являющимися дочерними продуктами распада радона ²²²Rn с периодом полураспада 3,8 дня, который содержится в том числе и в воздухе, окружающем детектор.

Ниже в табл. 1 приведены результаты измерения скорости счета ППД для отдельных энергетических пиков, соответствующих гамма-линиям распадов ядер ураноториевого ряда, в том числе ⁴⁰K и ¹³⁷Cs для образцов NaI(Tl).

Таблица 1

Результаты измерения фона кристалла NaI(Tl) на ППД за время 23,5 суток

Нуклид	Энергия (пик) кэВ	Количество фоновых событий ППД имп./сут.	Количество событий ППД под пиком с NaI(Tl) имп./сут.	Ошибка 1 σ имп./сут.
²²⁶ Ra	185,0	3,1	4,1	2,1
²¹⁴ Pb	295,3	24,6	17,4	0,4
²¹⁴ Pb	352	37,9	26,5	0,3
²⁰⁸ Tl	511	11,4	4,8	1,0
²¹⁴ Bi	609	30,5	20,6	0,3

^{137}Cs	661	3	5,2	0,8
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	766	2	3	1,6
$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1001	0,5	0,7	1,7
^{60}Co	1332	2,8	2	1,1
^{214}Bi	1764	11,5	4	0,5
^{40}K	1461	21,3	6,8	0,4
^{207}Bi	1770	0	0	3,4
^{214}Bi	2206	3	1,3	0,9
^{208}Tl	2614	7	0,3	9,2

Из таблицы видно, что практически скорость счета во всех энергетических пиках, соответствующих гамма-линиям распадов ураноториевого ряда и ^{40}K сравнимы или меньше, чем при счете фона ППД.

Это говорит о том, что материал NaI(Tl) радиоактивно чище, чем бескислородная медь пассивной защиты.

Приведенные результаты измерения показывают, что на пределе чувствительности германиевого ППД содержание урана и тория в образцах NaI(Tl) не более 10^{-10} - 10^{-11} г/г.

2. Измерения рабочих характеристик детектора NaI(Tl) на поверхности в пассивной защите

Детекторы, собранные из очищенных и отобранных низкорadioактивных материалов, были подвержены спектрометрическим и фоновым испытаниям.

Измерительный тракт сцинтилляционного канала гамма-спектрометра состоял из детектора NaI(Tl), ФЭУ-171-1 с делителем напряжения и предусилителем, блоков низковольтного и высоковольтного питания фирмы ORTEC (США), 1024-канального амплитудного анализатора импульсов фирмы NORLAND (США).

С целью калибровки измерительного тракта сцинтилляционного гамма-спектрометра были изготовлены источники гамма-излучения на основе соединений, содержащих естественные радионуклиды калий-40, лантан-38 и торий-238. Активность радионуклидов в источниках не превышала 10^3 - 10^4 Бк.

Для энергетической калибровки при измерении малых активностей использовались следующие гамма-линии: 788 и 1436 кэВ (лантан-138), 1461 кэВ (калий-40) и 583 и 2614 кэВ (торий-232).

Монокристалл NaI(Tl), диаметром и высотой 200×200 мм, имеет колодец по оси симметрий со стороны, противоположной выходному окну детектора диаметром 15 мм и глубиной 100 мм. Такая конструкция позволяет устанавливать внутри кристалла миниатюрный пропорциональный счетчик и проводить с высокой эффективностью 90–95 % измерения ультранизких активностей (например, распады ^{71}Ge , ^{37}Ar , ^{222}Rn и других). Схема детектора NaI(Tl) показана на рис. 2.

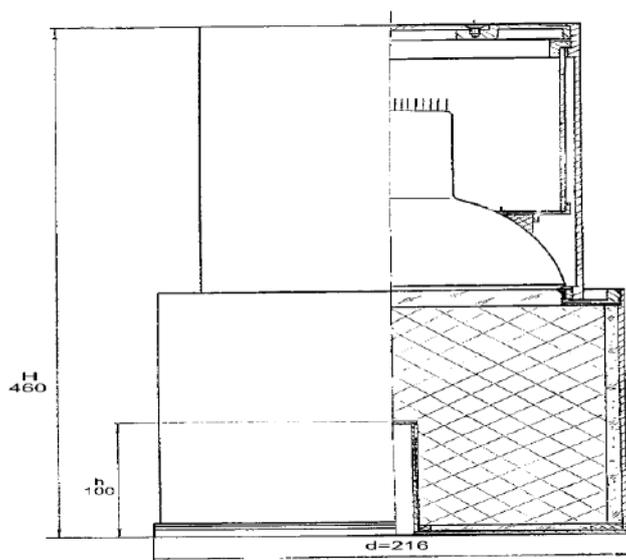


Рис. 2. Схема детектора NaI(Tl)

Толщина стенок корпуса детектора составляет 1 мм, стенок колодца 0,3 мм. Детектор NaI(Tl) может регистрировать гамма-кванты от 20 до 3000 кэВ.

Компоновка блока детектирования проводилась с использованием значения энергетического разрешения R_g детектора определяемое по стандартной методике, и для ФЭУ учитывалась величина световой чувствительности фотона γ_0 .

В конечном итоге R_n заметно зависит от однородности спектрометрических параметров ФЭУ и среди инертных пар детектор ФЭУ с высокой и с низкой величиной γ_0 , предпочтение отдавалось тем ФЭУ, у которых величины γ_0 лежали в пределах 150–250 мкА/лм. При этом величины значения энергетического разрешения ФЭУ лежали в пределах от 7,8 до 8,8 %.

Отбор ФЭУ осуществлялся с использованием монокристалла NaI(Tl) с известными характеристиками. Энергетическое разрешение 8,4 % с детектором на основе монокристалла NaI(Tl) диаметром 150 мм и высотой 100 мм, СПО, с собственным разрешением 7,2 % и световым выходом 3,4 УЕСВ. Энергетический эквивалент собственных шумов 1,8 кэВ. Собственный радиоактивный фон фотоумножителя имп./с (в диапазоне от 100 кэВ до 3 МэВ). Габаритные размеры: диаметр 170 мм, рабочий диаметр фотокатода 150 мм, посадочная длина 160 мм, масса 750 г.

После подбора пар ФЭУ- детектора проводили измерения. Калибровка детектора источником ^{137}Cs проводилась в разной геометрии ФЭУ-детектора. Поворот ФЭУ проводился на 360° с замерами энергетического разрешения через каждые 90° . В табл. 2 приведены величины R_n для некоторых пар ФЭУ-детектора.

Таблица 2

Величины R_n для некоторых пар ФЭУ-детектора

Паспортные значения параметров			R_n , % в зависимости от угла поворота фотокатода ФЭУ на выходном окне детектора			
Детектор R_g , %	ФЭУ		0°	90°	180°	270°
	γ_0 , мкА/лм	R_ϕ , %				
10,7	150	8,0	12,4	12,5	12,2	12,0
10,6	250	8,4	11,8	11,3	10,5	11,5
10,6	200	8,4	10,9	10,8	10,6	10,2
10,7	180	8,6	9,2	9,7	9,6	9,8
10,7	190	8,6	11,2	11,4	11,4	11,1
10,2	250	8,4	10,2	9,6	10,3	10,7

В связи с тем, что большая часть гамма-квантов поглощается в той половине, которая ближе к источнику, такой способ калибровки характеризует неоднородность светосбора детектора. Результаты с малым исключением хорошо согласуются (в рамках статистики), что говорит о хорошей однородности светосбора.

Калибровка детектора производилась различными источниками: точечные источники ^{60}Co , ^{137}Cs и распределенным источником гамма-квантов 1460 кэВ ^{40}K . Активность радионуклидов в источниках не превышала 10^5 Бк.

Измерение энергетического разрешения R_k детектора NaI(Tl) при помощи распределенного источника гамма-излучения калия-40, помещенного в колодец, показывает, что его величина удовлетворительно совпадает с расчетной. В расчете использовалась величина R_n , измеренная на гамма-линии 662 кэВ и зависимость R_n от энергии по закону $1/\text{SQRT}(E)$. В табл. 3 приведены расчетные и экспериментальные значения R_p и R_s для некоторых пар ФЭУ-детектора.

Расчетные и экспериментальные значения R_p и R_s для некоторых пар ФЭУ-детектора

Энергетическое разрешение по гамма-линии 662 кэВ, %	Энергетическое разрешение по гамма-линии калия-40 с энергией $E = 1460$ кэВ		Отношение пик долина по ^{60}Co
R_n	R_p , %	R_s , %	П/Д
10,5	7,0	6,5	2,3
10,2	6,8	5,7	2,5
11,4	7,6	7,2	1,9
10,2	6,8	6,1	2,5
12,2	8,1	7,6	1,6
10,9	7,3	6,8	2,4
10,4	6,9	7,3	2,3
10,6	6,7	7,4	2,3
10,3	6,8	7,9	2,4
10,7	7,9	8,2	2,2

С помощью источника ^{60}Co измерено отношение между пиком и долиной $^R\text{C}_0$ для нуклида кобальта-60 по формуле

$$^R\text{C}_0 = N_{1.33}/N_{\min},$$

где $N_{1.33}$ – число импульсов, соответствующее энергии 1330 кэВ, N_{\min} – минимальное число импульсов, зарегистрированное между фотопиками, соответствующим энергиям 1330 и 1170 кэВ.

Такие измерения обычно проводились при помещении радионуклида кобальта-60 активностью 10^3 Бк у входа в колодец детектора. Измерения проводились на поверхности в пассивной защите из свинца толщиной 20 см в режиме вычитания фона амплитудного анализатора (см. табл. 3).

На рис. 3 приведено значение $^R\text{C}_0$ от энергетического разрешения R_n , измеренного по гамма-линии 662 кэВ цезия-137. С улучшением энергетического разрешения для гамма-квантов с энергией 662 кэВ увеличивается значение $^R\text{C}_0$.

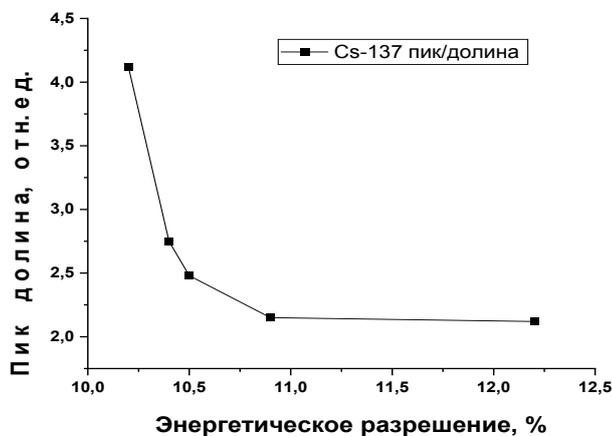


Рис. 3. Зависимость значения соотношения пик долина от энергетического разрешения

Величина $^R\text{C}_0$ служит для оценки разрешающей способности детектора с колодцем.

Вывод: спектрометрические характеристики разработанных гамма-детекторов являются удовлетворительными.

3. Низкофоновые характеристики сцинтилляционного спектрометра на основе детектора NaI(Tl)

Измерения фоновых характеристик детектора NaI(Tl) проводились в специальных условиях подземной низкофоновой лабораторий БНО ИЯИ РАН.

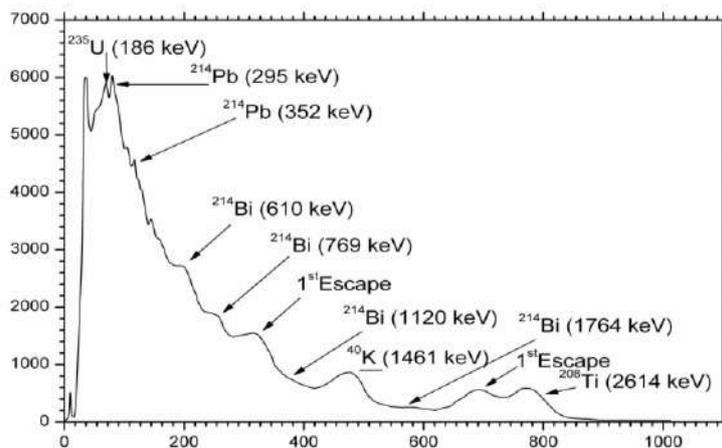


Рис. 4. Спектр фона гамма-спектрометра, полученный в течение двух месяцев измерения.

3.1. Мюоны

В целях подавления фона, связанного с мюонами спектрометр помещается глубоко под землей. Чем больше высота защитного слоя (горной породы) тем меньше поток мюонов. Глобальная интенсивность мюонов на уровне моря составляет $1,68 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения фона проводились на глубине 4580 г.г.·см⁻². Глобальный поток мюонов на этой глубине экранирования составляет примерно $2,7 \times 10^{-9} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$.

3.2. Нейтроны

Поток нейтронов в месте измерения фона составляет около $4 \cdot 10^{-6} \text{ (см}^2 \cdot \text{с)}$.

3.3. Радиоактивные изотопы воздуха

Воздух содержит радиоактивные изотопы, которые могут увеличить скорость счета общего фона, в случае если не принимать специальных мер по защите. Наиболее часто встречающимся в воздухе радиоактивным изотопом является ²²²Rn, продукт распада ²³⁸U, время полураспада составляет 3,8 суток. Внутренняя часть пассивной защиты, в котором находился детектор во время измерения фона, сконструирована таким образом, чтобы минимизировать количество окружающего воздуха. Активность ²²²Rn в воздухе помещения составляет примерно в среднем 1,8 пК/л воздуха и зависит от скорости вентиляции воздуха.

На рис. 5 представлены энергетические спектры фонов одного из детекторов. Верхняя кривая – это спектр фона детектора в течение первого часа измерения в пассивной защите, нижняя на 11^й-й час после закрытия защиты с продувкой азотом. По всей видимости продувка азотом внутренних полостей пассивной защиты полностью убирает радон, содержащийся в воздухе.

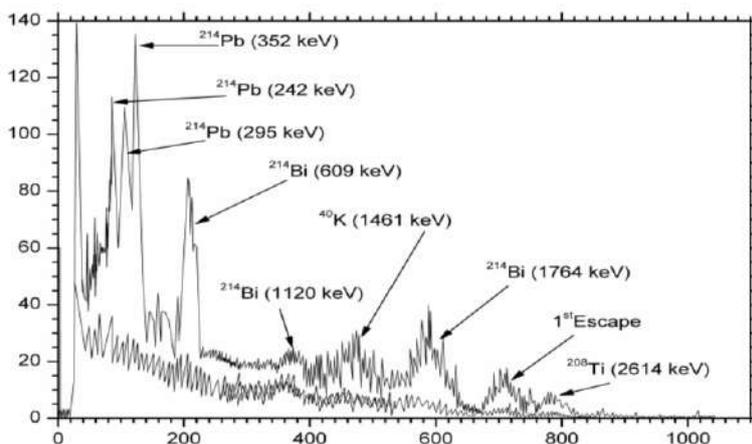


Рис. 5. Фон детектора

3.4. Внешнее гамма-излучение

Детекторы размещались в пассивной защите, состоящих из материалов с низким содержанием радиоактивных элементов естественного происхождения ураноториевых рядов. Наружная часть была собрана из свинцовых кирпичей с общей толщиной 20 см с содержанием ^{238}U и ^{232}Th на уровне 10^{-9} гр/гр. вещества. Внутренняя часть состояла из электролитической меди толщиной 15 см с содержанием ^{238}U и ^{232}Th на уровне 10^{-11} гр/гр.

Эффективность такой пассивной защиты проверялась на специально изготовленном низкофонном германиевом полупроводниковом детекторе. Результаты тестирования показали, что фон в такой защите (в области энергии от 17 до 2625 кэВ) подавляется в 800 раз. Только высокоэнергичные гамма-кванты имеют достаточно высокую проникающую способность для прохождения через защиту чтобы внести заметный вклад в скорость счета фона.

Для оценки вклада внешнего гамма-излучения можно использовать два основных типа гамма-квантов:

- а) гамма-кванты с энергией 1,46 МэВ от распада ^{40}K ;
- б) гамма-кванты с энергией 2,61 МэВ из ряда ^{232}Th (дочерний нуклид ^{212}Po).

При ожидаемом потоке гамма-квантов 5-7 квантов на $\text{см}^2\cdot\text{с}$ энергией 1,46 МэВ и 3-5 квантов на $\text{см}^2\cdot\text{с}$ с энергией 2,61 МэВ, от горной породы, в свинцовой защите толщиной 20 см поток гамма-квантов с энергией 1,46 МэВ. падает приблизительно в $1\cdot 10^5$ раза, а с энергией 2,61 МэВ падает приблизительно в $1\cdot 10^4$ раза.

3.5. Гамма-кванты от свинцовой защиты

В применявшемся свинце верхний предел содержания примесей составили: уран $^{238}\text{U} < 3\cdot 10^{-9}$ г/г., $^{232}\text{Th} < 1,2\cdot 10^{-8}$ г/г. $^{40}\text{K} < 2\cdot 10^{-9}$ г/г.

3.6. Гамма-кванты от медной защиты

В применявшейся меди марки МОП (бескислородная медь) содержание радиоактивных примесей в 14-16 раза ниже, чем в свинце.

Заключение

Используя подземную экспериментальную установку в БНО ИЯИ РАН, удалось получить детекторы гамма излучения NaI(Tl) с хорошими спектрометрическими и фоновыми характеристиками. В особенности эффективно регистрируются гамма-кванты в диапазоне энергий от 10 до 3000 кэВ в условиях малой активности источника. Эффективность регистраций гамма-квантов с энергией 511 КэВ (например, от распадов позитронов) близка к 80-90 %. Хорошая геометрия измерения достигается за счет размещения образца (источника) внутрь колодца детектора.

Измерения собственного фона этих детекторов показало, что содержание в них радиоактивных примесей урана и тория сравнимы с их содержанием в меди пассивной защиты. Все усилия по подбору материалов с низким содержанием радиоактивных примесей привели к тому, что удалось получить кристалл с низким собственным фоном, порядка 0,2 события в секунду в диапазоне от 30-3000 кэВ, что вполне соответствует лучшим в мире детекторам.

Низкофонные сцинтилляционные детекторы на основе щелочно-галлоидных кристаллов NaI(Tl) представляют большой интерес в качестве активной защиты миниатюрных пропорциональных счетчиков от фона окружающей среды, часто применяемых в экспериментах по регистрации ультрамалых активностей, например, распадов ^{71}Ge , ^{37}Ar и других. Возможными областями применения разработанных детекторов являются спектрометрия ультранизкого радиоактивного излучения и поиск редких событий, например, безнейтринный двойной бета-распад, WIMP-ы и т. д.

Библиография

1. Wurm M., Beacom J.F., Bezrukov L.B., Dasgupta B., Horiuchi S., Ciemniak C., VonFeilitzsch F., Göger-Neff M., Hellgartner D., Lewke T., Meindl Q., Möllenberg R., Oberauer L., Potzel W., Thorne F., Tippmann M., Winter J., Bick D., Hagner C., Lorenz S. Large-volume detector at the Baksan Neutrino Observatory for studies of natural neutrino fluxes for purposes of geo- and astrophysics // *Astropart. Phys.* 2012. V. 35. P. 685-697.

2. Барабанов И.Р., Новикова Г.Я., Синев В.В., Янович Е.А. Прототип большого сцинтилляционного детектора геонейтрино на БНО. // Препринт ИЯИ РАН. М., 2009. 14 с.

3. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина // Препринт ИЯИ РАН. М., 2019. 24 с.
4. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers // The Scienta. Wiley Interscience. 1992. N. 4. P. 318.
5. Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Вересникова А.В. Прототип большого сцинтилляционного детектора геонейтрино на БНО // Препринт ИЯИ РАН. М., 2016. 27 с.
6. Вересникова А.В., Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Гуренцов В.И., Синев В. В. Детектор большого объема // Физика элементарных частиц и атомного ядра. 2018. № 4. С. 49.
7. Winslow L. Simpson R. Characterizing Quantum-Dot-Doped Liquid Scintillator for Applications to Neutrino Detectors. // Preprint. 2012. N. 7. P. 13.
8. Sun J., Yang J., Lee J.I., Cho J.H., Kang M.S. Lead-free perovskite nanocrystals for light-emitting devices // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2018. N. 9. P 1573–1583.
9. Gavrin V.N., Pshukov A.M., Zatsepin G.T. Neutrino astrophysical potentialities of a large-mass modular detector based on large Activatid inorganic single crystals // Solar Physics. 1990. V. 128. P. 67–77.
10. Гаврин В.Н., Зацепин Г.Т., Пшуков А.М. О возможности сборного детектора большой массы на основе крупногабаритных активированных неорганических монокристаллов в нейтринной астрофизике // Препринт ИЯИ АН СССР. М., 1989. 15 с.
11. Пшуков А.М. Сцинтилляционные свойства активированных монокристаллов LiF // Препринт ИЯИ-РАН. М., 2004. 11 с.
12. Пшуков А.М. Сцинтилляторы на основе LiF, активированного окислами поливалентных металлов // Препринт ИЯИ РАН. М., 2011. 8 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА ПЛЕНОК СИЛИЦИДОВ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ НА АТОМНОЕ ОТНОШЕНИЕ Si/МЕТАЛЛ

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

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

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства

*natasha07_2002@mail.ru

С увеличением степени интеграции и уменьшением размеров элементов СБИС проблемы создания контактов и межсоединений к сверхтонким структурам, невозможно решить с помощью только металлических пленок возрастают требования по обеспечению термической стабильности материалов, используемых в качестве контактов и межсоединений. Перспективными материалами для использования в системах металлизации являются силициды тугоплавких металлов. В работе для оценки термической стабильности силицидов исследовано изменение атомного отношения Si/металл в пленках силицидов тугоплавких металлов W, Mo и Ta, подвергнутых отжигу в инертном газе и термическому окислению. Показано, что в результате тепловой обработки, толщина пленок, обогащенных кремнием уменьшается, а пленок обогащенных металлом – увеличивается. Термообработка пленок TaSix, WSiy и MoSiz на кремниевых подложках, приводит к равновесным значениям параметров: $x = y = 2,2$, $z = 2,1$, сохраняющимся вне зависимости от характера среды осаждения.

Ключевые слова: пленка, силицид тугоплавких металлов, граница раздела, легирование, подложка, окисление, термообработка, диффузия.

RESEARCH OF THE EFFECT OF ANNEALING TEMPERATURE OF REFRACTORY METAL SILICIDE FILMS ON THE ATOMIC RATIO Si/METAL

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

¹Kabardino-Balkarian State University

²Dagestan State University of National Economy

With an increase in the degree of integration and a decrease in the size of VLSI elements, the problems of creating contacts and interconnects to ultrafine structures cannot be solved using only metal films – the requirements for ensuring the thermal stability of materials used as contacts and interconnects increase. Refractory metal silicides are promising materials for use in metallization systems. In order to evaluate the thermal stability of silicides, we studied the change in the Si/metal atomic ratio in films of silicides of refractory metals W, Mo, and Ta subjected to annealing in an inert gas and thermal oxidation. It is shown that, as a result of heat treatment, the thickness of silicon-enriched films decreases, while that of metal-enriched films increases. Heat treatment of TaSix, WSiy, and MoSiz films on silicon substrates leads to equilibrium values of the parameters: $x = y = 2,2$, $z = 2,1$, which remain irrespective of the nature of the annealing environment.

Keywords: film, refractory metal silicide, interface, doping, substrate, oxidation, heat treatment, diffusion.

Введение

Силициды металлов получают большее распространение в качестве материалов контактов и межсоединений сверхбольших интегральных схем (СБИС) [1–7]. Уменьшение размеров элементов БИС, обусловленное постоянным совершенствованием технологии, привело к ужесточению требований к материалам, применяемым при изготовлении БИС [8, 9]. В работе для оценки термической стабильности силицидов исследовано изменение атомного отношения Si/металл в пленках силицидов тугоплавких металлов W, Mo и Ta, подвергнутых отжигу в инертном газе и термическому окислению.

Результаты и обсуждение

Пленки силицидов осаждались в установке магнетронного распыления с двумя катодами – из тугоплавкого металла и кремния Si, легированного сурьмой Sb. Регулировка мощности позволяла получать пленки с различными отношениями Si/металл на подложках (100) Si или SiO₂. Пленки TaSi_x и WSi_x осаждались при скорости вращения подложки 5об./мин, а пленки MoSi_x – при скорости 15 об./мин.

Во всех случаях толщина пленок была равна 250 нм. В табл. 1 приведены состав пленок силицидов тугоплавких металлов.

Таблица 1

Состав плёнок силицидов тугоплавких металлов

WSi _{2,3}	TaSi _{1,8}	MoSi _{2,0}
WSi _{2,5}	TaSi _{2,2}	MoSi _{2,4}
WSi _{2,7}	TaSi _{2,6}	MoSi _{2,9}
WSi _{2,9}	TaSi _{3,0}	

Отжиг слоев производился в атмосфере Ar при температуре 920 и 1100 °С. Окисление проводилось во влажном водяном паре при 920 °С в течение 40 мин после предварительного отжига в атмосфере Ar при 700 °С [10].

Состав пленок силицидов контролировался методом обратного рассеяния ионов ⁴He⁺ с энергией 2,3 МэВ. Полученные спектры энергетических потерь преобразовывались в зависимости концентрации от глубины.

На *рис. 1* приведен спектр обратного рассеяния для осажденной пленки силицида Ta.

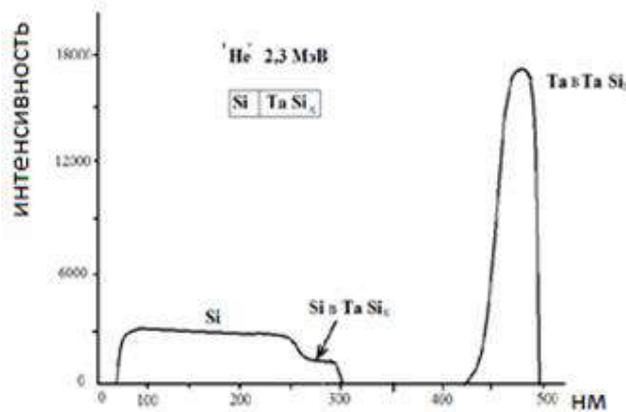


Рис. 1. Спектр обратного рассеяния для осажденной пленки силицида Ta

Пример трансформации этого спектра в зависимость концентрации от глубины приведен на *рис. 2* (подложка Si).

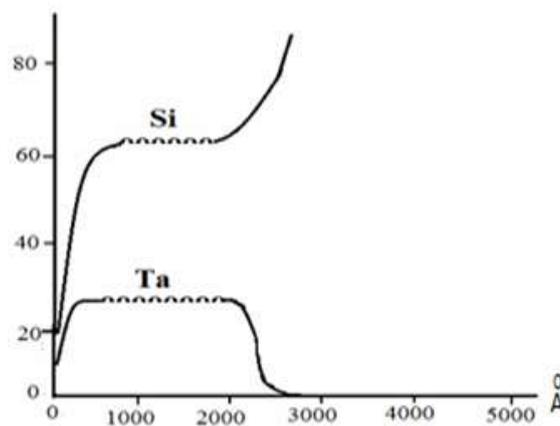


Рис. 2. Зависимость концентрации от глубины

Отношение Si/металл в данном случае составляет 2,6 при толщине пленки TaSi_x 240 нм. В результате отжига при температуре 920 °С в течение 30 мин отношение Si/металл изменяется до 2,2, а толщина слоя составляет 230 нм. Отжиг той же длительности при 1100 °С дает более сложную картину: плоский участок зависимости, характеризующий слой TaSi_{2,2} толщиной 90 нм вблизи поверхности пленки, сменяется протянувшимся на 200 нм хвостом, где концентрация металла медленно падает до нуля, а концентрация Si растет, достигая значения концентрации в объемном материале. Появление хвоста может быть связано с тем, что при температуре ≥ 1100 °С становится все более благоприятным эпитаксиальное осаждение атомов Si на поверхность монокристаллического Si. Другая причина может заключаться в шероховатости границы раздела силицид/Si при высоких температурах.

Отжиг при 920 °С в течение 240 мин той же пленки TaSi_x не вызывает изменения профиля обратного рассеяния по глубине, полученного в результате получасового отжига при той же температуре. Стехиометрия и толщина этого слоя силицида не изменяются и после окисления в водяном паре при 920 °С в течение 40 мин.

Сравнение результатов отжига при 1100 °С в течение 30 и 120 мин показывает, что последний дает обогащенный Si силицид вблизи поверхности (Si/Ta-2,3) при несколько более длинном хвосте.

При окислении обогащенной Ta пленки TaSi_{1,8} толщиной 260 нм наблюдается сегрегация избыточного металла на поверхности и образование лежащего ниже слоя TaSi_{2,2} толщиной 270 нм. Отжиг той же пленки не вызывает сегрегации Ta, однако приводит к образованию слоя TaSi_{2,2} толщиной 290 нм.

Аналогичные эксперименты проводились и с пленками силицидов Mo и W, которые имеют различные атомные отношения Si/металл сразу после осаждения. Результаты для пленок силицидов трех видов суммированы на *рис. 3–5*, где изображены зависимости атомных отношений Si/металл Ta, W и Mo, соответственно, от различных видов обработки.

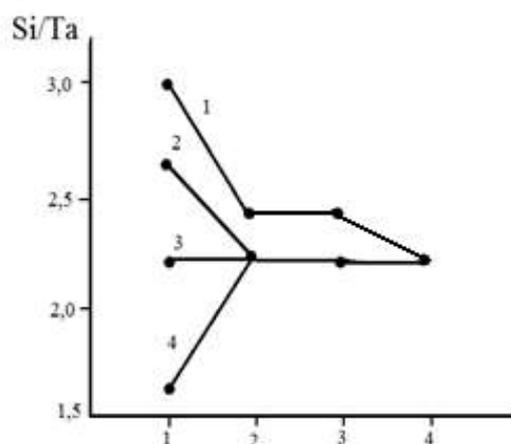


Рис. 3. Зависимости атомных отношений Si/металл Ta от различных видов обработки

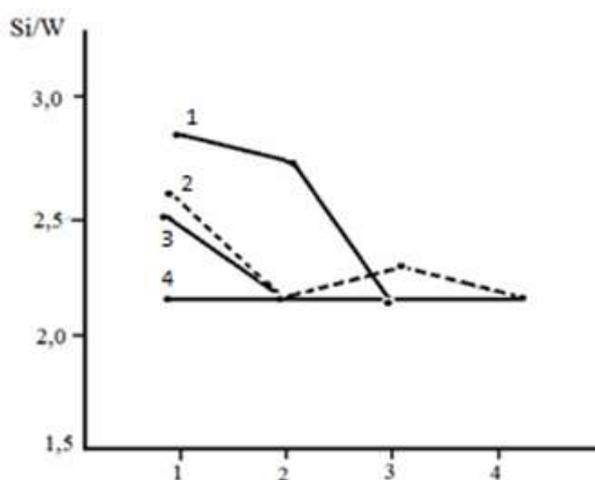


Рис. 4. Зависимости атомных отношений Si/металл W от различных видов обработки

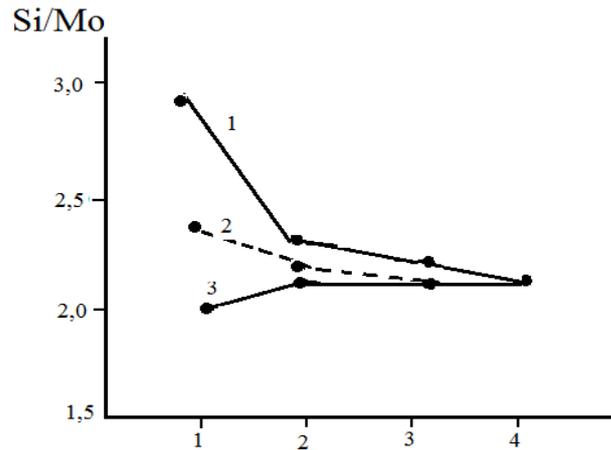


Рис. 5. Зависимости атомных соотношений Si/металл Mo, от различных видов обработки

Здесь: 1 – сразу после осаждения (по данным обратного рассеяния), 2 – отжиг в Ar при 920 °C в течение 30 мин, 3 – окисление во влажном паре при 920 °C в течение 40 мин, 4 – отжиг в Ar при 1100 °C в течение 30 мин.

Как видно из рис. 3 и 4, в пленках силицидов Ta и W на Si отношение Si/металл после тепловой обработки стремится к ~2,2, в то время как стехиометрия пленок MoSi_z стремится к ~2,1 (рис. 5). Эти результаты в определенных пределах не зависят от стехиометрии пленок силицидов сразу после осаждения.

Те же виды термообработки не вызывают заметных изменений стехиометрии пленок силицидов, осажденных на подложки SiO₂. Это свидетельствует о том, что силициды не могут обмениваться атомами Si с подложкой SiO₂ с той же легкостью, которая наблюдается для подложек Si.

Выводы

Показано, что термообработка полученных одновременным осаждением компонентов пленок TaSi_x, WSi_y и MoSi_z (x, y, z в пределах 1,8–3,0) на подложках Si приводит к равновесным значениям параметров: $x = 2,2$, $y = 2,2$, $z = 2,1$. Эти изменения стехиометрии сохраняются вне зависимости от того, является ли среда инертной или окисляющей. Обогащенные Si дисилициды, имеющие сразу после осаждения отношения Si/металл больше указанных выше равновесных значений, будут при термообработке отдавать атомы Si подложке. То есть, обогащенные Si пленки будут уменьшать свою толщину, а обогащенные металлом увеличивать ее в результате тепловой обработки.

При термообработке пленок силицидов на SiO₂ не выявлено изменений стехиометрии. Вероятно, силициды не могут терять или приобретать атомы Si в подложке SiO₂ с той легкостью, которая наблюдается для подложки Si.

Высокотемпературный (≥ 1100 °C) отжиг силицидов на Si приводит к заметному расширению границы раздела силицид/Si, которое скорее всего связано с ее неровностью при высоких температурах. Этот эффект устанавливает верхний предел термообработки силицидов. Основной пик соответствовал энергии 1,513 эВ. Изучение однородности слоев по толщине и составу показало, что изменение состава было менее 1 %.

Библиография

1. Einspruch N.G., Cohen S.S., Gildenblat G.S. VLSI Electronics: Microstructure Science: VLSI Metallization. Academic Press, 1987. 454 p.
2. Erler F., Romanus H., Lindner J., Spiess L. High Temperature Stable WSi₂-Contacts on p-6H-Silicon Carbide // MRS Proceedings. 1999. V. 572. P. 111–116.
3. Королёв М.А., Крупкина Т.Ю., Ревелева М.А. Технология, конструкции и методы моделирования кремниевых интегральных микросхем. Ч. 1: Технологические процессы изготовления кремниевых интегральных схем и их моделирование / под общей ред. чл.-корр. РАН проф. Ю.А. Чаплыгина. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2007. 400 с.

4. Mustafaev G.A., Khasanov A.I., Cherkesova N.V., Mustafaev A.G. Technology for the formation of refractory metals for micro- and nanoelectronics products // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 3rd International Symposium on Engineering and Earth Sciences. 2020. P. 12048–012048.
5. Hoon J.-W., Chan K.-Y., Tou T.-Y. DC magnetron sputter – deposited tungsten silicide films for microelectronic applications // Microelectronics International. 2011. V. 28, N. 2. P. 30–33.
6. Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Влияние конструкции на характеристики субмикронных КНИ МОП-транзисторов // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 7. С. 8–13.
7. Koike J., Hosseini M., Ando D., Sutou Y. New contact metallization scheme for finfet and beyond // 2018 IEEE 2nd Electron Devices Technology and Manufacturing Conference. 2018. P. 169–171.
8. Qu X.-P., Lu H., Peng T., Ru G.-P., Li B.Z. Effects of preannealing on the diffusion barrier properties for ultrathin W–Si–N thin film // Thin Solid Films. 2004. V. 67. P. 462–463.
9. Babbar H.L., Anagnostopoulos C.N., Fischer J.R. Al/SiO₂/WSi₂/Si double-level metallization for charge-coupled-device imagers // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. 1985. V. 3, N. 6. P. 1645–1649.
10. Патент РФ № 2539801. Способ изготовления тонкого слоя диоксида кремния / Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Мустафаев А.Г. Опубликовано 27.01.2015. Бюл. № 3.

ХИМИЯ

УДК 666.97: 691.322

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОМАГНИТНОЙ АКТИВАЦИИ РАСТВОРА СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРА С-3 НА ПРОЦЕССЫ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В МЕЛКОЗЕРНИСТОМ БЕТОНЕ

¹Акулова М.В.*, ¹Слизнева Т.Е., ²Соколова Ю.А., ²Соколова А.Г.

¹*Ивановский государственный политехнический университет*

²*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет*

*m_akulova@mail.ru

Изучено влияние механомагнитной активации (ММА) растворов суперпластификатора С-3, используемых для затворения цементного теста, на структуру и свойства цементных композитов. Методом динамического рассеяния света установлено появление наноразмерных частиц дисперсной фазы жидкости затворения. На основании данных термогравиметрического и рентгенофазового анализа найдены изменения структуры цементного камня, установлена роль ММА в структурообразующих процессах, определены основные компоненты структуры цементного камня.

Ключевые слова: цемент, механомагнитная активация, суперпластификатор, метод динамического рассеяния света, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ.

THE IMPACT OF MECHANOMAGNETIC ACTIVATION OF THE SUPERPLASTICIZER C-3 SOLUTION ON THE PROCESSES OF PHASE FORMATION IN FINE GRAIN CONCRETE

¹Akulova M.V., ¹Slizneva T.E., ²Sokolova Yu.A., ²Sokolova A.G.

¹*Ivanovo State Polytechnic University*

²*National Research Moscow State University of Civil Engineering*

The effect of mechanomagnetic activation (MMA) of superplasticizer C-3 solutions used for cement slurry mixing on the structure and properties of cement composite has been studied. The method of dynamic light scattering revealed the appearance of nanosized particles of the dispersed phase of the mixing fluid. On the basis of data of thermogravimetric and X-ray phase analysis the changes in the structure of cement paste have been found, the role of MMA in structure-forming processes has been established and the main cement paste structure components have been determined.

Keywords: cement, mechanomagnetic activation, superplasticizer, dynamic light scattering method, thermogravimetric analysis, X-ray phase analysis.

Одна из ведущих позиций на рынке строительных материалов принадлежит бетону на основе цемента, что порождает повышенные требования к эксплуатационным характеристикам бетонов и бетонных смесей [1], среди которых важное значение имеет сохранение подвижности смеси и прочностные показатели бетона. Наиболее часто изменение свойств бетонов осуществляется химическими модификаторами [2–4], в частности, пластификаторами бетонных смесей [3]. Однако наилучшие показатели (прочность, удобоукладываемость и т. д.) достигаются при некоторой критической дозировке модификатора, после превышения которой

эффект снижается [5]. Альтернативой может служить увеличение площади контактной поверхности твердых составляющих, а также количество активных реакционно-способных центров, способствующих повышенной степени гидратации активированного цемента, за счет более тонкого помола цемента [6, 7] или активации наполнителей [8]. Однако более дешевый способ управления свойствами бетонов – это жидкофазная активация, заключающаяся во внешнем энергетическом воздействии на воду затворения, содержащую функциональную добавку [9-10]. Часто для активации применяется воздействие на водные системы магнитным полем [11, 12], в том числе производится магнитная обработка растворов суперпластификаторов [13]. В [14] отмечено, что использование магнитной воды для приготовления и твердения бетона повышает его механические свойства и долговечность, а также потребление химических добавок значительно снижается в намагниченном водонасыщенном бетоне.

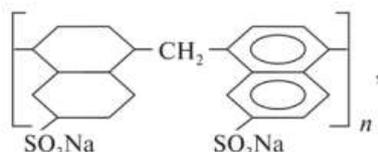
Вероятно, при интенсивном механическом воздействии на жидкую фазу в условиях кавитации происходит деструкция полимера, развиваются массообменные процессы, в результате которых образуются радикалы Н[•], радикалы органических молекул, и структура раствора меняется [15–19]. К еще более глубокой перестройке водородных связей и конформационным изменениям молекул дисперсной фазы приводит последующее омагничивание механоактивированной жидкости [20, 21].

Таким образом, после механомагнитной активации (ММА) надмолекулярная структура раствора должна измениться в сторону увеличения внутренней энергии. При затворении цементного теста активированным раствором зерна цемента более интенсивно взаимодействуют с активными центрами модификатора, с ионами ОН⁻, а также подвергаются спонтанным «атакам» квантов энергии, излучаемых при релаксации активированных структур воды.

Для повышения эффективности строительных работ большое значение имеет сохранение подвижности бетонной смеси.

Равномерное распределение волокон полимера в объеме матрицы может быть достигнуто путем предварительной активации жидкости затворения, содержащей добавку, в результате которой ожидается деструкция полимера. В повышении реакционной способности активируемой жидкости, содержащей полимер, не последнюю роль играют магнитное, гидродинамическое и ультразвуковое воздействие [9-14]. Наиболее эффективным можно считать воздействия, при которых имеет место кавитация, обеспечивающая повышение реакционной способности отдельных ансамблей частиц за счет точечного воздействия на них малой внешней энергией активации [22].

Добавка С-3 представляет собой смесь полиметиленаполинафталинсульфонатов натрия (ПНС), строение которых может быть представлено формулой [22]:



Квантово-химические расчеты показали, что при значениях степени поликонденсации $n=5...7$ энергетически выгодным является образование линейных фрагментов, в которых все функциональные группы доступны для взаимодействия с поверхностью цементных частиц. При $n \geq 11$ возрастает вероятность возникновения изогнутых систем, приводящих к образованию скрученной глобулярной структуры молекул. В результате пластифицирующая способность добавки и прочностные показатели бетона снижаются за счет встраивания и закрепления «больших» молекул пластификатора в «межслое» геля [22].

В данной работе изучали влияние ММА воды с органическими добавками на структуру и свойства мелкозернистого бетона. В качестве материалов использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 (ГОСТ 31108-2020), водопроводную воду (ГОСТ Р 51232-98). В качестве заполнителя использовали промытый природный песок и песок из отсевов дробления и их смеси из карьера «Хромцовский» Ивановской области (ГОСТ 8736-2014) с модулем крупности 1,5...2,8 мм. Для модифицирования бетона были выбраны следующие химические добавки: широко применяемый в строительстве суперпластификатор С-3 (ТУ 5870-006-58042865-05), действие которого сводится, в основном, к увеличению и сохранению подвижности бетонной смеси, а также проявляется в повышении прочности бетона и регулировании его структуры.

Для проведения активации использовали кавитационный аппарат роторного типа, на выходе которого располагался постоянный магнит с коэрцитивной силой 140 кА/м для стабилизации фракционного состава дисперсной фазы в обрабатываемой жидкости. Частота вращения ротора активатора составляла 3600 об/мин. Обрабатывали водный раствор суперпластификатора С-3, концентрацию которого меняли в пределах от 0,005 масс. % (0,178 г/л) до 1 масс. % (35,714 г/л), время активации составляло от 1 до 3 мин. После активации определяли показатели относительной интенсивности светорассеяния (I , %), относительного объема

частиц (V , %) и относительного числа частиц (N , %) дисперсной фазы на приборе Zetasizer Nano ZS (Англия). Активированную жидкость использовали для приготовления цементной пасты и бетонной смеси. Общий фазовый анализ проб цементного камня проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 с использованием $Cu_{k-\alpha}$ излучения (длина волны $l = 1,5417737 \text{ \AA}$). Запись дифракционной картины на диаграммную ленту производилась в диапазоне углов от 0 до 80° .

В табл. 1 приведены физико-механические свойства цементных композиций.

Таблица 1

Физико-механические характеристики цементных композиций

Количество добавки, % массы цемента	Прочность бетона, МПа		Подвижность, %	Сохранение подвижности, %	Сроки схватывания, мин.	
	при сжатии	при изгибе			начало	окончание
0,005+ММА	23	4,8	13,5	70	105	335
1 без MMA	23,5	4,9	14,3	90	115	325
контр.	19		7,8	50	65	430

Сопоставляя данные табл. 1, можно убедиться в значительном повышении функциональности добавок в случае применения механомагнитной активации. Так, повышение прочности бетона при сжатии на 21 % по сравнению с контрольным образцом без добавок было достигнуто при использовании для затворения водопроводной воды с 1 % С-3. Такое же повышение прочности при сжатии наблюдалось при использовании в составе бетона MMA раствора, содержащего С-3 в количестве всего лишь 0,005 % массы цемента.

Использование активированного раствора полиметилплинафталинсульфоната натрия в качестве пластифицирующей добавки позволило увеличить подвижность бетонной смеси и прочность бетона при значительном снижении количества вещества добавки в жидкости затворения.

В результате MMA степень дисперсности жидкости затворения претерпела некоторые изменения.

На *рис. 1* представлена графическая интерпретация экспериментальных данных, полученных усреднением результатов пяти параллельных замеров, которая свидетельствует, что в результате активации наблюдается протекание дезинтеграции дисперсной фазы с появлением фракций порядка 100 нм. Возможна деструкция полимера (снижение степени полимеризации).

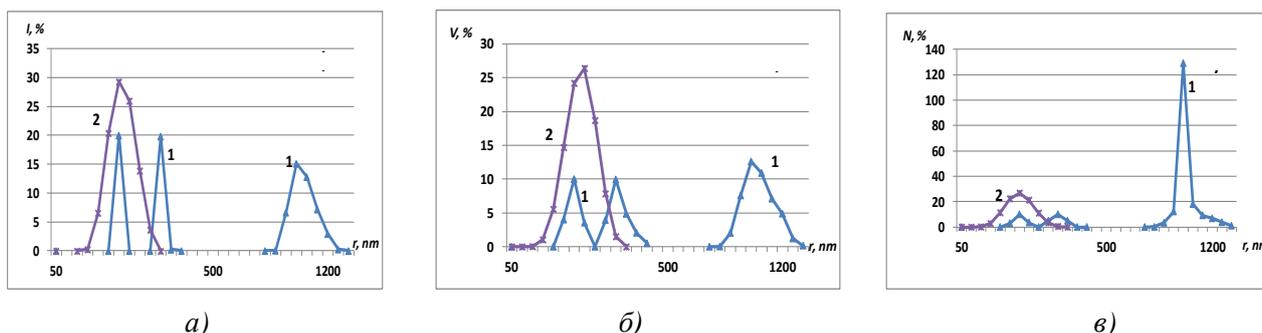


Рис. 1. Распределение по размеру частиц показателей относительной интенсивности светорассеяния (а), относительного объема частиц (б) и относительного числа частиц (в) в исходном (1) и подвергнутом механоактивации (2) растворах С-3

Очевидно, что применение механомагнитной активации растворов полиметилплинафталинсульфоната натрия привело к появлению наноразмерных фракций.

С целью изучения механизма действия MMA жидкости затворения на фазовый состав и структуру композита были применены дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) и рентгенофазовый анализ (РФА) проб цементного камня [23], приготовленного на активированных и не активированных растворах выбранных добавок, взятых в различных количествах. На *рис. 2* представлены кривые ДТГ, ДТА и ТГ, полученные при нагревании образцов цементного камня с добавкой С-3 и контрольного образца до температуры 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ на дериватографе Q-1000 фирмы MOM (Венгрия).

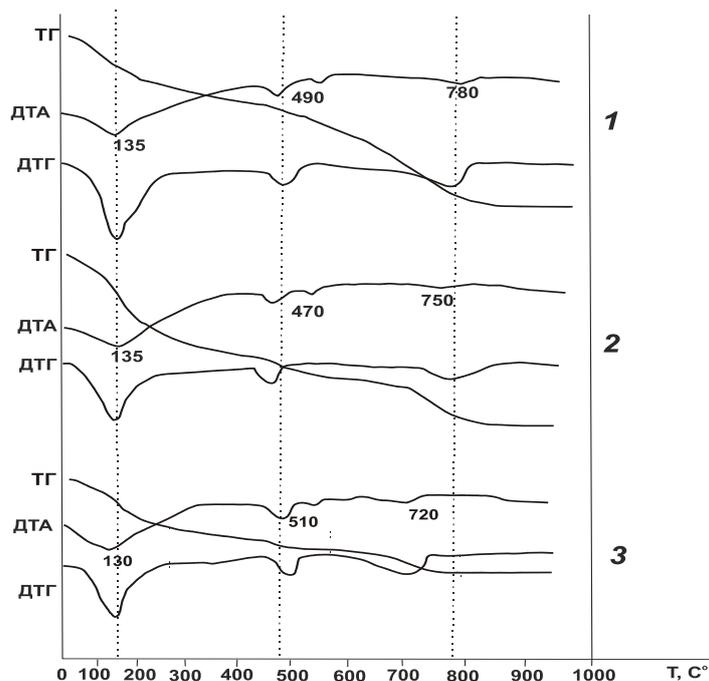


Рис. 2. Сопоставление кривых ДТА, ДТГ и ТГ при нагревании образцов цементного камня: 1 – на ММА водном растворе С-3 (0,005 % массы цемента); 2 – на не активированном водном растворе С-3 (1 % массы цемента); 3 – контрольного (на водопроводной воде)

Все кривые ДТА имели по три характерных эндотермических пика, сопровождающихся потерями массы. Максимум первого эндотермического эффекта относительно контрольного образца у всех составов смещен в сторону более высоких температур, что может быть вызвано большей плотностью образцов, содержащих добавку.

Форма пика второго эндотермического эффекта на кривой ДТГ всех образцов отличается, определяя различную кинетику дегидратации. Сравнительно небольшая глубина пика на линии ДТА у образца № 1 при неглубоком симметричном пике на кривой ДТГ указывает на небольшое количество хорошо закристаллизованного портландита. На кривой ДТГ образца № 2 (на не активированном растворе С-3) левый склон более пологий, следовательно, в цементном камне данного состава мог образоваться портландит, имеющий большой разброс по размеру кристаллов. Образец № 3 имеет наиболее глубокий и острый пик на кривой ДТА, что позволяет предположить аморфное состояние гидроксида кальция.

Кривая ДТГ образца № 3 имеет глубокую впадину в области третьего эндотермического эффекта, характеризующую разрушение $CaCO_3$ и $C-S-H$, однако область эффекта сильно смещена влево – от 620 до 760 °С, что указывает на некоторое изменение соотношения между $CaCO_3$ и $C-S-H$, либо на изменение состава фазы $C-S-H$.

В табл. 2 представлены соотношения потери массы образцами цементного камня в ходе дегидратации при высокотемпературном нагреве. Образец цементного камня №1 отличается наименьшей потерей массы. Несколько замедленная потеря влаги при температуре ниже 300 °С указывает на уменьшение размера пор в цементном камне, а также на перекристаллизацию или стабилизацию алюминатных фаз. Нагревание пробы № 3 свыше 600 °С вызывает менее существенные потери веса. Следовательно, в цементном камне образца № 3 кристаллизуется меньшее количество гидросиликатов кальция.

Таблица 2

Потеря массы образцами цементного камня при нагревании

Количество добавки, масс. %	Физически связанная вода	Химически связанная вода	Разложение $Ca(OH)_2$	Разложение $C-S-H$ и кальцита
0,005 + ММА	6	6	5,5	2,8
1 без ММА	6,5	6,7	6,4	2,2
контр.	8	4,2	6,5	2,1

В цементном камне на растворе С-3, активированном в течение 2 мин, образуется самое большое количество гидросиликатов кальция при наименьшем количестве портландита, что является свидетельством наиболее полной гидратации цемента и хорошего связывания кальция в цементной матрице. Увеличение количества добавки и отсутствие жидкофазной активации способствует замедлению связывания кальция в гидросиликаты, однако не ухудшает структуру порового пространства и не изменяет плотность цементного камня.

Сопоставление дифракционных отражений образцов № 1 (на активированном в течение 120 сек растворе С-3, 0,005 % массы цемента) и № 2 (на не активированном растворе С-3, 1 % массы цемента), представленных на *рис. 3*, позволило установить идентичность состава фаз в обоих образцах. Однако интенсивность рефлексов установленных фаз в некоторых случаях значительно различалась.

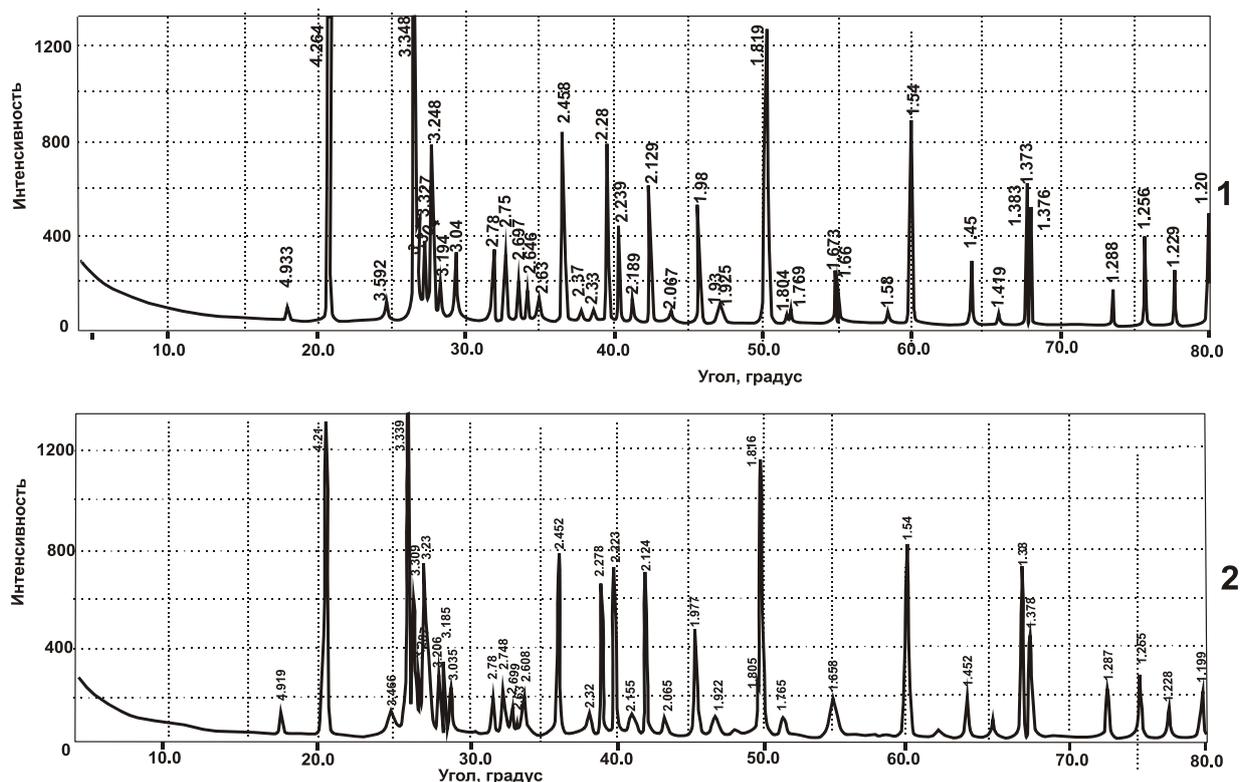


Рис. 3. Дифрактограммы образцов цементного камня:
 1 – на ММА растворе С-3 (0,005 % массы цемента);
 2 – на не активированном растворе С-3 (1 % массы цемента)

Отражения портландита $d_n = (4,933; 2,63; 1,93; 1,804 \text{ \AA})$ в пробе цементного камня на ММА-растворе суперпластификатора представлены в большем наборе, чем в пробе на не активированном растворе С-3 (1 % от массы цемента), в которой можно выделить только три пика $d_n = (4,91; 2,63; 1,805 \text{ \AA})$. При этом на дифрактограмме образца на активированном растворе рефлекс $4,933 \text{ \AA}$ имеет меньшую интенсивность, а рефлекс $2,63 \text{ \AA}$ большую, чем на дифрактограмме не активированного образца. Из этого следует, что в цементном камне в результате механомагнитной активации образуется большее количество кристаллов портландита, имеющих меньшие размеры, но общее количество портландита, согласно данным термогравиметрического анализа, оказывается меньше, чем в образце на не активированном растворе. Таким образом, можно утверждать, что механомагнитная активация способствует лучшей кристаллизации и равномерному распределению кристаллов по размерам при одновременном снижении размеров кристаллов.

Линии кальцита $d_n = (3,04; 2,283; 1,925 \text{ \AA})$ имеют несколько большую интенсивность на дифрактограмме образца № 1 на ММА-растворе С-3, что также указывает на более высокую степень закристаллизованности данного вещества.

Поскольку некоторые отражения, приписываемые гидросиликатам кальция, накладываются на линии кварца, кальцита или алита, то данную фазу идентифицировали по рефлексам $d_n = (3,59; 3,304; 3,248; 3,19; 2,784; 2,756; 2,697; 2,614; 2,37; 2,32; 2,189; 2,067; 1,804; 1,769; 1,45; 1,419; 1,229 \text{ \AA})$ в образце на ММА-

растворе и по рефлексам $d_n = (4,21; 3,309; 3,287; 3,236; 3,185; 2,781; 2,748; 2,699; 2,6079; 2,32; 2,185; 2,155; 2,065; 1,805; 1,765; 1,45; 1,228 \text{ \AA})$ в образце на не активированном растворе суперпластификатора. В отношении фазы *C-S-H* следует отметить, что интенсивность большинства ее линий в образце № 1 выше, чем в образце № 2. Таким образом, учитывая данные ДТГА, можно констатировать, что механомагнитная активация приводит к образованию в цементном камне большего количества как высокоосновных, так и низкоосновных гидросиликатов кальция.

Линия 1,66 у пробы № 1, относящуюся к моносульфогидроалюминату, имеет несколько большую интенсивность по сравнению с пробой № 2, что может указывать на некоторое повышение скорости гидратации.

Aft-фаза – этtringит – идентифицирована по пикам $d_n = (3,59; 3,193; 2,756; 2,697; 2,61; 2,189; 2,067 \text{ \AA})$. На дифрактограмме образца № 2 отсутствует пик 3,60, а интенсивности остальных пиков сопоставимы с интенсивностями соответствующих пиков дифрактограммы пробы № 1. Данный факт свидетельствует о подавлении роста игольчатых кристаллических образований и недостаточном армирующем действии этtringита в цементном камне образца № 2 за счет блокирующего действия добавки.

Следовательно, на основании проведенного качественного рентгенофазового анализа можно сделать вывод о повышении однородности структуры цементной матрицы за счет лучшего связывания кальция в гидросиликаты кальция в случае использования активированного раствора суперпластификатора для затворения цементного теста.

Таким образом, применение ММА позволяет изменить степень дисперсности твердого компонента добавки, повысить долю нанополимерных волокон, регулируя таким способом межфазное взаимодействие в цементной системе и обеспечивая усиление технологических эффектов добавки.

Библиография

1. Баженов Ю.М. Пути развития строительного материаловедения: новые бетоны // Технологии бетонов. 2012. № 3–4. С. 39–43.
2. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А. Влияние некоторых гиперпластификаторов на основные свойства цементных композиций // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 14–17.
3. Батраков В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы // Строительные материалы. 2006. № 10. С. 4–7.
4. Kitamura M., Kamitani M., Senna M. Rapid hardening of cement by addition of a mechanically activated $\text{Al}(\text{OH})_3\text{-Ca}(\text{OH})_2$ mixture // J. Amer. Ceram. Soc. 2000. V. 83, N 3. P. 923–927.
5. Бердов, Г.И. Влияние минеральных микронаполнителей на свойства строительных материалов / Г.И. Бердов, Л.В. Ильина, В.Н. Зырянова, Н.И. Никоненко, В.А. Сухаренко // Строительные материалы. 2012. № 9. С. 79–83.
6. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Дондуков В.Г. Цементы и добавки для производства высокопрочных бетонов // Строительные материалы. 2017. № 11. С. 4–10.
7. Dalas F., Pourchet S., Rinaldi D., Nonat A., Sabio S., Mosquet M. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early $\text{C}_3\text{A} - \text{CaSO}_4$ hydration // Cement and Concrete Research. 2015. N 69. P. 113–115
8. Траутвайн А.И., Ядыкина В.В., Гридчин А.М. Повышение реакционной способности наполнителей в результате помола // Строительные материалы. 2010. № 12. С. 82–85.
9. Королев Е.В., Иноземцев А.С. Эффективность физических воздействий для диспергирования наноразмерных модификаторов // Строительные материалы. 2012. № 4. С. 76–79.
10. Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е. Паходин В.А., Касаткина В.И. Определение технологических параметров механомагнитной активации водных систем с пластифицирующей добавкой // Строительные материалы. 2010. № 3. С. 49–51.
11. Redouane Mghaiouini Elaboration and Physico-Mechanical Characterization of an New Eco-Mortar Composite Based on Magnetized Water and Flay Ash // J. Ecol. Eng. 2020. V. 21, N 4. P. 245–254.

12. Malathy R., Narayanan K., Mayakrishnan P. Performance of prestressed concrete beams using magnetic water for concrete mixing // *Journal of Adhesion Science and Technology*. 2022. V. 36, N 6. Номер статьи 1936383.

13. Song H.W., Zhao S.Y. Effect of Admixtures Treated by Magnetic Field on Concrete // *Advanced Materials Research*. 2011. V. 287–290. P. 934–938.

14. Dharmaraj R., Arunvivek G.K., Karthick A., Mohanavel V., Perumal B., Rajkumar S. Investigation of Mechanical and Durability Properties of Concrete Mixed with Water Exposed to a Magnetic Field // *Advances in Civil Engineering*. 2021. V. 2021, Article ID 2821419. 14 p.

15. Gorlenko N.P., Sarkisov Yu.S., Subbotina N.V. Activation of Structure Formation Processes in Cement Systems by Magnetic Field // *Inorg. Mater. Appl. Res.* 2019. V. 10, N 1. P. 237–241.

16. Юдаев В.Ф. Гидромеханические процессы в роторных аппаратах с модуляцией проходного сечения потока обрабатываемой среды // *Теоретические основы химической технологии*. 1994. Т. 28, № 6. С. 581–590.

17. Промтов М.А. Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М.: Машиностроение-1, 2001. 260 с.

18. Dubrovskaya O.G., Kulagin V.A., Sapoghnikova E.S., Li F.-Ch., Li Q., Zhi- Zheng Y. Mathematical Modeling of Cavitation Processes in Conditioning Industrial Wastewater // *Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies*. 2015. V. 3, N 8. P. 369–376.

19. Wang Z., Ayarza J., Esser-Kahn A.P. Mechanically Initiated, Bulk Free Radical Polymerization // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2019. V. 58, N 35. P. 12023–12026.

20. Akulova M.V., Slizneva T.E., Razgovorov P.B., Sokolova A.G. Fine Grain Concrete on Mixing Water Activated in Cavitation Permanent Magnet-Type Apparatus // *Key Engineering Materials*. 2019. V. 816. P. 279–284.

21. Safronov V.N., Sokolova S.N. Untersuchung des Einflusses einer magnetischen Behandlung auf die Eigenschaften keramischer Materialien // *Keramische zeitschrift*. 2005. N 1. P. 10–13.

22. Юхневский, П.И. Влияние химической природы добавок на свойства бетонов. Минск: БНТУ, 2013. 310 с.

23. Ramachandran V.S., Paroli R.M., Beaudoin J.J., Delgado A.H. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. New York: Noyes Publications William Andrew Publishing. 2002. 692 p.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ПОВЕРХНОСТИ УРЕТАНОВЫХ КАУЧУКОВ

Баранова Н.В., Пашина Л.А.*

Казанский национальный исследовательский технологический университет

*lishadaewood@mail.ru

Получены данные о распределении центров адсорбции по кислотно-основному типу и их интенсивности на поверхностях уретановых каучуков индикаторным методом со спектрофотометрической регистрацией количества центров. Определены центры кислотно-основной природы, способные выступать в качестве активных центров адгезионного взаимодействия на поверхностях исследуемых полимеров. Установлено, что все исследуемые поверхности бифункциональны по своей природе и содержат как основные, так и кислотные центры, с преобладающей долей последних. Обнаружено влияние водной среды на активность некоторых из определенных центров Бренстеда: основной центр (C-O-C) и один из кислотных центров (NH). Полученные результаты служат основанием для понимания механизма формирования адгезионного взаимодействия на границах раздела фаз.

Ключевые слова: уретановые каучуки, индикаторный метод, кислотные и основные центры, распределение центров адсорбции, поверхность.

THE ACID-BASE PARAMETERS ON THE SURFACE OF URETHANE RUBBERS

Baranova N.V., Pashina L.A.

Kazan National Research Technological University

The distribution of adsorption sites with respect to the acid-base type and intensity on the surface of urethane rubbers was studied by the indicator method with spectrophotometric determination of the amount of sites. Acid-base sites capable to act as active sites of adhesion interaction on the polymer surfaces were determined. All the surfaces studied are bifunctional and contain both base and acid sites, with the acid sites prevailing. The aqueous medium influences the activity of some of the revealed sites of the Brønsted: base site (C-O-C) and one of the acid sites (NH). The results obtained can serve as a basis for understanding the mechanism of adhesion interaction on the interface.

Keywords: urethane rubbers, indicator method, acid-base sites, distribution of adsorption centers, surface, interface.

Благодаря ценному комплексу свойств полиуретаны широко применяют в различных отраслях промышленности, что обусловлено особенностями химического строения и возможностями варьирования структуры данных каучуков. Обеспечение физико-механических и технологических свойств разрабатываемых композиционных материалов невозможно без понимания и регулирования процессов, происходящих на границе раздела фаз. Поверхность полиуретанов является достаточно сложной системой и существенным образом определяет механизм многих поверхностных явлений и процессов, формирующих эксплуатационные свойства композиций на их основе.

Стоит отметить, что поверхность твердого вещества является многофакторным, неоднородным и сложным объектом для исследования. В тоже время универсальной характеристикой твердой поверхности являются кислотно-основные свойства, которые коррелируют практически со всеми фундаментальными параметрами, физико-химическими свойствами и эксплуатационными показателями полимерных материалов и отражают ее состав и структуру в объеме.

В связи с вышесказанным, актуальным является определение кислотно-основных параметров поверхности уретановых каучуков, и установление взаимосвязи с адгезионными взаимодействиями в композиционных материалах на их основе.

Объектами исследования являлись полиуретановые вальцуемые каучуки: СКУ-8А (ТУ 38.103209-77) и СКУ-8ТБ (ТУ 38.103468-80). Образцы находились в измельченном виде и были помещены в водную среду.

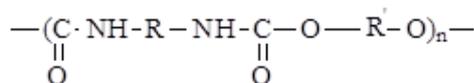


Рис. 1. Структурная формула элементарного звена полиуретанового каучука: СКУ-8ТБ (R – диэтилен, R' – пропилен); СКУ-8А (R, R' – диэтилен)

Локальную кислотность центров на поверхности исследуемых образцов определяли по адсорбции индикаторов с $\text{pK}_{\text{a,ind}} = -4,4 \div 12,8$ из водной среды. В рабочий ассортимент молекул-зондов (30 наименований) вошли индикаторы Гаммета и индикаторы, использованные Танабе К. и другими исследователями [1–3] для оценки локальной и средней кислотности поверхности твердых веществ разных классов. Методика анализа приведена в работе [3].

Кривые распределения центров адсорбции (РЦА) строили в координатах $q_{\text{и}}(\text{pKa}) = f(\text{pKa}_{\text{ind}})$. $q_{\text{и}}(\text{pKa})$ – количество адсорбированного индикатора, эквивалентное числу центров данной кислотной силы [3].

Методика проведения эксперимента предполагает наличие достаточно агрессивной водной среды, благодаря которой происходит своеобразная перегруппировка центров адсорбции и образование сопряженных кислотно-основных центров, так как молекулы воды способны к автопротолизу – передаче протона между молекулами одного и того же вещества. Вследствие вышеописанного такая среда определяется как жесткая водная среда с точки зрения концепции жестких и мягких кислот и оснований Пирсона (ЖМКО).

Следует отметить, что перегруппировки центров адсорбции избирательны, им подвержены не все активные центры на поверхности исследуемых веществ, что является закономерным, принимая во внимание механизм автопротолиза.

Согласно структурной формуле уретанового каучука марок СКУ-8ТБ и СКУ-8А (см. рис. 1) наиболее активными центрами при взаимодействии с водой будут эфирная группировка (С-О-С) – основной центр Льюиса, и по принципу ЖМКО являющаяся жестким основанием, и уретановая группа (N-H), являющаяся кислотным центром Бренстеда, превосходящая по силе центры (С-Н) [4].

Описанные выше теоретические предположения подтверждаются результатами ранее проведенных исследований каучуков СКУ-8А и СКУ-8ТБ методом НПВО ИК-спектроскопии [5]. Они свидетельствуют об особенностях структуры макромолекулы каучука: расположение карбонильного скелета основной цепи в объеме исследуемых образцов и развороте функциональных активных группировок N–H и C=O к поверхности.

Вышеуказанная особенность расположения карбонильного скелета основной цепи уретанов обуславливает выход на поверхность каучуков сильного кислотного центра Бренстеда (N-H), а также основного центра (-O), присутствие которого зарегистрировано на поверхности макромолекулы характеристическими частотами (C-O-C) 1136 см^{-1} , 1060 см^{-1} .

Сравнительный анализ спектров распределения центров адсорбции уретановых каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ, полученных индикаторным методом показал, что на спектре, образца СКУ-8ТБ наблюдаются 9 пиков, а на спектре образца СКУ-8А – 6 пиков, пять из которых незначительны по интенсивности (рис. 2).

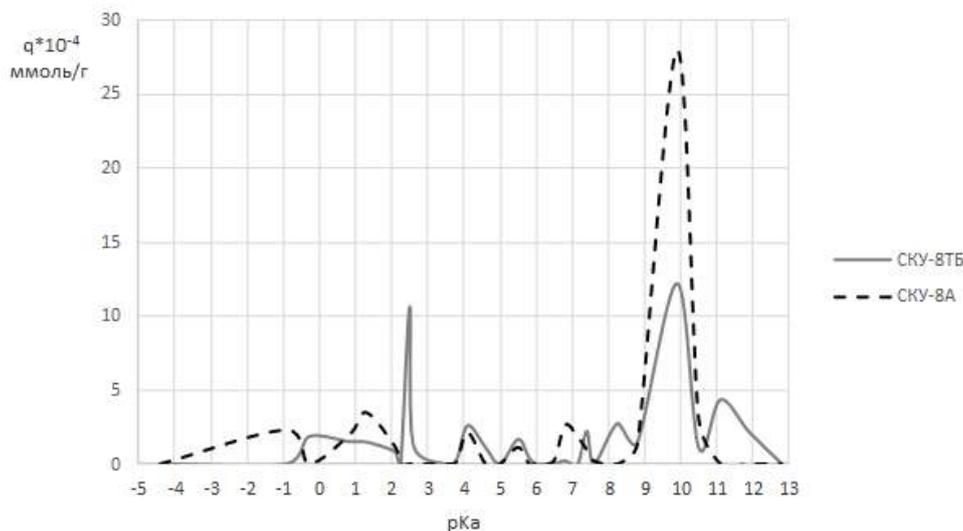


Рис. 2. Распределение центров адсорбции на поверхностях уретановых каучуков марки СКУ-8ТБ и СКУ-8А

На спектрах РЦА для СКУ-8А и СКУ-8ТБ в основном прослеживаются аналогичные полосы.

Наиболее интенсивный пик $pK_a = 9,9$ соответствует NH группировке уретанового каучука. Этот пик характеризует NH группировку уретанового каучука, которая в силу своей активности под воздействием водной среды преобразуется в сопряженное основание Бренстеда и, соответственно, регистрируется пиком в области оснований Бренстеда. В связи с этим истинное значение кислотной силы активного центра составляет $4,1$ ($pK_a = 14 - 9,9 = 4,1$). Интенсивность данной полосы различна для каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ, что закономерно объясняется различием в структурном строении макромолекулы исследуемых каучуков.

Кислотные центры Бренстеда (-СН) на метиленовых группах (CH_2) уретановых каучуков характеризуются пиками полос со значением $pK_a = 4,1; 5,5; 6,8$.

Сравнение интенсивности пиков и их количества на кислотно-основной матрице для уретановых каучуков обеих марок свидетельствует о преобладании кислотных группировок Бренстеда (С-Н, N-Н), при этом отмечается несколько большая интенсивность кислотного центра Бренстеда (N-Н) ($pK_a=4,1$).

Прослеживается аналогичное, с описанным выше для NH центра, влияние воды на активный основной центр Льюиса (С-О-С) каучука марки СКУ-8ТБ, которому соответствует пик полосы $pK_a = 0,85$ с истинным значением константы кислотности $13,15$ ($pK_a = 14 - 0,85 = 13,15$), что обеспечивает ему существование на данной поверхности в виде центра Бренстеда.

Группировка (-С = О) (основание Льюиса) на спектре РЦА поверхности СКУ-8ТБ характеризуется несколькими размытым пиком ($pK_a = -0,29$), смещенным в сторону области кислот Бренстеда, что может свидетельствовать о слабом влиянии данной функциональной группы на характер поверхности исследуемого полимера.

Для каучука марки СКУ-8А пики $pK_a = -1$, $pK_a = 1,3$ определяют силу основных центров Льюиса (С = О) и Бренстеда (С-О-С), соответственно. Пик эфирной группировки (С-О-С) выражен сопряженной кислотой и его истинное значение $pK_a = 12,7$ ($14 - 1,3 = 12,7$). При рассмотрении диаграмм поверхности РЦА обращает на себя внимание, что пики, соответствующие основным центрам Льюиса С = О и Бренстеда С-О-С, более структурированы по сравнению с такими же пиками, зарегистрированными на диаграмме СКУ-8ТБ. По-видимому, это может свидетельствовать об их несколько большей активности в качестве центров взаимодействия по донорно-акцепторному механизму. Небольшое смещение значений пиков аналогичных центров на спектрах для различных марок СКУ свидетельствует о небольшом различии в интенсивности основных свойств указанных пиков, с преобладанием их для центров на поверхности каучука марки СКУ-8А.

Следует отметить, что для спектра РЦА каучука СКУ-8ТБ наблюдается несколько особенностей: регистрируется пик $pK_a = 7,5$ в области основных центров Бренстеда, который соответствует метиленовым группам CH_3 ; пик со значением $pK_a=2,5$ который соответствует кислотному центру Бренстеда (С-Н) в группировке CH_3 пропиленового радикала уретанового каучука. Присутствие данной группировки на поверхности СКУ-8ТБ подтверждается проведенными ранее ИК-спектроскопическими исследованиями [5], согласно которым для марки СКУ-8ТБ зарегистрированы колебания группы $\nu_s CH_3$ (2872 см^{-1}) и $\nu_{as} C-C$ этильные группы (817 см^{-1} , $860-880\text{ см}^{-1}$), обусловленные наличием пропилена в его составе.

Регистрирование пика с $pK_a=8,6$ на диаграмме РЦА поверхности СКУ-8ТБ свидетельствует о наличие ионизированной формы основного центра Льюиса на азотосодержащих функциональных группировках. Согласно представленной выше структуре углеводородного скелета СКУ-8ТБ такого рода центрами могут быть внутримолекулярные водородные связи на уретановых группировках (N-H...O = C). Присутствие указанных выше водородных связей на поверхности каучука подтверждаются проведенными ранее ИК-спектроскопическими исследованиями в виде зарегистрированных полос с частотами 3350 см^{-1} и 760 см^{-1} [5].

Следует отметить, что на кривой распределения центров адсорбции на поверхности СКУ-8ТБ присутствует пик с $pK_a = 11,1$, характеризующий межмолекулярные связывания по донорно-акцепторному механизму, образующиеся на азотосодержащих группировках под воздействием водной среды.

Сделанное ранее заключение о преобладании силы кислотных центров за счет протонизации связи N-H сильным электроноакцепторным заместителем группы (С = О) (несмотря на присутствие в структуре макромолекулы основных центров (-O:)), подтверждается проведенными исследованиями по определению кислотно-основных характеристик поверхности уретановых каучуков и выражается большим значением параметра кислотности (D), значение D для СКУ-8ТБ составляет $2,45\text{ (мН/м)}^{1/2}$, а для СКУ-8А $1,97\text{ (мН/м)}^{1/2}$ [6]. Разница же в значениях параметра кислотности для двух марок каучуков объясняется особенностью формирования их структуры и различием в интенсивности образования водородных связей. На спектрах РЦА это выражено в снижении интенсивности пиков, соответствующих кислотным центрам для СКУ-8А, и присутствии на спектре РЦА СКУ-8ТБ дополнительного пика кислотного центра Бренстеда (С-Н), метиленовой группы CH_2 пропиленового радикала ($pK_a = 2,5$).

Таким образом, по результатам распределения центров адсорбции на поверхности уретановых каучуков активными центрами взаимодействия являются кислотные центры Бренстеда (С-Н) и основной центр Льюиса (С=О). При условии отсутствия водной среды в качестве активных центров взаимодействия также выступают сильный по кислотности центр Бренстеда (N-H) и основной центр Бренстеда (С-О-С).

Особенностью уретанового каучука марки СКУ-8ТБ является наличие полярных донорно-акцепторных взаимодействий на его поверхности, что не характерно для него. Общеизвестно, что такого рода взаимодействия в основном наблюдаются для каучука марки СКУ-8А, вследствие большей структурированности и симметричности его макромолекулы. Объяснением данного факта, вероятно, является следующее. Вследствие меньшего количества внутримолекулярных водородных связей на центрах N-H, большее их количество остается в свободном состоянии и способно к межмолекулярному взаимодействию с ионами воды с образованием полярных водородных связей, что приводит к регистрированию только на поверхности каучука марки СКУ-8ТБ пика с $pK_a = 11,1$, отвечающего за полярные межмолекулярные взаимодействия.

Таким образом адсорбционно-фотометрическим методом проведены исследования кислотно-основных параметров уретановых каучуков марок СКУ-8А и СКУ-8ТБ.

Сравнительный анализ полученных в данной работе кривых распределения центров адсорбции поверхностей СКУ-8А и СКУ-8ТБ показал, что поверхность исследуемых каучуков характеризуется наличием двух видов кислотных центров Бренстеда (NH), (CH) и двух типов основных центров: Льюиса (С = О) и Бренстеда (С-О-С) (атома кислорода простой эфирной группы в основной цепи макромолекулы), при преимущественном содержании кислотных центров (NH).

Установлено, что при отсутствии водной среды на поверхности уретановых каучуков в качестве активных центров адгезионного взаимодействия выступают основные центры Льюиса (С = О) и Бренстеда (С-О-С) и кислотные центры Бренстеда двух видов (NH), (CH) с преобладанием последних.

Установлено, что жесткая водная среда, в которой проводился эксперимент, оказывает значительное влияние на кислотный (NH) и основной (С-О-С) центры Бренстеда с образованием сопряженных центров по виду и типу.

Полученные результаты могут быть полезны при регулировании межфазного взаимодействия в композиционных материалах на основе уретановых каучуков.

Библиография

1. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. С. 183
2. Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 386 с.
3. Кольцов С.И., Нечипоренко А.П., Кудряшов А.И. Исследование кислотно-основных характеристик поверхности псевдобемитного гидроксида и оксида алюминия // Журнал прикладной химии 1991. Т. 64, № 6. С. 1185–1189.
4. Москва В.В. Понятие кислоты и основания в органической химии // Соревский образовательный журнал. 1996. № 12. С. 33–40.
5. Баранова Н.В., Пашина Л.А., Сучкова Г.Г., Косточко А.В. Исследование химического состава поверхности полимеров-модификаторов для наполненных нитратцеллюлозных композиций // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, № 10. С. 1668–1678.
6. Баранова Н.В., Пашина Л.А., Богданова С.А., Косточко А.В. Энергетические и кислотно-основные характеристики поверхностей полимеров-модификаторов для наполненных нитратцеллюлозных композиций // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, № 9. С. 1437–1442.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ ГИАЛУРОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ДОСТАВКИ ДИФЛУНИЗАЛА И ТАФАМИДИСА

Батрева Т.Г.*, Генералова Ю.Э., Снетков П.П., Морозкина С.Н., Успенская М.В.

Национальный исследовательский университет ИТМО

*batrevatatana@gmail.com

В ходе работы проведены исследования динамической вязкости растворов полимерных матриц на основе гиалуроновой кислоты с добавлением дифлунизала и тафамидиса. Была исследована кинетика высвобождения лекарственного средства из полимерной матрицы при различных концентрациях дифлунизала и тафамидиса.

Ключевые слова: гиалуроновая кислота, динамическая вязкость, дифлунизал, кинетика высвобождения биологически активных веществ, системы доставки лекарственных препаратов, тафамидис.

THE INVESTIGATION OF PROPERTIES OF POLYMER MATRICES SOLUTIONS BASED ON HYALURONIC ACID FOR THE DELIVERY OF DIFLUNISAL AND TAFAMIDIS

Batreva T.G., Generalova Yu.E., Snetkov P.P., Morozkina S.N., Uspenskaya M.V.

ITMO University

The dynamic viscosity of solutions of polymer matrices based on hyaluronic acid with the addition of diflunisal and tafamidis was investigated. The drug release from the polymer matrix was studied at different concentrations of diflunisal and tafamidis.

Keywords: diflunisal, drug delivery systems, dynamic viscosity, hyaluronic acid, release of biologically active substances, tafamidis.

Введение

В настоящее время актуальной задачей является создание и исследование свойств систем доставки лекарственных препаратов на основе биосовместимых и безопасных полимерных матриц, которые позволяют обеспечить стабильность препаратов и их направленное действие, что позволяет снизить побочные эффекты лекарственного средства, а также, в идеальном случае, обеспечивает синергизм действия, что позволяет существенно снизить дозу, упростить метод введения лекарственного средства, и понизить его стоимость. Преимуществом таких систем является их улучшенная биодоступность, селективность действия, биоразлагаемость, и безопасность.

В нашей работе в качестве лекарственных препаратов были выбраны дифлунизал и тафамидис. В последние годы они получили пристальное внимание, поскольку клинически доказана их эффективность для лечения амилоидоза сердца [1].

Дифлунизал, производное салициловой кислоты, является нестероидным противовоспалительным препаратом, обладает обезболивающим, жаропонижающим и противовоспалительным действием. Дифлунизал не был одобрен для лечения транстиретиновой семейной амилоидной полинейропатии, несмотря на то, что была доказана его клиническая эффективность [2], так как он обладает рядом побочных эффектов, например, вызывает поражение функций почек и печени, развитие сердечно-сосудистых заболеваний [3]. К тому же, дифлунизал плохо растворим в воде, что ухудшает его биораспределение и приводит к неблагоприятным фармакокинетическим профилям.

Тафамидис – представляет собой лекарственное средство, используемое для замедления прогрессирования заболевания у взрослых с некоторыми формами транстиретинового амилоидоза.

Он может быть использован для лечения как наследственных форм семейной амилоидной кардиомиопатии и семейной амилоидной полинейропатии, так и транстиретинового амилоидоза «дикого» типа, который ранее назывался сенильным системным амилоидозом [1]. Тафамидис обеспечивает стабилизацию четвертичной

структуры белка транстиретина. У людей с транстиретиновым амилоидозом транстиретин распадается и образует скопления, называемые амилоидными, которые повреждают ткани, включая нервные окончания и сердце.

Тафамидис был одобрен в Европейском Союзе в 2011 г. для лечения транстиретинового амилоидоза с полинейропатией и в Японии в 2013 г. [4].

Тафамидис используется в клинической практике для лечения транстиретинового амилоидоза с кардиомиопатией. Он был одобрен для лечения этой формы заболевания в США в 2019 г. и в Европейском Союзе в 2020 г. В США одобрено два препарата: тафамидис меглумин (Виндакель) и тафамидис (Виндамакс).

Тафамидис и дифлунизал были выбраны для введения в полимерную матрицу для обеспечения пролонгированного действия препаратов, увеличения терапевтической эффективности лечения и снижения возникновения побочных эффектов, за счет увеличения селективности действия.

В качестве полимерной матрицы нами была выбрана гиалуриновая кислота, которая является естественным полимером, присутствующим в организме человека, и которая является идеальным полимером для создания систем направленной доставки лекарственного вещества в органы-мишени, так как является полностью биосовместимым, нетоксичным, неиммуногенным и полностью биodeградируемым полимером [5]. Дополнительным преимуществом гиалуриновой кислоты является присутствие в организме человека специфических рецепторов, связываясь с которыми, обеспечивается селективность действия гиалуриновой кислоты [6].

Гиалуриновая кислота и ее производные широко используются в медицине, например, для лечения остеоартрита, в глазной и пластической хирургии, в тканевой инженерии, и для доставки лекарственных веществ. Также описаны различные способы доставки с помощью полисахарида генных и пептидных/белковых лекарственных средств [7]. Формы доставки лекарственных средств включают в себя: наночастицы, мицеллы, наногели, липосомы и нанокапсулы [8] для различных путей введения, таких как парентеральный, глазной, кожный, назальный и пероральный [9–11].

Так, например, гиалуриновая кислота используется как часть системы трансдермальной доставки для улучшения проникновения лекарств при лечении псориаза [12] и атопического дерматита [13] или для доставки лекарств для лечения карциномы мочевого пузыря [14]. Также была разработана перспективная система доставки 4-метилумбеллиферона с помощью наночастиц на основе гиалуриновой и фолиевой кислот для лечения рака легких [15] и система на основе ГК-ириноктан для лечения пациентов с метастатическим колоректальным раком, которая исследуется во II фазе клинических испытаний [16].

Исследование реологических свойств получаемых матриц является неотъемлемой частью разработки и дальнейшего развития систем доставки лекарственных препаратов. Изучив реологические свойства данных растворов, можно предположить получатся ли на основе исследуемых растворов нановолокна [17]. Кроме того, данные о реологических свойствах могут служить методом контроля качества и стабильности получаемых систем.

Нами ранее также было установлено, что наиболее стабильный процесс формирования нановолокон наблюдался при концентрации гиалуриновой кислоты 1,9 % и при соотношении воды и ДМСО 50:50 [18].

Поэтому в ходе работы была исследована динамическая вязкость водно-органического раствора гиалуриновой кислоты с концентрацией полимера 1,9 масс. % и растворов с добавлением дифлунизала и тафамидиса в соотношении ГК:БАВ 7,6:1 (по массе). Также была изучена динамика высвобождения дифлунизала и тафамидиса из полимерной матрицы для растворов с различной концентрацией активного вещества.

Экспериментальная часть

Материалы и методы

В работе использовались следующие реактивы: гиалуриновая кислота, Bloomage Freda Biopharm Co., Ltd (Китай) с ММ 1,29 МДа; диметилсульфоксид (ДМСО, ХЧ, 99,5 %), АО «ЭКОС1» (РФ); дифлунизал (98 %, SigmaAldrich, Германия), тафамидис (95 %, SigmaAldrich, Германия), дистиллированная вода.

Измерение динамической вязкости проводили на реометре Anton Paar Physica MCR 502 (Австрия) с цилиндрической измерительной системой CC27/T200/SS при скорости сдвига от 0,1 до 100 с⁻¹. Температурный диапазон от 25 до 40 °С.

Оценка реологических характеристик

Для исследования реологических свойств были приготовлены следующие растворы гиалуриновой кислоты:

1. Водно-органический раствор 1,9 масс. % ГК. ГК растворяли в бинарной системе растворителей дистиллированная вода: ДМСО в соотношении 50:50 (по объему).
2. Раствор ГК с добавлением дифлунизала в соотношении 7,6:1.
3. Раствор ГК с добавлением тафамидиса в соотношении 7,6:1.

Результаты исследований представлены в виде графиков на рис. 1–3.

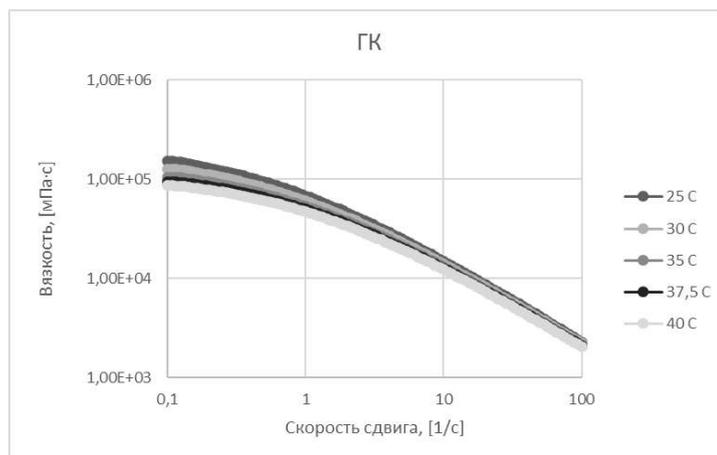


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости водно-органического раствора ГК с концентрацией 1,9 масс. % от скорости сдвига при различных температурах

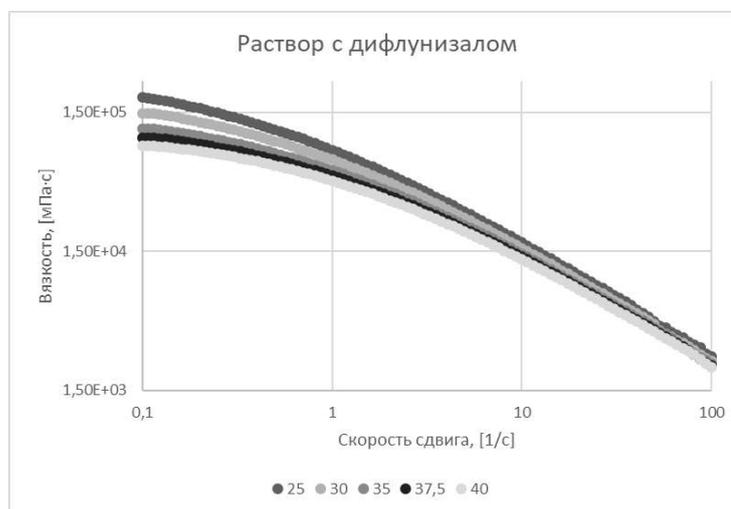


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости водно-органического раствора ГК с концентрацией 1,9 масс. % с добавлением дифлунизала от скорости сдвига при различных температурах

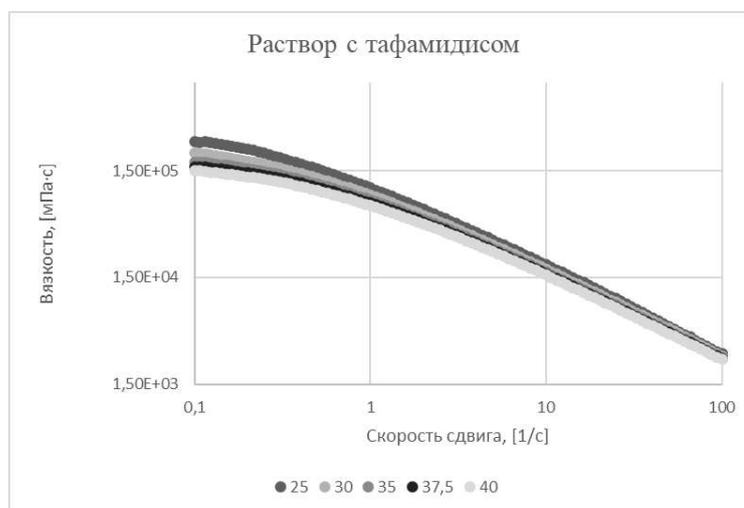


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости водно-органического раствора ГК с концентрацией 1,9 масс. % с добавлением тафамидиса от скорости сдвига при различных температурах

Во всех трех случаях наблюдается уменьшение динамической вязкости с увеличением температуры и с увеличением скорости сдвига. Причём при увеличении скорости сдвига вязкость стремится к одному значению. Таким образом, в случае раствора чистой ГК вязкость уменьшилась в 1,8 раза при увеличении температуры с 25 до 40 °С. В случае дифлунизала наблюдалось уменьшение вязкости в 2,2 раза, а при добавлении тафамидиса в 1,9 раз. При этом при скорости сдвига 100 с⁻¹ значение вязкости у всех растворов составило в среднем 2400 мПа·с.

При добавлении дифлунизала вязкость увеличивается в 1,5 раза по сравнению с чистой ГК, а при добавлении тафамидиса в 1,8 раза.

Так как динамическая вязкость полученных растворов с БАВ отличается от вязкости раствора нативной гиалуроновой кислоты в допустимых пределах, то можно предположить, что на основе растворов с добавлением дифлунизала и тафамидиса возможно получить бездефектные волокна. Однако необходимо учитывать ряд других физических характеристик, например, поверхностное натяжение и электропроводность, чтобы иметь более полную картину для прогнозирования.

Изучение кинетики высвобождения дифлунизала и тафамидиса из полимерной матрицы

Используемое оборудование:

- аналитические весы САРТОГОСМ СЕ224-С (ООО «Сартогосм», Россия);
 - спектрофотометр Shimadzu UV-1240 mini (Shimadzu, Япония);
 - хроматограф жидкостной Миллихром-А02, оснащённый ультрафиолетовым детектором (ООО ИХ «ЭкоНова», Россия);
 - хроматографическая колонка ProntoSIL 120-5, C18, 75×2 мм (ООО ИХ «ЭкоНова», Россия).
- Объекты анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Объекты анализа

Дифлунизал	10 мг (0,094 %) 15 мг (0,14 %) 20 мг (0,19 %) 25 мг (0,23 %)	Тафамидис	10 мг (0,094 %) 15 мг (0,14 %) 20 мг (0,19 %) 25 мг (0,23 %)
Вода	5 мл	Вода	5 мл
Гиалуроновая кислота	190 мг	Гиалуроновая кислота	190 мг
ДМСО	5 мл	ДМСО	5 мл

На основании данных обзора литературных источников и изученных спектральных характеристик аналитов, были выбраны оптимальные хроматографические условия для определения дифлунизала и тафамидиса (табл. 2, 3).

Таблица 2

Оптимальные хроматографические условия для определения дифлунизала

Колонка	ProntoSIL 120-5-C18 AQ 75 мм × 2 мм, 5 мкм
Подвижная фаза	фосфатный буферный раствор pH 3,0: ацетонитрил (40:60)
Скорость потока	0,1 мл/мин
Температура колонки	40 °С
Длины волн детектора	230, 270, 310 нм
Объём вводимой пробы	5 мкл

Таблица 3

Хроматографические условия для определения тафамидиса

Колонка	ProntoSIL 120-5-C18 AQ 75 мм × 2 мм, 5 мкм
Подвижная фаза	фосфатный буферный раствор pH 6,85: ацетонитрил (50:50)
Скорость потока	0,1 мл/мин
Температура колонки	40 °С
Длины волн детектора	230, 270, 310 нм
Объём вводимой пробы	5 мкл

Результаты исследования кинетики высвобождения дифлунизала из полимерной матрицы при использовании фосфатно-буферного раствора с pH 7,6 в качестве среды растворения (табл. 4 и рис. 4).

Таблица 4

Кинетика высвобождения дифлунизала

t, мин	Образец	10 мг	15 мг	20 мг	25 мг
		Массовая доля дифлунизала, %			
0		0	0	0,0031	0,0084
30		0,053	0,074	0,116	0,126
60		0,081	0,091	0,162	0,178
120		0,079	0,115	0,169	0,207
180		0,086	0,134	0,181	0,219
Максимальный % высвобождения		91,6	95,4	95,0	95,0

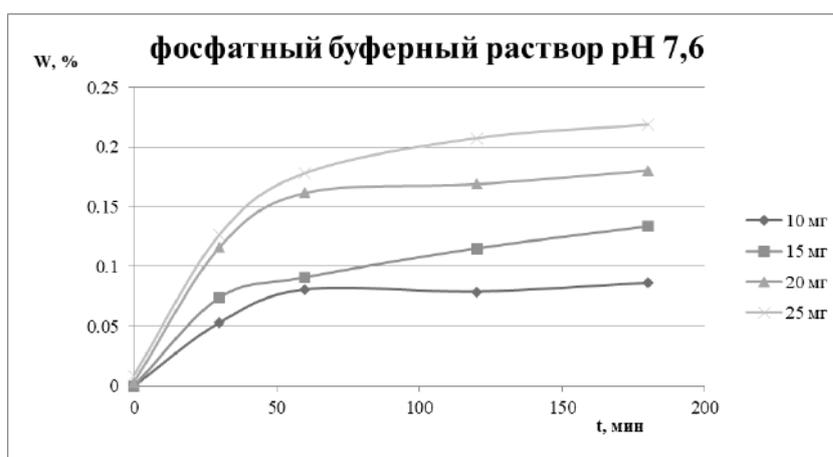


Рис. 4. Кинетика высвобождения дифлунизала

Обнаружено, что независимо от концентрации кинетика высвобождения дифлунизала во всех образцах одинакова, процент высвобождения соединения для всех концентраций в последней анализируемой точке превышает 90 %.

Ввиду того, что кривые высвобождения для всех образцов сопоставимы, то изучение кинетики высвобождения при pH 5,5 проводили на одном объекте анализа, содержащем 20 мг (0,19 %) дифлунизала (рис. 5).

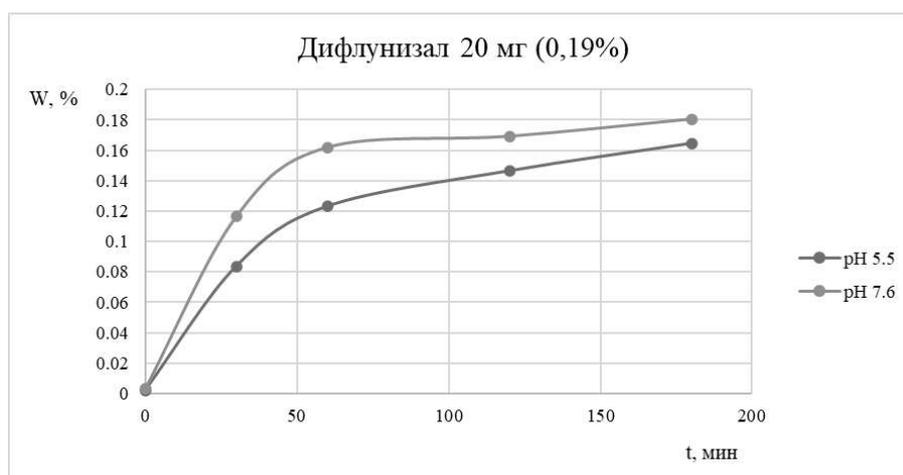


Рис. 5. Кинетика высвобождения дифлунизала при pH 5,5 и 7,6

При изменении pH среды наблюдается сохранение общего вида кривой высвобождения, но кривая более пологая, что может быть связано с более медленным процессом высвобождения и, следовательно, для достижения тех же значений высвобождения требуется больше времени.

Результаты исследования кинетики высвобождения тафамидиса из полимерной матрицы при использовании ФБР с pH 7,6 в качестве среды растворения (табл. 5 и рис. 6).

Таблица 5

Кинетика высвобождения тафамидиса

t, мин	Образец	10 мг	15 мг	20 мг	25 мг
		0,094 %	0,14 %	0,19 %	0,23 %
		Массовая доля тафамидиса, %			
		0,0045	0,022	0,032	0,032
30		0,0324	0,0842	0,1065	0,1555
60		0,0561	0,1224	0,1487	0,1941
120		0,0702	0,1250	0,1735	0,2166
180		0,089	0,1389	0,1823	0,2256
Максимальный % высвобождения		94,7	99,2	95,9	98,1

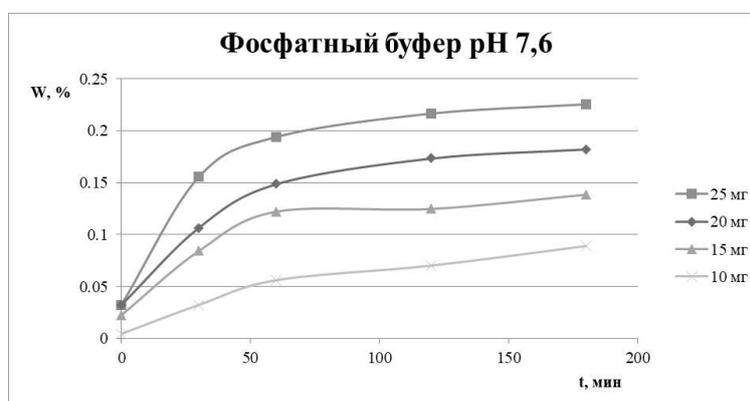


Рис. 6. График кинетики высвобождения тафамидиса

Обнаружено, что независимо от концентрации БАВ кинетика высвобождения тафамидиса во всех образцах одинакова, процент высвобождения соединения для всех концентраций в последней анализируемой точке превышает 90 %.

При растворении образца в растворе с pH 5,5 наблюдалось выпадение осадка, полученные результаты недостоверны и непредставительны.

Заключение

При исследовании динамической вязкости водно-органического раствора гиалуроновой кислоты с концентрацией полимера 1,9 масс. % и растворов с добавлением дифлуназала и тафамидиса в соотношении ГК:БАВ 7,6:1 (по массе) установлено, что с увеличением скорости сдвига и с увеличением температуры динамическая вязкость уменьшается; с увеличением скорости сдвига при разных температурах динамическая вязкость стремится к одному значению. При добавлении тафамидиса и дифлуназала в раствор ГК происходит увеличение динамической вязкости, причём в случае с тафамидисом, увеличение вязкости более значительное. При увеличении температуры вязкость раствора, содержащего дифлуназал, увеличивается сильнее.

Результаты анализа высвобождения лекарственных препаратов показывают, что независимо от концентрации кинетика высвобождения тафамидиса и дифлуназала во всех образцах одинакова, процент высвобождения соединения для всех концентраций в последней анализируемой точке превышает 90 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, номер проекта 21-74-20093.

Библиография

1. Sekijima Y. Recent progress in the understanding and treatment of transthyretin amyloidosis // Journal of clinical pharmacy and therapeutics. 2014. V. 39, N 3. P. 225–233.
2. Berk J.L., Suhr O.B., Obici L., Sekijima Y., Zeldenrust S.R., Yamashita T. Diflunisal Trial Consortium. Repurposing diflunisal for familial amyloid polyneuropathy: a randomized clinical trial // JAMA. 2013. V. 310, N 24. P. 2658–2667.
3. Sekijima Y., Dendle M.A., Kelly J.W. Orally administered diflunisal stabilizes transthyretin against dissociation required for amyloidogenesis // Amyloid. 2006. V. 13, N 4. P. 236–249.
4. Waddington Cruz M., Benson M.D. A review of tafamidis for the treatment of transthyretin-related amyloidosis // Neurology and therapy. 2015. V. 4, N 2. P. 61–79.
5. Vasvani S., Kulkarni P., Rawtani D. Hyaluronic acid: A review on its biology, aspects of drug delivery, route of administrations and a special emphasis on its approved marketed products and recent clinical studies // International journal of biological macromolecules. 2020. V. 151. P. 1012–1029.
6. Luo Z., Dai Y., Gao H. Development and application of hyaluronic acid in tumor targeting drug delivery // Acta Pharmaceutica Sinica B. 2019. V. 9, N. 6. P. 1099–1112.
7. Sun Y., Mao S. Applications of hyaluronic acid and its derivatives-based nanoparticles in drug delivery // Polysaccharide Nanoparticles. Elsevier. 2022. P. 281–311.
8. Oyarzun-Ampuero F.A., Rivera-Rodriguez G.R., Alonso M.J., Torres D. Hyaluronan nanocapsules as a new vehicle for intracellular drug delivery // European Journal of Pharmaceutical Sciences. 2013. V. 49, N 4. P. 483–490.
9. Gao Y., Cheng X., Wang Z., Wang J., Gao T., Li P., Chen X. Transdermal delivery of 10,11-methylenedioxycamptothecin by hyaluronic acid based nanoemulsion for inhibition of keloid fibroblast // Carbohydrate polymers. 2014. V. 112. P. 376–386.
10. Jin Y.J., Ubonvan T., Kim D.D. Hyaluronic acid in drug delivery systems // Journal of Pharmaceutical Investigation. 2010. V. 40. P. 33–43.
11. Widjaja L.K., Bora M., Chan P.N.P.H., Lipik V., Wong T.T., Venkatraman S.S. Hyaluronic acid- based nanocomposite hydrogels for ocular drug delivery applications // Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2014. V. 102, N 9. P. 3056–3065.
12. Wan T., Pan W., Long Y., Yu K., Liu S., Ruan W., Xu Y. Effects of nanoparticles with hydrotropic nicotinamide on tacrolimus: permeability through psoriatic skin and antipsoriatic and antiproliferative activities // International journal of nanomedicine. 2017. V. 12. P. 1485.

13. Zhuo F., Abourehab M.A.S., Hussain Z. Hyaluronic acid decorated tacrolimus-loaded nanoparticles: Efficient approach to maximize dermal targeting and anti-dermatitis efficacy // *Carbohydrate polymers*. 2018. V. 197. P. 478–489.

14. Bassi P.F., Volpe A., D'Agostino D., Palermo G., Renier D., Franchini S., Racioppi M. Paclitaxel-hyaluronic acid for intravesical therapy of bacillus Calmette-Guerin refractory carcinoma in situ of the bladder: results of a phase I study // *The Journal of urology*. 2011. V. 185, N 2. P. 445–449.

15. Essa M.L., Elashkar A.A., Hanafy N.A., Saied E.M., El-Kemary M. Dual targeting nanoparticles based on hyaluronic and folic acids as a promising delivery system of the encapsulated 4-Methylumbelliferone (4-MU) against invasiveness of lung cancer in vivo and in vitro // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2022. V. 206. P. 467–480.

16. Gibbs P., Clingan P.R., Ganju V., Strickland A. H., Wong S.S., Tebbutt N.C., Brown T.J. Hyaluronan-Irinotecan improves progression-free survival in 5-fluorouracil refractory patients with metastatic colorectal cancer: a randomized phase II trial // *Cancer chemotherapy and pharmacology*. 2011. V. 67, N 1. P. 153–163.

17. Снетков П.П., Захарова К.С., Ганзий М.И., Морозкина С.Н., Олехнович Р.О., Успенская М.В. Исследование физических свойств водно-органических растворов гиалуроновой кислоты // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2020. № 55. С. 16–21.

18. Снетков П.П., Успенская М.В., Воронов В.С., Олехнович Р.О. Получение нановолокон на основе нативной гиалуроновой кислоты из водно-органических растворов методом электроформования // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2019. № 51. С. 47–50.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

^{1,2}Болотников И.С.*, ¹Косенко Е.А.

¹*Московский автомобильно-дорожный государственный технический университет (МАДИ)*

²*ЗАО «Универсал-Аэро»,*

*igor_bolotnikov@rambler.ru

Приводятся результаты теоретического анализа факторов, оказывающих влияние на качество механической обработки полимерных композиционных материалов (ПКМ). На примере механической обработки базальтопластиков инструментом из быстрорежущей стали продемонстрировано влияние режимов резания и использования смазочно-охлаждающей жидкости на качество поверхности реза. На базе математического аппарата линейного программирования разработана модель выбора оптимального технологического процесса механической обработки ПКМ.

Ключевые слова: базальтопластик, детали машин, математическое моделирование, механическая обработка, оптимизация, полимерные композиционные материалы, симплекс-метод, режим обработки, смазочно-охлаждающая жидкость.

TECHNOLOGICAL FEATURES OF MECHANICAL PROCESSING OF POLYMER COMPOSITE MATERIALS

^{1,2}Bolotnikov I.S., ¹Kosenko E.A.

¹*Moscow automobile and road construction state technical university (MADI)*

²*Universal-Aero*

The results of a theoretical analysis of the factors influencing the quality of mechanical processing of polymer composite materials (PCM) are presented. On the example of mechanical treatment of basalt plastics with a tool made of high-speed steel, the influence of cutting modes and the use of lubricating fluid on the quality of the cutting surface has been demonstrated. On the basis of the mathematical apparatus of linear programming, a model was developed for choosing the optimal technological process for machining PCM.

Keywords: basalt plastics, machine parts, mathematical modeling, machining, optimization, polymer composite materials, simplex method, processing mode, cutting fluid.

Введение

Одним из перспективных направлений развития промышленности, в частности, машиностроения, является создание высокотехнологичных наземных транспортно-технологических машин с применением композиционных материалов. Композиционные материалы имеют высокие значения удельной прочности и жесткости, усталостной долговечности, могут эксплуатироваться в широком диапазоне температур, имеют малый температурный коэффициент линейного расширения, что делает их материалами с широкими технологическими возможностями [1]. На международном и российском рынках наибольшее распространение среди различных типов композитов получили полимерные композиционные материалы (ПКМ).

Благодаря возможности создавать изделия с заданным, зачастую противоречивым комплексом свойств, небольшой массы и повышенной коррозионной стойкости, ПКМ нашли широкое применение при производстве как мелких, но конструктивно сложных и ответственных деталей, так и крупногабаритных корпусных деталей, несущих значительные нагрузки [2]. Однако расширению использования ПКМ в различных отраслях промышленности, в том числе в дорожно-строительном машиностроении, препятствует недостаточная осведомленность инженерных и научных работников в вопросах их прочности, надежности и долговечности. Эти свойства приобретают особое значение, поскольку они менее изучены по сравнению с такими традиционными конструкционными материалами, как металлы и их сплавы [3].

На долговечность изделий из ПКМ, помимо применяемых компонентов и способов формования [4], большое влияние оказывает качество их обработки, которая связана с подрезкой торцов и кромок, раскроем листов ПКМ, удалением и обработкой технологических припусков, а также с выполнением отверстий под крепежные и резьбовые соединения [5, 6]. Обработку ПКМ, как правило, осуществляют механическим, лазерным и гидроабразивным методами [7]. Благодаря простоте и универсальности наибольшее распространение получил механический способ обработки ПКМ. Механическая обработка изделий из ПКМ, как правило, осуществляется точением, фрезерованием и сверлением.

Выбор способа, режущего инструмента (его геометрии и материала режущей кромки) и определение оптимальных режимов механической обработки изделий из ПКМ является важной и актуальной задачей, направленной на обеспечение заданного качества обрабатываемой поверхности. Основная проблема решения данной задачи заключается в анизотропии и уникальности свойств ПКМ, которые зависят не только от структуры, состава и используемых компонентов, но и от способа формования изделий и их последующего отверждения.

При выборе инструментального материала для обработки ПКМ необходимо учитывать такие его свойства как высокая твердость, сопротивляемость на сжатие и изгиб, предел выносливости, ударная вязкость, теплостойкость, теплопроводность и износостойкость [8].

В качестве инструментальных материалов для обработки ПКМ используют быстрорежущие стали, твердые сплавы и алмазный режущий инструмент (инструмент с алмазным напылением).

Наибольшее распространение получил твердосплавный режущий инструмент и инструмент с алмазным напылением [9, 10]. В частности, широко используются рашпильные фрезы, у которых левые и правые спирали находятся на периферии инструмента, пересекаясь создают множество режущих ромбовидных зубьев. Данные фрезы используют для получения чистого реза при повышенных скоростях резания и подачи [10].

Широкое применение твердосплавного режущего инструмента при обработке ПКМ обусловлено их высокой износостойкостью и теплопроводностью. При этом более высокой стойкостью обладают мелкозернистые сплавы с высоким содержанием кобальта [11].

Использование алмазного режущего инструмента позволяет снизить силы резания и температуру в зоне резания за счет более низкого, чем у твердосплавного инструмента, коэффициента трения.

Инструмент из быстрорежущей стали обладает высокими режущими свойствами, что достигается легированию такими элементами, как вольфрам, молибден, кобальт, ванадий, хром и др. Важнейшим легирующим элементом быстрорежущей стали является вольфрам. Недостатком инструмента из быстрорежущей стали является его более низкая износостойкость и теплопроводность по сравнению с твердыми сплавами.

Под воздействием механических и термических нагрузок в процессе механической обработки происходит деструкция компонентов ПКМ, что негативно влияет на качество получаемых изделий. Температура в зоне резания не должна превышать значения температуры, при котором происходит деструкция материала связующего.

Снижение температуры в зоне резания помимо использования алмазного режущего инструмента достигается путем подбора оптимальных режимов резания, а также охлаждением сжатым воздухом или охлаждающей жидкостью (при этом важно учитывать вероятность поглощения влаги полимерным композиционным материалом).

Цель работы заключается в экспериментальном определении факторов, оказывающих влияние на качество механической обработки ПКМ на примере фрезерования базальтопластика инструментом из быстрорежущей стали и разработке математической модели выбора оптимальной технологии выполнения обработки.

Материалы и метод проведения эксперимента

Для выполнения исследований были изготовлены плоские образцы базальтопластика по препреговой технологии вакуумформованием. Данная технология является сравнительно простой и позволяет получить высокое качество структуры композита. Образцы изготавливались из четырех слоев биаксиальной базальтовой ткани БТ400 с направлением волокон $0/90^\circ$.

Предварительно пропитанные связующим Epolam 2017 слои базальтовой ткани укладывались на плоскую оснастку, после чего формировался вакуумный мешок и создавалось вакуумное разряжение. Отверждение образцов осуществлялось в вакуумном мешке при нагреве до температуры $t=80\pm 2^\circ\text{C}$ с помощью инфракрасных ламп. Толщина полученных образцов составила 2,7 мм.

Полученный базальтопластик подвергался резке на фрезерном станке с числовым программным управлением (ЧПУ) концевой фрезой $\varnothing 6$ мм из быстрорежущей стали марки P6AM5.

Обработка образцов осуществлялась с использованием и без использования смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) на 4-х режимах: 1) $n = 15000$ об/мин, $v = 3000$ мм/мин (максимальный режим); 2) $n = 5000$

об/мин, $v = 500$ мм/мин (высокий режим); 3) $n = 3000$ об/мин, $v = 100$ мм/мин (средний режим); 4) $n = 1000$ об/мин, $v = 100$ мм/мин (низкий режим).

В качестве СОЖ был использован Эмульсол ЭГТ (ТУ 0258-004-27192068-2002). Резание осуществлялось на заданную длину $l = 90$ мм.

Результаты и обсуждение

Исследования качества поверхности реза базальтопластика осуществлялось с помощью микровизора металлографического инвертированного Vizo-MET-221 при увеличении в 100 крат (рис. 1 и 2).

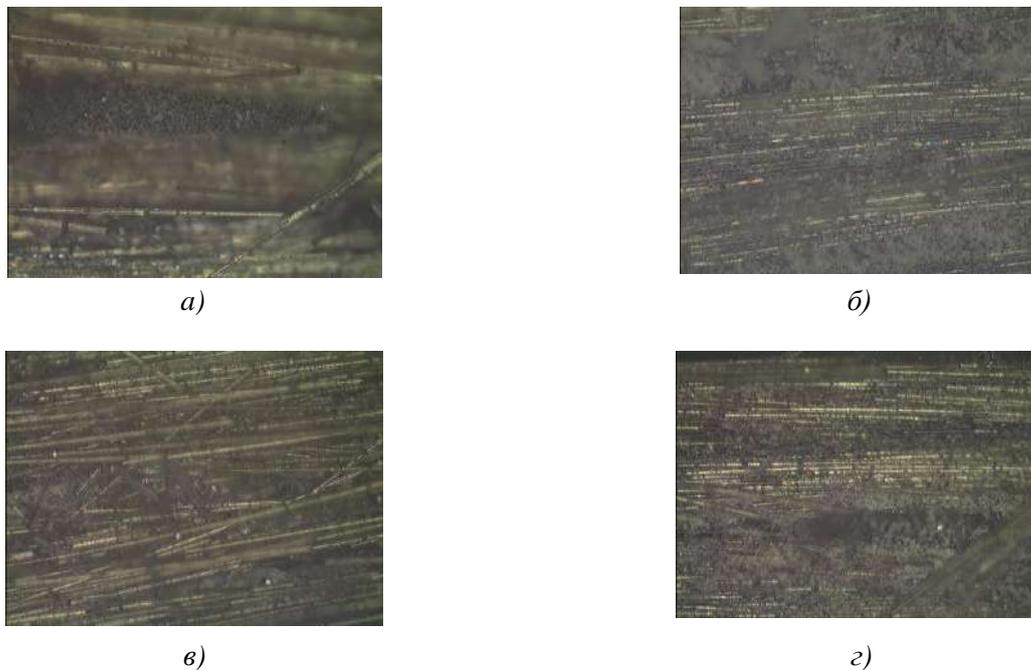


Рис. 1. Поверхность реза базальтопластика после фрезерования без применения СОЖ: а) на максимальных режимах; б) на высоких режимах; в) на средних режимах; г) на низких режимах

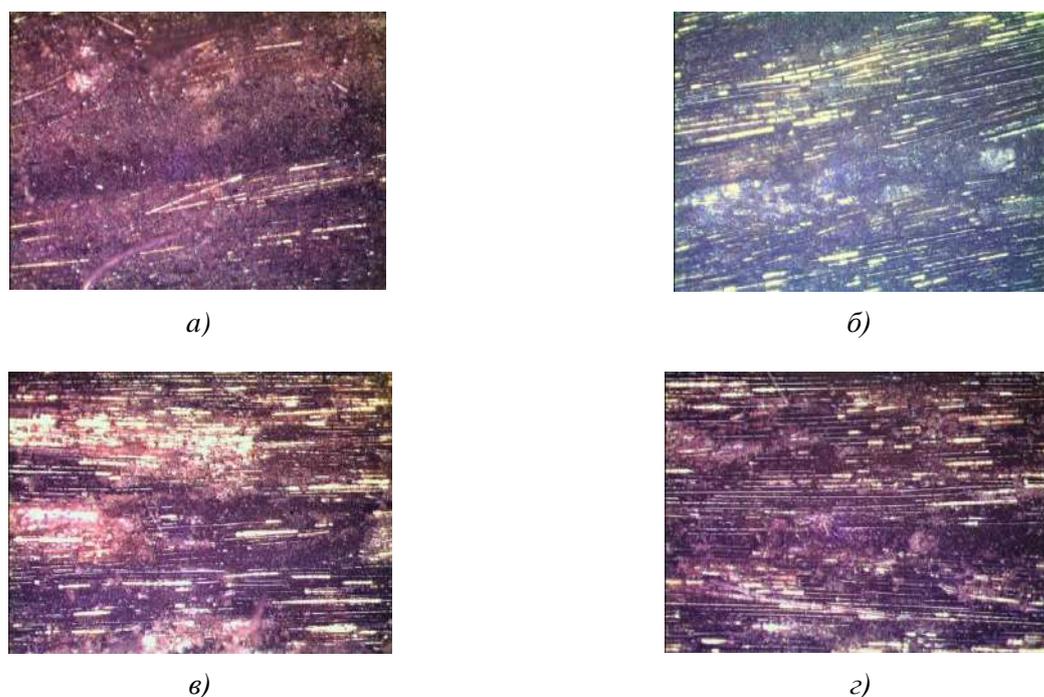


Рис. 2. Поверхность реза базальтопластика после фрезерования с применением СОЖ: а) на максимальных режимах; б) на высоких режимах; в) на средних режимах; г) на низких режимах

Выполнение механической обработки на максимальных режимах как с применением СОЖ, так и без ее использования приводит к горению связующего и интенсивному износу режущего инструмента (рис. 1а и 2а).

Без использования СОЖ наилучшее качество поверхности реза наблюдается у образца, обработанного на высоких режимах (рис. 1б) (однако наблюдается выкрашивание материала матрицы и ее расслоение), а с использованием СОЖ – у образца, обработанного на средних режимах (однако наблюдается вытаскивание волокон и растрескивание матрицы) (рис. 2в).

Применение низких режимов резания не позволяет получить хорошего качества реза (рис. 1г и 2г). Характерными дефектами базальтопластиков, обработанных как с использованием, так и без использования СОЖ является непрорезание волокон и ворсистость, что требует применения постобработки. Применение СОЖ позволяет избежать излома волокон и значительно снизить объем пиролитического остатка (рис. 2г), однако наблюдается растрескивание матрицы.

При использовании СОЖ в процессе механической обработки базальтопластика существует вероятность поглощения СОЖ в зоне реза, в результате чего свойства композита могут ухудшаться.

Следует отметить, что композит в процессе обработки подвергается воздействию СОЖ крайне непродолжительное время. При этом СОЖ обладает достаточно густой консистенцией. В совокупности эти два фактора не приводят к сорбции СОЖ композитом в процессе обработки.

Выполненные исследования позволяют судить о перспективности применения инструмента из быстрорежущей стали для выполнения механической обработки ПКМ при условии оптимизации показателей режимов резания.

Математическая модель выбора оптимального технологического процесса механической обработки ПКМ

Для обработки кромок изделий из ПКМ длиной l может быть использовано m возможных технологических процессов, отличающихся типом используемого инструмента и вариацией режимов обработки, которые являются n факторами производства. При этом каждый производственный процесс характеризуется соответствующими технологическими коэффициентами, которые определяют затраты отдельного фактора производства на единицу длины обработки при использовании данного технологического процесса. Эти коэффициенты можно представить в виде матрицы способов производства.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} \end{pmatrix} \tag{1}$$

где $a_{11}, a_{21}, \dots, a_{n1}$ – технологические коэффициенты первого производственного процесса, $a_{12}, a_{22}, \dots, a_{n2}$ – технологические коэффициенты второго производственного процесса, $a_{1m}, a_{2m}, \dots, a_{nm}$ – технологические коэффициенты m -ого производственного процесса.

В представленной матрице (1) столбцы выражают технологические процессы, а строки затраты факторов производства (на единицу длины обработки), соответствующие различным процессам.

Тогда, количество отдельных факторов, необходимое для обработки определенной длины l изделия при использовании m -ого технологического процесса будет равно $a_{1m}l, a_{2m}l, \dots, a_{nm}l$.

Анализ способов производства характеризуется конечным числом процессов, из которых выбирается один оптимальный или комбинация некоторого количества так, чтобы достигался наибольший производственный эффект.

Производственную функцию можно представить в виде системы уравнений:

$$\left. \begin{matrix} x_1 = a_{11}l; & x_1 = a_{12}l; & \dots; & x_1 = a_{1m}l \\ x_2 = a_{21}l; & x_2 = a_{22}l; & \dots; & x_2 = a_{2m}l \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_n = a_{n1}l; & x_n = a_{n2}l; & \dots; & x_n = a_{nm}l \end{matrix} \right\} \tag{2}$$

В данной системе (2) m -й столбец содержит количества отдельных факторов производства, необходимые для обработки кромок изделия длиной l при использовании m -го технологического процесса. В строках системы определяются количества того же фактора производства, необходимые для обработки кромок изделия длиной l с использованием различных технологических процессов.

Для выбора оптимального технологического процесса рассмотрим два фактора производства: 1) тип инструмента, характеризующийся периодом стойкости инструмента; 2) режим обработки, характеризующийся скоростью резания. Предположим, что обработка кромок изделий из ПКМ может осуществляться тремя технологическими процессами. Технологические коэффициенты a_{im} ($I = 1, 2; m = 1, 2, 3$), определяющие количество i -того фактора, необходимое для обработки кромок изделий ПКМ длиной l представим в виде таблицы (табл. 1).

Таблица 1

Технологическая матрица

	1	2	3	c_i
1. Период стойкости инструмента	a_{11}	a_{12}	a_{13}	c_1
2. Скорость резания	a_{21}	a_{22}	a_{23}	c_2

В последнем столбце приводится значение количества отдельных факторов, которые могут быть использованы в технологическом процессе, т. е. период стойкости инструмента не может быть меньше c_1 , а скорость резания не может быть меньше c_2 .

Обозначив через μ_1, μ_2, μ_3 «масштабы применения», то есть длину обработки кромок изделий из ПКМ с помощью каждой из рассматриваемых технологий, то задачу можно сформулировать следующим образом:

$$l = \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 = \max \quad (3)$$

При выполнении побочных условий (4):

$$\begin{aligned} a_{11}\mu_1 + a_{12}\mu_2 + a_{13}\mu_3 &\geq c_1, \\ a_{21}\mu_1 + a_{22}\mu_2 + a_{23}\mu_3 &\geq c_2. \end{aligned} \quad (4)$$

и граничных условий (5):

$$\mu_1 \geq 0; \mu_2 \geq 0; \mu_3 \geq 0. \quad (5)$$

Далее с помощью симплекс-метода определяются оптимальные значения масштабов применения способов обработки и руководствуясь их значениями определяется наиболее эффективный метод обработки.

Также возможно решение двойственной задачи, которая заключается в том, чтобы найти такие λ_1 и λ_2 , чтобы выполнялось условие (6):

$$v = c_1\lambda_1 + c_2\lambda_2 = \min, \quad (6)$$

При выполнении побочных условий (7):

$$\begin{aligned} a_{11}\lambda_1 + a_{21}\lambda_2 &\geq l, \\ a_{12}\lambda_1 + a_{22}\lambda_2 &\geq l, \\ a_{13}\lambda_1 + a_{23}\lambda_2 &\geq l. \end{aligned} \quad (7)$$

и граничных условий (8):

$$\lambda_1 \geq 0; \lambda_2 \geq 0. \quad (8)$$

Применяя симплекс метод, определяются значения λ_1 и λ_2 , тогда $v_{\min} = l_{\max}$.

Заключение

Для обеспечения высокого качества механической обработки изделий из ПКМ, повышения производительности процесса их резания и снижения себестоимости технологического процесса необходимо решить ряд задач, связанных с изучением кинематики процесса резания, геометрии и изнашивания режущего

инструмента, применяемых инструментальных материалов, деформации и стружкообразования при резании, тепловых явлений, сопровождающих процесс резания, функционирования системы резания, ее оптимизации и управления, а также точности и качества обработанной поверхности изделий из ПКМ.

Комплексное изучение этих вопросов позволит разработать новые прогрессивные технологические методы и рекомендации механической обработки различных видов ПКМ, определить пути интенсификации процесса резания за счет комбинации поверхностных и энергетических воздействий на ПКМ, оптимизировать параметры обработки и разработать технологические решения по их изменению.

«Материал подготовлен в рамках научных исследований по проекту № FSFM-2020-0011 (2019-1342), экспериментальные исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования МАДИ»

Библиография

1. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Лашов О.А., Подживотов Н.Ю., Качан Д.В. Расчет напряжений в слоистом материале // Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). С. 93–106.
2. Тимошков П.Н., Хрульков А.В., Язвенко Л.Н. Композиционные материалы в автомобильной промышленности (обзор) // Труды ВИАМ. 2017. № 6 (54). С. 7.
3. Баурова Н.И., Макаров К.А. Механическая обработка деталей машин из полимерных композиционных материалов // Технология металлов. 2017. № 2. С. 15–19.
4. Kosenko E.A., Baurova N.I., Zorin V.A. Service properties of composites with various types of hybrid matrices // Russian Metallurgy (Metally). 2020. V. 2020, N. 13. P. 1526–1530.
5. Буянов И.А., Малышева Г.В., Гузева Т.А., Федоров А.А. Современные технологии получения сквозных отверстий в углепластиках в процессе формования // Современные наукоемкие технологии. 2018. № 8. С. 43–47.
6. Болотников И.С., Косенко Е.А. Способы механической обработки деталей машин, изготовленных из волокнистых полимерных композиционных материалов (обзор) // Ремонт. Восстановление. Модернизация. 2021. № 6. С. 35–38.
7. Котов С.А., Дябин Н.А., Казарян М.А., Сачков В.И. Современные полимерные композиционные материалы и возможности их лазерной обработки // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2018. № 10–12 (258–260). С. 82–104.
8. Geigera N., Davimb J. P., Szalaya T. Advanced cutting tools and technologies for drilling carbon fibre reinforced polymer (CFRP) composites: A review // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2019. V. 125. Номер статьи 105552.
9. Раскутин А.Е., Хрульков А.В., Гирш Р.И. Технологические особенности механообработки композиционных материалов при изготовлении деталей конструкций (обзор) // Труды ВИАМ. 2016. № 9 (45). С. 12.
10. Минибаев М.И., Усачева М.Н., Дышенко В.С., Гончаров В.А. Приспособление и инструмент для изготовления образцов из полимерных композиционных материалов на станке с ЧПУ (обзор) // Труды ВИАМ. 2021. № 4 (98). С. 100–109.
11. Лобанов Д.В. Разработка и реализация технологических методов создания, изготовления и выбора фрезерного инструмента для эффективной обработки композиционных неметаллических материалов: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.02.07 / Лобанов Дмитрий Владимирович; ФГБОУ ВПО «Братский государственный университет»; ФГБОУ ВПО «Новосибирский государственный университет». Новосибирск, 2013. 381 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СЦИНТИЛЛЯТОРА НА ОСНОВЕ СИНТИНА

^{1,2}Вересникова А.В., ²Исупова З.Ю., ²Калажиков З.Х.,
²Пшуков А.М.*, ²Хаширова С.Ю., ²Эльчепарова С.А.

¹*Институт ядерных исследований РАН*

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

*pshukov1959@mail.ru

В работе представлены результаты исследования оптических и люминесцентных свойств сцинтиллятора на основе промышленного продукта синтина с добавками. Определен оптимальный состав сцинтиллятора для раствора синтин. Ожидается, что результаты оптимизации будут использованы при разработке сцинтилляционного детектора большой массы. Исследования проводились с помощью спектрофотометра «ПЭ-3000 УФ» и люминесцентным спектрометром PerkinElmer LS 55.

Ключевые слова: безнейтринный двойной бета распад, синтин, фотолюминесценция, люминесценция, оптические свойства, добавка PPO, добавка POPOP, добавка bis-MSB, нейтрино, неодим.

INVESTIGATION OF SPECTRAL AND LUMINESCENT CHARACTERISTICS OF A SCINTILLATOR BASED ON SINTIN

^{1,2}Veresnikova A.V., ²Isupova Z.Yu., ²Kalazhikov Z.Kh.,
²Pshukov A.M., ²Khashirova S.Yu., ²Elcheparova S.A.

¹*Institute of Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The paper presents the results of a study of the optical and luminescent properties of a scintillator based on the industrial product sintin with additives. The optimal composition of the scintillator for the sintin solution has been determined. It is expected that the optimization results will be used in the development of a high-mass scintillation detector. The studies were carried out using a PE-3000 UV spectrophotometer and a PerkinElmer LS 55 luminescent spectrometer.

Keywords: neutrinoless double beta decay, syntin, photoluminescence, luminescence, optical properties, PPO additive, ROROR additive, bis-MSB additive, neutrino, neodymium.

Детекторы жидких сцинтилляторов (ЖС) широко применяются в физике нейтрино на протяжении нескольких десятилетий [1]: измерение угла смешивания нейтрино θ_{12} в KamLAND [2], точное измерение солнечных нейтрино в Борексине [3] и наблюдение осцилляции нейтрино, вызванной θ_{13} в DayBay [4]. Учитывая высокий световыход, хорошую прозрачность и относительно низкую цену, этот тип детектора также принят на вооружение подземной нейтринной обсерваторией (JUNO) [5, 6]. Поскольку чувствительность обусловлена точным измерением в энергетическом спектре, важнейшим требованием к детектору является улучшенное энергетическое разрешение $\sim 3\%$ при 1 МэВ [5].

Такие оптические и люминесцентные свойства будущего сцинтиллятора, как прозрачность, максимум поглощения, оптическая стабильность и максимум люминесценции являются определяющими и позволяют судить, в какой мере эффективным будет сцинтиллятор при решении поставленных задач: чем выше световыход, тем лучше энергетическое разрешение и физическая чувствительность. Таким образом, одним из ключевых моментов разработки детектора является максимальное увеличение световыхода.

Важной частью разработки чистого ЖС детектора является выбор правильного сцинтиллятора (фтора) и шифтера, а также их концентрации. Выбор влияет на спектральное распределение светоотдачи и эффективность обнаружения, поскольку каждый фотодетектор имеет свою область спектральной чувствительности. В данной работе представлены результаты исследования новой среды ЖС на основе синтина, впервые предложенный в БНО ИЯИ РАН [7, 8] с 2,5-дифенилоксазолом (РРО) и 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензолом (РОРОР), 1,4-бис(2-метилстирил)бензол (bis-MSB) в качестве предпочтительного фтора и преобразователя.

Как правило, каждая экспериментальная группа занимается оптимизацией состава сцинтиллятора в соответствии со своими потребностями. В данном случае это сделано для улучшения сцинтилляционных характеристик и минимизации количества используемых компонентов сцинтиллятора. Полученные количественные характеристики, предполагается использовать в расчетах эффективности регистрации при создании жидких органических сцинтилляторов, нагруженных металлами (РЗЭ – Nd, Gd, Yb и др.) для крупногабаритных детекторов и экспериментах в области нейтринной физики, в частности для исследования безнейтринного двойного бета-распада Nd-150.

Методика эксперимента

Спектрофотометр ПЭ-3000УФ. Исследование прозрачности синтина, перед приготовлением сцинтиллятора на его основе, проводилось на спектрофотометре ПЭ-3000УФ.

Люминесцентный спектрометр PerkinElmer LS 55. Прибор предназначен для регистрации стационарных спектров флуоресценции образцов в различных агрегатных состояниях. Люминесцентный спектрометр LS 55 может работать в одном из четырех режимов – флуоресценция, фосфоресценция, хеми- и биолюминесценция. Управление осуществляется с персонального компьютера с помощью программы FL WinLab.

*Аналитические весы ALC-210d4Acculab*с точностью взвешивания до четвертого знака после запятой. (Цена деления 0,0001 г, предел взвешивания 110 г).

Для приготовления растворов РРО+синтин, bis-MSB и РОРОР+синтин брали соответствующие соли марки «о.с.ч.».

Чтобы приготовить исходный раствор РРО с концентрацией 7 г/л брали точную навеску РРО 0,35 г, растворяли в небольшом количестве чистого синтина и доводили объем до 50 мл тем же растворителем.

Растворы меньших концентраций готовились в мерных колбах на 25 мл путем кратного разбавления исходного раствора синтином, как показано в табл. 1.

Таблица 1

Приготовление различной концентрации растворов из РРО 7 г/л и РРО 5 г/л в синтине в объеме 25 мл

Номер образца и конц. исход. растворов РРО в синтине	Концентрация РРО в растворе, г/л	Объем (аликвота) РРО в синтине, мл
1 – из 5 г/л	0,5	2,5
2 – из 7 г/л	1,0	3,5
3 – из 5 г/л	1,5	7,5
4 – из 7 г/л	2,0	7,1
5 – из 5 г/л	2,5	15,6
6 – из 7 г/л	3,0	10,7
7 – из 7 г/л	4,0	14,2
8 – из 7 г/л	5,0	17,8
9 – из 4г/л	6,0	21,4

Исходный раствор РОРОР готовили по аналогичной методике. Для получения раствора с концентрацией 10 мг/л точную навеску РОРОР 0,0001 г растворяли в 100 мл синтина. Другие концентрации растворов готовили в соответствии с табл. 2.

Таблица 2

Приготовление различной концентрации растворов из РОРОР 10 мг/л в синтине

Номер образца	Концентрация РОРОР в растворе, мг/л	Объем (аликвота) РОРОР в синтине, мл	V _{общ} , мл
1.	1	2,5	25
2.	2	5	25
3.	3	7,5	25
4.	4	10	25
5.	5	12,5	25
6.	6	15	25
7.	7	17,5	25
8.	8	20	25
9.	9	22,5	25

Чтобы приготовить исходный раствор bis-MSB с концентрацией 7 г/л брали точную навеску шифтера 0,0007 г, растворяли в небольшом количестве чистого синтина и доводили объем до 100 мл тем же растворителем.

Растворы меньших концентраций готовились в мерных пробирках на 15 мл путем кратного разбавления исходного раствора синтином, как показано в табл. 3.

Таблица 3

Состав ЖС (РОО и bis-MSB в синтине)

Концентрация РОО в растворе, г/л	Концентрация bis-MSB в растворе, мг/л
1	0,01
2	1
2	4
2	7
2,5	7
3	7
4	7

Результаты и их обсуждения

1. Исследование прозрачности синтина

Высокая прозрачность жидких сцинтилляторов необходима при создании на их основе сцинтилляционных детекторов больших размеров с массой вплоть до нескольких сотен тонн. Спектры поглощения каждого образца синтина, который использовался для приготовления растворов, был измерен с помощью спектрофотометра «ПЭ-3000 УФ» с кварцевыми кюветами длиной 3,5 и 10 см.

Длина поглощения света в синтине определяется по методу, описанному в работе [9] и составила 25 ± 2 м на длине волны 420 нм. Спектр поглощения приведен на *рис. 1*.

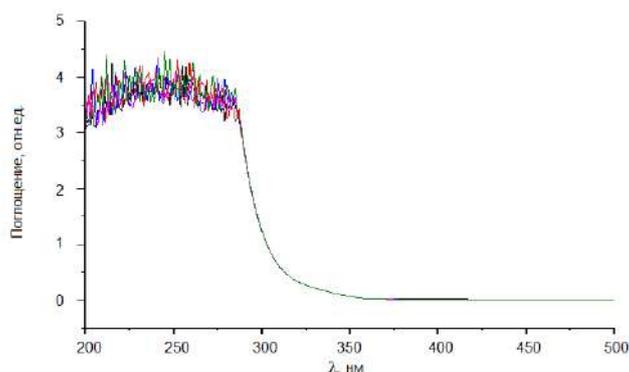


Рис. 1. Зависимость поглощения синтина от длины волны в 10 см бюксе

Учитывая, что измерения в люминесцентном спектрофотометре LS 55 проводились в кварцевых кюветах толщиной 12 мм, полученные значения длины прозрачности синтина, вполне достаточны, для измерения люминесцентных характеристик сцинтиллятора.

2. Оптимизация состава жидких органических сцинтилляторов на основе синтина

Во время распространения фотон может либо поглощаться или рассеиваться в объеме детектора, либо поглощаться при достижении оптических границ, таких как ФЭУ. Поглощение может происходить на любом компоненте ЖС в соответствии с законом Бера – Ламберта и спектром поглощения каждого компонента. Новый фотон с большей длиной волны может быть испущен, если исходный фотон поглощается PPO, POPOP или bis-MSB. Вероятность переизлучения определяется как конверсионная эффективность флуоресценции (КЭФ). Таким образом, ключевые оптические параметры состоят из спектров излучения PPO, POPOP и bis-MSB, спектров поглощения и возбуждения ЖС, PPO, POPOP и bis-MSB, а также зависящих от длины волны конверсионной эффективности флуоресценции PPO, POPOP и bis-MSB.

В данной работе спектры излучения сцинтилляторов на основе синтина с добавками PPO, POPOP и bis-MSB (рис. 4, 8, и 12) были измерены с помощью высокоточного люминесцентного спектрофотометра LS55 фирмы PerkinElmer. Измерения основных люминесцентных характеристик описаны ниже.

а) Синтин + PPO

При создании жидкого сцинтиллятора традиционно в качестве сцинтиллирующей добавки применяется PPO.

Для измерения спектров излучения были приготовлены серии растворов с различной концентрацией PPO в синтине (см. табл. 1).

Для каждого образца, максимумы длин волн возбуждения и излучения предварительно определяли с помощью функции Pres-Scan, а точные измерения спектров излучения растворов проводили с помощью функции Emission. Спектр излучения, записывался с использованием фиксированной длины волны возбуждения. Значения максимумов длин волн спектров возбуждения после их определения передавались из подфункции Pres-Scan в Emission. Полученные спектры приведены на рис. 2.

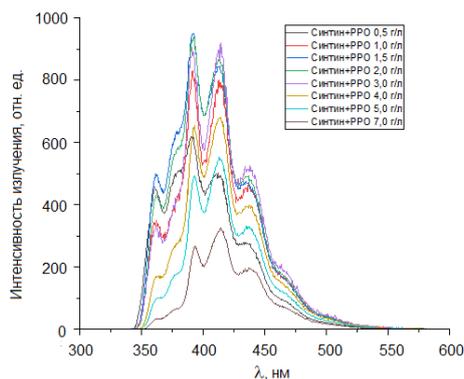


Рис. 2. Спектры излучения растворов синтин+PPO от концентрации PPO (от 0,5 до 7 г/л)

Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации от 0,5 г/л PPO в растворе, интенсивность излучения увеличивается до определенной концентрации, потом падает.

Для количественной оценки изменения относительного КВ флуоресцирующего раствора при фотовозбуждении, использовали известный факт пропорциональности значения КВ площади под пиками излучения.

Используя значения площадей, сумма дискретных значений интенсивности излучения в диапазоне длин волн от 320 нм до 570 нм, под спектрами излучения растворов различных концентраций PPO, получили зависимости, представленные на рис. 3 и 4.

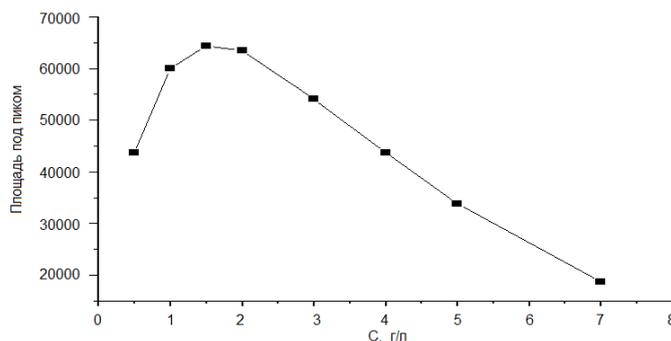


Рис. 3. Зависимость площади под пиком спектра излучения от концентрации PPO от 0,5 до 7 г/л

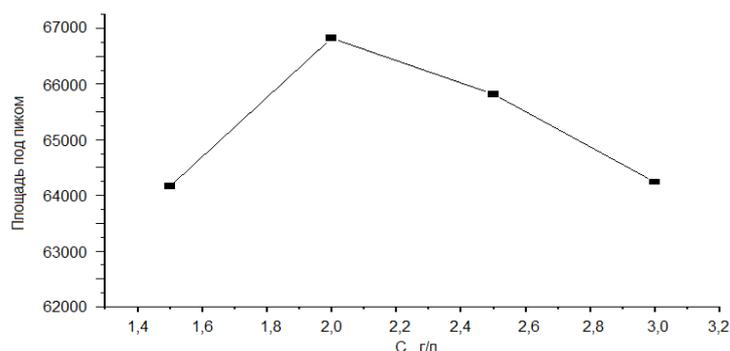


Рис. 4. Зависимость площади под пиком спектра излучения от концентрации РРО от 1,5 до 3 г/л

По оси ординаты отложены площади по оси абсцисса значения концентрации РРО в растворе. Общее количество фотонов испускаемых РРО, линейно увеличивается с концентрацией РРО, пока не достигнет значения 2 г/л. Данная концентрация дает точку нормализации, при которых обнаруживается наибольший КВ раствора. Выше этой концентрации рост выходит на плато и при более высоких концентрациях падает (рис. 3 и 4). Относительный КВ увеличивается более чем на 35 % при повышении концентрации РРО с 0,5 г/л до 2 г/л.

Дальнейшие исследования проводились с использованием найденного значения концентрации 2 г/л РРО в растворе.

Линия спектра фотолюминесценции раствора концентрации 2 г/л РРО была разложена на составляющие с использованием функций Лоренца, с возможностью задания асимметрии в специализированной системе CasaXPS. На спектре видно, что присутствуют области, где пики имеют более низкое значение параметра ПШПВ, поэтому, для более точного описания, несколько пиков были специально ограничены до 15 нм по ПШПВ. В конечном итоге, спектр был описан с использованием 7 пиков (рис. 5).

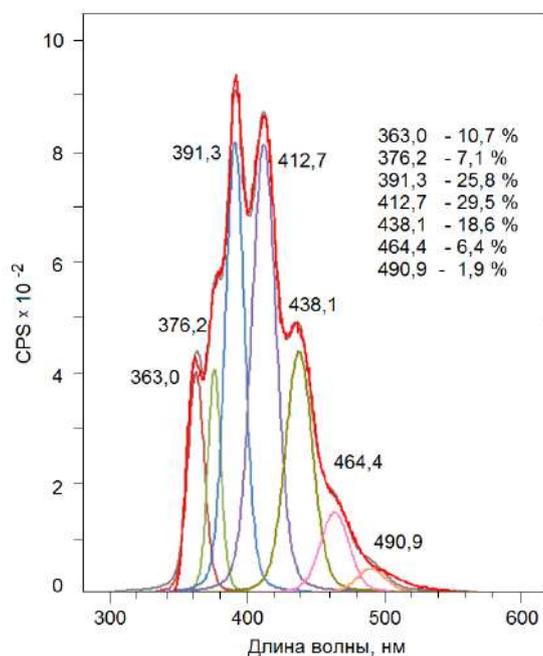


Рис. 5. Аппроксимация спектра излучения сцинтиллятора синтин + РРО 2 г/л

Видно, что спектр излучения раствора синтин + РРО 2 г/л разлагается на 7 базовых линий при этом линии 363 нм и 376 нм не попадают в область хорошей чувствительности ФЭУ. Кроме этого, они накладываются на область спектра собственного возбуждения. Эти пики составляют 18 % от общей площади спектра, линия 391 нм с вкладом 26 % значительно меньше максимальной (420 нм) чувствительности ФЭУ (см. рис. 10).

В связи с этим, для увеличения выхода света собственного излучения РРО из раствора и эффективной регистрации ФЭУ, необходимо его сместить в область, максимально близкой к 420 нм. В жидких органических сцинтилляторах в качестве сместителей спектров традиционно применяются так называемые шифтеры. В данной работе использовались шифтеры РОРОР и bis-MSB.

б) синтин +РОРОР

Исследовались спектры излучения шифтера РОРОР в синтине с различными концентрациями, (см. табл. 2) с точки зрения их согласованности с максимальной чувствительностью ФЭУ.

Измерения спектров возбуждения и излучения измерялись на люминесцентном спектрометре PerkinElmer LS 55, аналогично, как и с растворами синтин + РРО.

На рис. 6 показаны спектры излучения растворов синтин + РОРОР. Видно, что с увеличением содержания РОРОР в чистой синтине вплоть до 7 мг/л КЭФ растет. Из сравнения спектров найдено, что оптимальное значения содержания РОРОР в синтине получается в интервале от 3 до 4 мг/л.

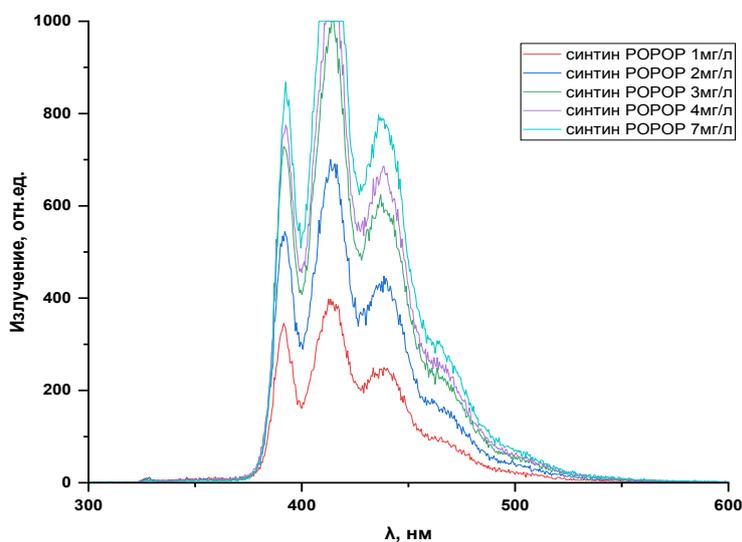


Рис. 6. Спектры излучения растворов синтин+РОРОР 1-7 мг/л

На рис. 7 приводятся спектры излучения для оптимальных содержаний РРО и РОРОР, где виден сдвиг между спектрами излучения различной концентрации.

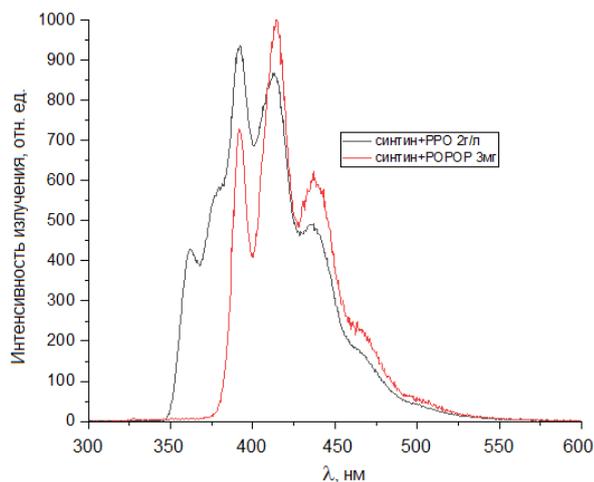


Рис. 7. Спектры излучения растворов синтин + РРО (2 г/л) и синтин+РОРОР (3 мг/л)

Используя найденные оптимальные значения концентрации РРО и РОРОР, приготовили сцинтиллятор состава: синтин + 2 г/л РРО + 3 мг/л РОРОР.

С целью определения согласованности спектров излучения сцинтиллятора с ФЭУ был проведен анализ.

На рис. 8 и приводится зависимость квантовой эффективности и фототока (потока электронов, излучаемый фотокатодом под действием оптического излучения), от длины волны падающего на фотокатод излучения для ФЭУ R5912 фирмы Hamamatsu, который применялся в подготовительных исследованиях в нейтринном эксперименте DAYBAU. Из рисунка видно, что максимум фототока приходится на область 420 нм.

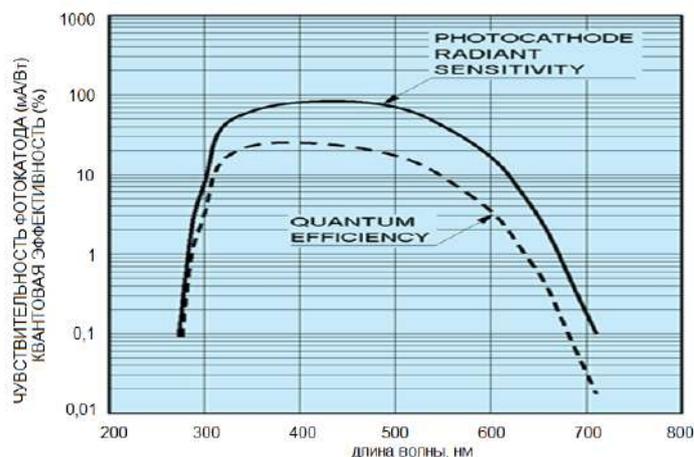


Рис. 8. Зависимость квантовой эффективности ФЭУ R5912

В то же время сцинтиллятор синтин, с добавкой РОРОР имеет сложный спектр излучения с тремя отчетливыми максимумами (рис. 9).

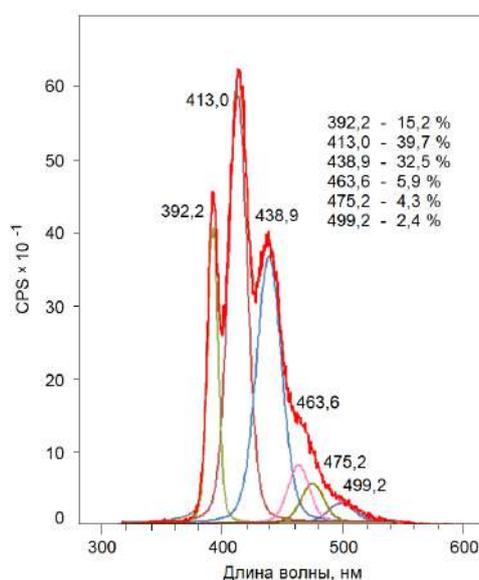


Рис. 9. Разложение спектра излучения готового сцинтиллятора (синтин + PPO 2г + РОРОР 3мг) на базовые линии

Как видно рис. 8 и 9 значительная часть, порядка 15 % интенсивного излучения не попадает в область высокой квантовой эффективности ФЭУ. Максимум пика с длиной волны 413 нм, порядка 40 % излучения все еще не совпадает с максимумом 420 нм чувствительности ФЭУ. Кроме того, не стоит забывать, что шифтеры имеют свою конверсионную эффективность обычно не превышающий 40 % и их добавки приводят к значительному падению общей эффективности. Добавка традиционного шифтера РОРОР в синтин не дает возможного максимального значения эффективности регистрации первичного излучения.

В связи с этим актуальным остается поиск новых шифтеров, спектр излучения которых лучше согласуется с квантовым выходом фото катода ФЭУ.

В последнее время для оптимизации ЖС нейтринных детекторов вызывает большой интерес шифтер bis-MSB [10]. В свою очередь, в данной работе мы исследовали сцинтилляторы на основе синтина с добавками PPO и bis-MSB.

в) синтин + PPO+ bis-MSB

Были приготовлены растворы различных концентрации (см. табл. 3).

Для каждой концентрации спектр излучения определяли путем измерения сцинтилляционного света, возникающего при фотовозбуждении, аналогично с растворами PPO и РОРОР. На рис. 10 показаны спектры излучения разных композиций PPO и bis-MSB.

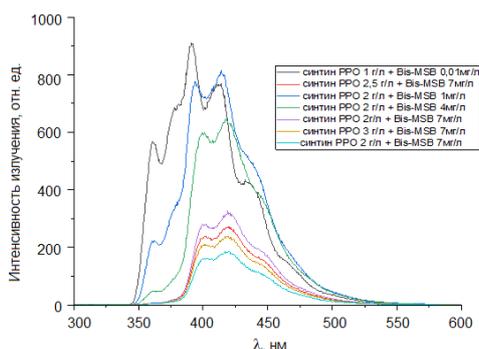


Рис. 10. Спектры излучения растворов синтин + PPO + bis-MSB для 7 композиций ЖС

Видно, что с увеличением концентрации bis-MSB спектр излучения трансформируется, интенсивность излучения падает, а состав длин волн смещается в «видимую» для ФЭУ область.

На рис. 11 приводится спектр фотолюминесценции раствора синтин + 2 г/л PPO + bis-MSB 4 мг/л, разложенный на составляющие с использованием функций Лоренца.

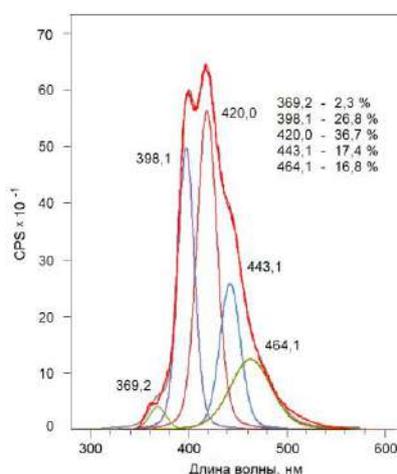


Рис. 11. Спектр излучения раствора синтин +2 г/л PPO + bis-MSB 4мг/л

Видно, что спектр излучения сцинтиллятора синтин + PPO 2 г/л + bis-MSB 4 мг/л разлагается на 5 базовых линий при этом доля линии 398 и 420 нм составила 64 % от всей площади и эти линии попадают в область максимальной чувствительности ФЭУ.

Очевидно, что спектр излучения данного состава сцинтиллятора существенно лучше согласуется с областью чувствительности ФЭУ, а его состав синтин +2 г/л PPO + bis-MSB 4мг/л является оптимальным.

Для количественной оценки эффективности перекачки спектра в область чувствительности ФЭУ проведен анализ спектров излучения с условной разбивкой на два разных интервала длин волн. Первая область от 300 до 550 нм, охватывающий весь диапазон спектра излучения сцинтиллятора. Вторая область от 395 до 550 нм соответствующий области высокой чувствительности ФЭУ. На рис. 12 приводится зависимость отношения площадей во втором интервале по отношению к первому в зависимости от концентрации шифтера bis-MSB.

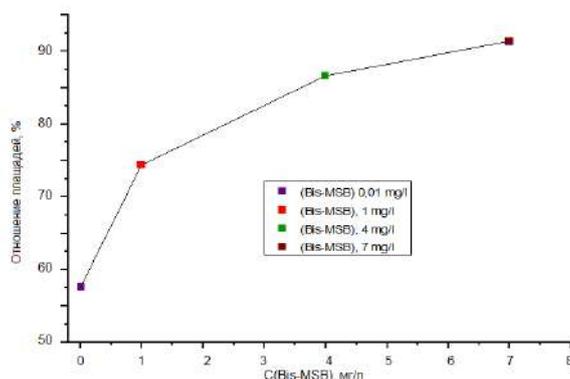


Рис. 12. Зависимость отношений площадей в пределах длин волн от 300 до 550 нм к диапазону чувствительности ФЭУ от 395 до 550 нм от концентрации bis-MSB (0,01–7 мг/л)

Видно, что с увеличением содержания bis-MSB от 1 мг/л до 4 мг/л увеличивается доля спектра максимально совпадающий со спектром максимальной чувствительности ФЭУ. Однако дальнейшее повышение концентрации bis-MSB не приводит к улучшению эффективности регистрации. Добавление большего количества шифтера только смещает доли фотонов от максимума излучения PPO к максимуму излучения bis-MSB при достижении ФЭУ, из-за переизлучения часть света теряется. Для синтина с высокой прозрачностью, свет, излучаемый PPO, может достигать ФЭУ, не поглощаясь шифтером. В связи с этим, для дальнейшей оптимизации сцинтиллятора на основе синтина, необходим расчет эффективности регистрации первичного света в объеме детектора пилотной установки.

Таким образом, в работе проведены исследования растворов синтина с сцинтиллятором PPO, шифтерами POPOP и bis-MSB. Показано, что раствор на основе синтин + PPO (2г/л) + bis-MSB (4мг/л) является более эффективным сцинтиллятором. Такой состав жидкого органического сцинтиллятора может быть использован при создании крупногабаритных детекторов для исследования безнейтринного двойного бета распада Nd-150.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, мнемокод FZZR-2022-0004.

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность канд. физ.-мат. наук, старшему научному сотруднику ИЯИ РАН ОЛВЭНА Игорю Романовичу Барабанову и канд. хим. наук, старшему научному сотруднику УНИИД КБГУ Анете Ахмедовне Кокоевой за советы, ценные замечания при работе и помощь в оформлении данной статьи.

Библиография

1. Cowan C.L., Reines F., Harrison F.B., Kruse H.W., McGuire A.D. Detection of the free neutrino: A Confirmation // *Science*. 1956. N 124. P. 103–104.
2. Abe S., Ebihara T., Enomoto S., Furuno K., Gando Y., Ichimura K., Ikeda H., Inoue K., Kibe Y., Kishimoto Y., Koga M., Kozlov A., Minekawa Y., Mitsui T., Nakajima K., Nakajima K., Nakamura K., Nakamura M., Owada K., Shimizu I., Shimizu Y., Shirai J., Suekane F., Suzuki A., Takemoto Y., Tamae K., Terashima A., Watanabe H. Precision Measurement of Neutrino Oscillation Parameters with KamLAND // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 1, N 1. P. 52–61.
3. Arpesella C., Back H.O., Balata M., Bellini G.B. Direct Measurement of the Be-7 Solar Neutrino Flux with 192 Days of Borexino Data // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 39, N 12. P. 101.
4. An F.P., Bai J.Z., Balantekin A.B., Band H.R., Beavis D., Beriguete W., Bishai M., Blyth S., Boddy K., Brown R.L. Observation of electron-antineutrino disappearance at Daya Bay // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 51, N 7. P. 108.
5. Adam T., An F., An G., An Q., Anfimov N., Antonelli V., Baccolo G., Baldoncini M., Baussan E., Bellato M., Bezrukov L., Djurcic D.Z. JUNO Conceptual Design Report // *Phys. Rev. Lett.* 2015. V. 75, N 6. P. 328.
6. An F., An G., An Q., Baussan E., Bellato M. Neutrino Physics with JUNO // *Physics*. 2016. V. 192, № 1. P. 224.
7. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина. Препринт ИЯИ РАН 1442/2019. М., 2019. 14 с.
8. Пшуков А.М., Азизов И.К., Шериева Э.Х. Участие электронных уровней синтина в образовании центров люминесценции // *Прикладная физика*. 2019. № 3. С. 86–91.
9. Пшуков А.М. Сцинтилляторы на основе LiF, активированного окислами поливалентных металлов. Препринт ИЯИ РАН 1282/2011. М., 2011. 8 с.
10. Wurm M., Beacom J.F., Bezrukov L.B., Dasgupta B., Horiuchi S., Ciemniak C., VonFeilitzsch F., Göger-Neff M., Hellgartner D., Lewke T., Meindl Q., Möllenberg R., Oberauer L., Potzel W., Thorne F., Tippmann M., Winter J., Bick D., Hagner C., Lorenz S. Large-volume detector at the Baksan Neutrino Observatory for studies of natural neutrino fluxes for purposes of geo- and astrophysics // *Astropart. Phys.* 2012. V. 35. P. 685–697.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
НА ОСНОВЕ НЕОДИМА И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЖИДКИХ
ОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ**

^{1,2}Вересникова А.В., ²Исупова З.Ю., ²Калажоков З.Х.,
²Пшуков А.М.*, ²Хаширова С.Ю., ²Эльчепарова С.А.

¹*Институт ядерных исследований РАН*

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

*pshukov1959@mail.ru

В работе приводятся результаты исследований по получению новых комплексных соединений неодима с полиэлектролитом – полиметакрилатом гуанидина, для создания жидких органических сцинтилляторов. Анализ состава и структуры синтезированных комплексных соединений подтверждены с использованием современных физико-химических методов исследования. Установлено, что образование комплекса происходит за счет взаимодействия ионов неодима с атомом кислорода карбоксилат-иона и атомом азота аминной группы в водорастворимом полиэлектролите.

Ключевые слова: безнейтринный двойной бета-распад, жидкий сцинтиллятор, синтин, оптические свойства, полиэлектролит, полиметакрилат гуанидина, редкоземельные элементы, ионы неодима.

**PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF METAL COMPLEX COMPOUNDS BASED
ON NEODYMIUM AND POLYELECTROLYTES FOR THE CREATION
OF LIQUID ORGANIC SCINTILLATORS**

^{1,2}Veresnikova A.V., ²Isupova Z.Yu., ²Kalazhokov Z.Kh., ²Pshukov A.M.,
²Khashirova S.Yu., ²Elcheparova S.A.

¹*Institute of Nuclear Research of the Russian Academy of Sciences*

²*Kabardino-Balkarian State University*

The paper presents the results of research on the production of new complex compounds of neodymium with polyelectrolyte-guanidine polymethacrylate, for the creation of liquid organic scintillators. The analysis of the composition and structure of synthesized complex compounds has been confirmed using modern physico-chemical methods. It is established that the formation of the complex occurs due to the interaction of neodymium ions with the oxygen atom of the carboxylate ion and the nitrogen atom of the amine group in a water-soluble polyelectrolyte.

Keywords: neutrinoless double beta decay, liquid scintillator, synthin, optical properties, polyelectrolyte, polymethacrylate guanidine, rare earth elements, neodymium ions.

В настоящее время жидкие органические сцинтилляторы, нагруженные изотопами редкоземельных элементов, широко используются для решения фундаментальных и прикладных задач нейтринной физики [1–3]. Детектирование антинейтрино, основанное на обратном бета-распаде, стало возможным благодаря развитию и применению высокочувствительных Gd-содержащих жидких органических сцинтилляторов [4–6]. Гадолиний и неодим принадлежат к одному и тому же семейству элементов *f*-оболочки, что в значительной степени определяет свойства соединений Gd/Nd, используемых для создания жидких органических сцинтилляторов, и способы получения этих соединений.

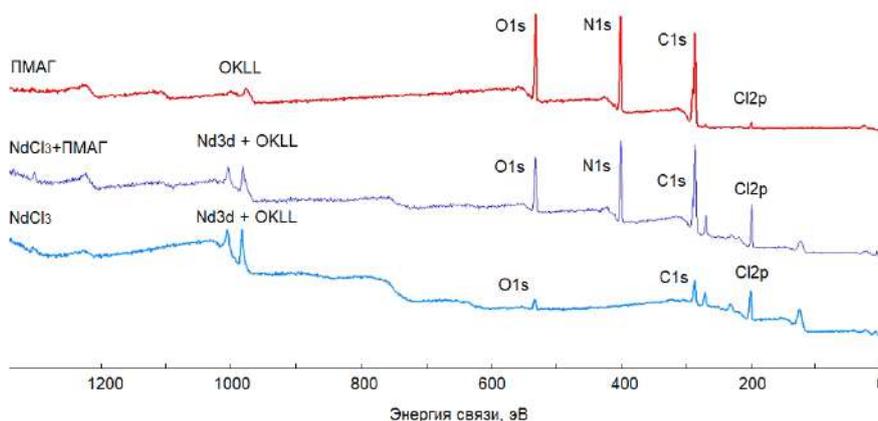


Рис. 1. Обзорные спектры образцов NdCl_3 и NdCl_3 +ПМАГ и ПМАГ

Для установления химических соединений, образуемых элементами на поверхности исследуемых образцов, был проведен анализ спектров высокого разрешения фотоэлектронных линий и их химических сдвигов. При этом, для образцов NdCl_3 корректировка зарядового смещения пиков осуществлялась по положению линии C1s углерода, представляющего собой органические загрязнения из атмосферы и приравненного к значению 284,8 эВ. При анализе же пиков образцов ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ, положение пика C1s принималось равным 284,58 эВ, соответствующее линии C-C/C-H углерода, входящего в состав полимера [23].

Влияние добавки NdCl_3 на содержание тех или иных групп, входящих в цепочки полимера было проанализировано методом наложения спектров линии C 1s снятого для образцов ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ (рис. 2). Из сравнения спектров видно, что линия C 1s углерода, входящего в состав этих образцов претерпевает наиболее значительные трансформации в диапазоне энергий связи 286 ÷ 288,2 эВ.

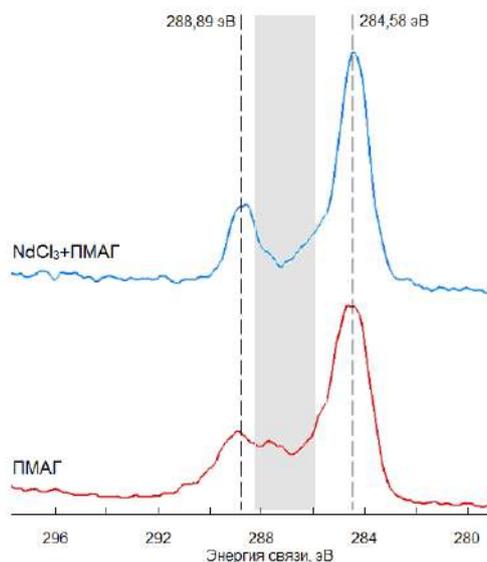


Рис. 2. Сравнительный анализ спектров образцов ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ

Для выяснения природы происходящих трансформаций при добавлении NdCl_3 , был проведен анализ спектров линий C 1s углерода в образцах ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ. На рис. 3 (а, б) приведены разложения линий C 1s полимера в образцах ПМАГ и NdCl_3 +ПМАГ, где аналогично результатам работы [23] использованы компоненты: C-C/C-H (284,58 эВ), C-C=O (285,19 эВ), C-N (285,82 эВ), C-O (286,57 эВ), C=O (287,8 эВ, [24]), и O-C=O компонента, с энергией связи 288,82 эВ. Для полного описания спектра был добавлен дополнительный пик с 289,46 в высокоэнергичной части спектра, который вероятнее всего может быть отнесен к группам N-C*=O, HO-C*=O [25].

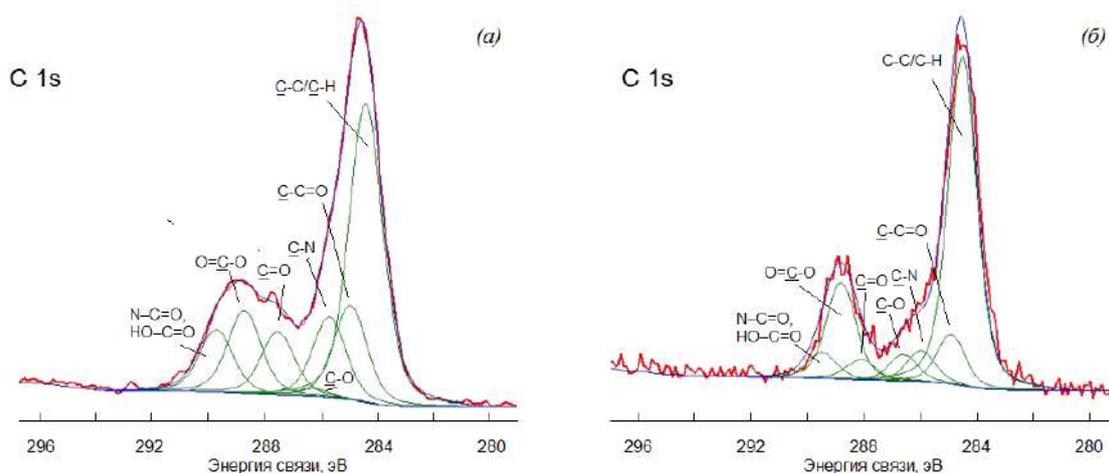


Рис. 3. Разложения спектров C 1s для углерода в ПМАГ и ПМАГ+ NdCl₃

Из результатов анализа химических состояний видно, что в ПМАГ+NdCl₃ произошло уменьшение количества связей C-O, C=O и C-N (табл. 1).

Таблица 1

Значение энергии связи в структурах ПМАГ и ПМАГ+NdCl₃

Энергия связи, эВ	Хим. связь	ПМАГ	ПМАГ+NdCl ₃
		концентрация, ат.	
284,58	C-C/C-H	43,33	56,94
285,19	C-C=O	13,56	8,53
285,82	C-N	11,66	5,33
286,57	C-O	1,14	4,55
287,80	C=O	9,13	3,57
288,82	O=C-O	12,02	16,69
289,46	N-C*=O, HO-C*=O	9,06	4,4

Также, для выяснения возможных изменений в электронной структуре добавляемого компонента при образовании комплекса, было проанализировано химическое состояние атомов неодима для образцов NdCl₃ и ПМАГ+NdCl₃, и произведено сравнение спектров дублета неодима Nd 3d методом наложения линий (рис. 4).

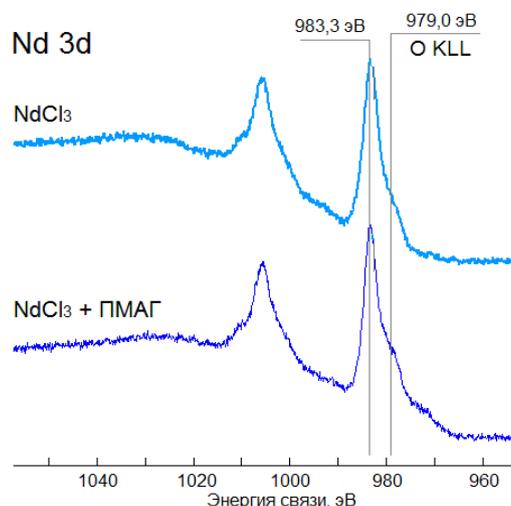


Рис. 4. Наложение линий дублета Nd3d неодима, входящего в состав образцов: NdCl₃ и NdCl₃+ПМАГ

Здесь видно, что в образцах NdCl_3 и ПМАГ+ NdCl_3 линии Nd 3d имеют практически идентичную структуру, за исключением небольшого увеличения интенсивности фотоэлектронов на энергии связи 979,0 эВ. Это, как правило, связано с перекрытием спектра дублета Nd 3d с линией оже-перехода кислорода, максимум которой приходится на энергию связи 976–980 эВ [25] и которого в ПМАГ+ NdCl_3 содержится гораздо больше, судя по обзорным спектрам.

При анализе колебательных спектров комплексов чаще всего используют приближенный подход. Рассматривается фрагмент, включающий одну молекулу или лиганд.

Масса центрального атома велика, силовая постоянная металл-лиганд относительно мала, а значит колебательное взаимодействие лигандов между собой минимально.

ИК-спектральное исследование синтезированных мономеров и полимеров осуществили на спектрофотометре «PerkinElmer FT-IR» с использованием порошкообразных образцов при частоте от 4000 до 450 см^{-1} .

Сравнение ИК-спектров [26] ПМАГ и его комплекса NdCl_3 +ПМАГ показало, что данные соединения достаточно активно реагируют друг с другом, о чем можно судить по значительным изменениям в спектре полиэлектролита (рис. 5).

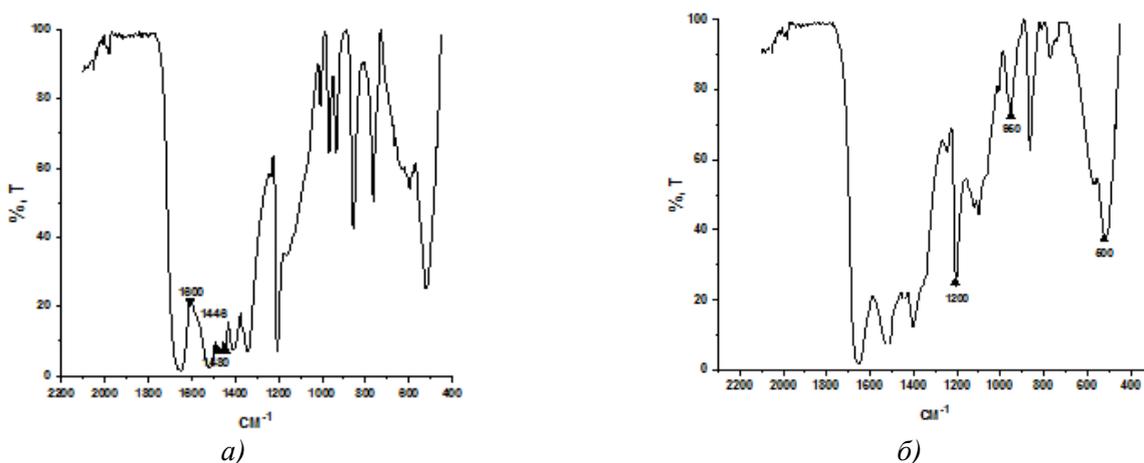


Рис. 5. Фрагменты ИК-спектров а) ПМАГ и б) NdCl_3 + ПМАГ

В ИК-спектрах комплексных соединений ПМАГ с неодимом (III) интенсивные полосы поглощения при 1446 см^{-1} , 1465 см^{-1} и 1480 см^{-1} , относящиеся к колебаниям $\nu(\text{C-N})$ и $\nu(\text{C=C})$ ПМАГ (рис. 5б) исчезают, что позволяет сделать вывод о присутствии координации по атому азота полиэлектролита.

На рис. 5а, б видно, что полосы поглощения валентных колебаний карбоксильной группы в области 1600 см^{-1} полностью сохраняются. Это указывает на то, что в образовании координационного звена карбоксильные группы не участвуют. Они лишь притягиваются к иону металла посредством электростатического притяжения.

Образование комплексного соединения доказывается также смещением и перераспределением полос поглощения в области 1200 см^{-1} –500 см^{-1} . Так, образование интенсивного пика при 950 см^{-1} свидетельствует о взаимодействии ионов неодима с атомами азота, находящимися на поверхности полимера.

С помощью рентгенофлуоресцентного элементного анализатора Спектроскан МАКС-GV, предназначенного для определения содержания химических элементов в различных веществах, был проанализирован полученный комплекс. Собственная аппаратная погрешность составила 0,5 % (рис. 6).

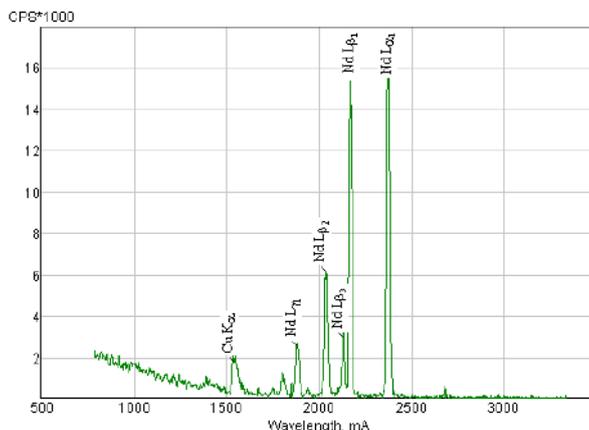


Рис. 6. Рентгенофлуоресцентный анализ комплексного соединения NdCl_3 +ПМАГ

Как видно из *рис. 6*, в спектре отсутствуют пики $NdL\alpha_1$ и $NdL\beta_1$, интенсивность линий которых свидетельствуют о высоком содержании неодима в образце. Найденные количественные содержания элементов (в %) приведены в *табл. 2*.

Таблица 2

Результаты элементного анализа комплексного соединения $NdCl_3$ +ПМАГ

Найдено, %	C – 21.62	H – 40.54	N – 5.41	Nd – 2.70	O – 29.73
Рассчитано, %	C – 17.5	H – 30.0	N – 5.0	Nd – 5.0	O – 42.5

Металлокомплексные полимерные соединения на основе ПМАГ и ионов неодима (III), полученные в данной работе являются внутримолекулярными комплексами, что подтверждается их хорошей растворимостью в воде (*рис. 7*).

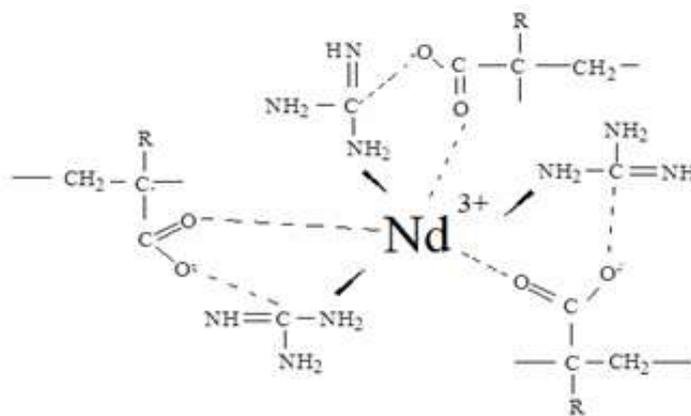


Рис. 7. Структура комплексного соединения $NdCl_3$ +ПМАГ

Увеличение содержания в водном растворе полимера ионов металла приводит сначала к частичной, а затем и полной потере растворимости полимерного металлокомплекса. Это обусловлено усилением межмолекулярного взаимодействия вследствие сшивки макромолекул ионами металлов.

Заключение

Добавление компонента $NdCl_3$ возможно приводит к захвату атомами неодима кислорода, задействованного в группах C–O, C=O, а также к незначительному разрушению связей C–N на поверхности полимера. На спектрах дублета линии Nd 3d для образцов $NdCl_3$ и ПМАГ + $NdCl_3$ нет существенных трансформаций ни по энергии связи пика, ни по форме распределения фотоэлектронов. Это можно объяснить тем фактором, что при образовании связей Nd–Cl и Nd–O нет значительных отличий в энергии связи пика Nd 3d5/2. Образование комплекса подтверждено с помощью ИК-спектроскопии, где присутствуют характерные полосы взаимодействия ионов неодима с атомами азота.

Полученные данные по составу комплекса позволяют предположить возможность использования данного комплекса в качестве материала при создании жидкого сцинтиллятора. В то же время для олучения полной картины введения полимерного материала в жидкий органический сцинтиллятор, необходимо продолжить исследования в лабораторных условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, мнемокод FZZR-2022-0004.

Благодарность

Авторы выражают благодарность и глубокую признательность канд. физ.-мат. наук, старшему научному сотруднику ИЯИ РАН ОЛВЭНА Игорю Романовичу Барабанову и канд. хим. наук, старшему научному сотруднику УНИИД КБГУ Анете Ахмедовне Кокоевой за советы, ценные замечания при работе и помощь в оформлении данной статьи.

Библиография

1. Ko Y.J., Kim B.R., Kim J.Y., Han B.Y., Jang C.H., Jeon E.J., Joo K.K., Kim H.J., Kim H.S., Kim Y.D., Lee J., Lee J.Y., Lee M.H., Oh Y.M., Park H.K., Park H.S., K.S. Sterile Neutrino Search at the NEOS Experiment // *Phys. Rev. Lett.* 2017. V. 118, N 12. P. 6.
2. Barabanov I.R., Bezrukov L.B., Cattadori C., Danilov N.A., Vacri A.D., Ianni A., Nisi S., Novikova G.Ya., Ortica F., Romani A., Salvo C., Smirnov O.Yu. and Yanovich E.A. Nd-loaded Liquid Organic Scintillator for the Experiment Aimed at Measuring Double ν Decay // *Instruments and Experimental Techniques*. 2012. V. 55, N 5. P. 545–550.
3. Wurm M., Beacom J.F., Bezrukov L.B., Dasgupta B., Horiuchi S., Ciemniak C., VonFeilitzsch F., Göger-Neff M., Hellgartner D., Lewke T., Meindl Q., Möllenberg R., Oberauer L., Potzel W., Thorne F., Tippmann M., Winter J., Bick D., Hagner C., Lorenz S. Large-volume detector at the Baksan Neutrino Observatory for studies of natural neutrino fluxes for purposes of geo- and astrophysics. // *Astropart. Phys.* 2012. V. 35. P. 685–697.
4. Abe Y., Kohri H., Tokiyasu A., Minami T., Iwasaki K. Background-independent measurement of θ_{13} in Double CHOOZ collaboration // *Phys. Lett.* 2014. V. 735. P. 44.
5. Hayes A.C., Friar J.L., Garvey G.T., Jungman G., Jonkmans G. Systematic uncertainties in the analysis of the reactor neutrino anomaly // *Phys. Rev. Lett.* 2014. V. 112. P. 579.
6. Aberle C., Buck C., Hartmann F.X., Schonert S. Light yield and energy transfer in a new Gd-loaded liquid scintillator // *Chem. Phys. Lett.* 2011. V. 516. P. 257.
7. Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Вересникова А.В., Гаврилюк Ю.В., Гуренцов В.И., Казалов В.В., Кузьминов В.В., Новикова Г.Я., Семенов С.В., Синев В.В., Цветков Г.О., Янович Е.А. Прототип большого сцинтилляционного детектора геонейтрино на БНО. Препринт ИЯИ РАН. М., 2016. 27 с.
8. Wurm M., Beacom J.F., Bezrukov L.B., Dasgupta B., Horiuchi S., Ciemniak C., VonFeilitzsch F., Göger-Neff M., Hellgartner D., Lewke T., Meindl Q., Möllenberg R., Oberauer L., Potzel W., Thorne F., Tippmann M., Winter J., Bick D., Hagner C., Lorenz S. Large-volume detector at the Baksan Neutrino Observatory for studies of natural neutrino fluxes for purposes of geo- and astrophysics // *Astropart. Phys.* 2012. V. 35. P. 685–697.
9. Пшуков А.М., Умеров Ш.И. Жидкий сцинтиллятор на основе синтина. Препринт ИЯИ РАН. М., 2019. 18 с.
10. Громов М.Б., Лукьянченко Г.А., Новикова Г.Я., Обиняков Б.А., Оралбаев А.Ю., Скорохватов М.Д., Сухотин С.В., Чепурнов А.С., Этенко А.В. Промышленный детектор i-DREAM для мониторинга режимов работы атомных реакторов нейтринным методом // *Вестник Московского университета. Сер. 3. Физ. Астрон.* 2015. № 3. С. 26.
11. Alimonti G., Angloher G., Arpesella C. Measurement of ^{14}C abundance in low-background liquid scintillator // *Phys. Lett.* 1998. V. 422. P. 349–358.
12. Apollonio M., Baldini A., Bemporad C., Caffau E., Cei F., Etenko A., Search for neutrino oscillations on a long base-line at the CHOOZ nuclear power station // *The European Physical Journal C. Particles and Fields*. 2003. V. 27. P. 331–374.
13. Fallot M. New antineutrino energy spectra predictions from the summation of beta decay branches of the fission products // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 1, N 2. P. 109.
14. Игуменов И.К., Чумаченко Ю.В., Земсков С.В. Тензометрическое изучение летучих β -дикетонатов металлов. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов. М.: Наука, 1982. 120 с.
15. Данилов Н.А., Крылов Ю.С., Корпусов Г.В., Костикова Г.В., Барабанов И.Р., Безруков Л.Б., Корноухов В.Н., Новикова Г.Я., Янович Е.А., Нестерова Н.П., Каттадори К., ДиВакри А., Якшин В.В. Исследование экстракции индия карбоновыми кислотами с целью создания сцинтилляторов для детектирования солнечного нейтрино (для эксперимента по lens-спектроскопии низкоэнергетических нейтрино) // *Радио-химия*. 2005. Т. 47, № 5. С. 445–451.
16. Ardellier F., Barabanov I., Barriere J., Beißel F., Berridge S., Bezrukov L., Bernstein A., Bolton T., Bowden N., Buck Ch., Bugg B., Busenitz J., Cabrera A., Caden E.A. Search for the Neutrino Mixing Angle 13C // *Double Chooz*. 2006. V. 14, N 3. P. 149.

17. Danilov N.A., Tsivadze A.Yu., Krylov Yu.S. Extraction method for preparing indium-containing liquid organic scintillators for solar neutrino detection for LENS experiment, low-energy neutrino spectroscopy // Radiokhim. 2008. V. 49, N 8. P. 248.
18. Yeh M., Garnov A., Hahn R.L. Gadolinium-loaded liquid scintillator for high-precision measurements of antineutrino oscillations and the mixing angle, θ_{13} // Nucl. Instr. Meth. A. 2007. V. 578, N 4. P. 329.
19. Ding Y., Zhang Z., Liu J., Wang Z., Zhou P., Zhao Yu. A new gadolinium-loaded liquid scintillator for reactor neutrino detection // Nucl. Instr. Meth. A. 2008. V. 584. P. 238–243.
20. Лауэр Р.С., Полуэктов Н.С. Микрообъемный хроматографический метод определения индивидуальных РЗЭ в их смеси // Заводская лаборатория. 1959. Т. 25, № 4. С. 391–396.
21. Хаширова С.Ю. Гуанидинсодержащие полимеры и нанокompозиты на их основе: автореф. дисс... д-ра хим. наук. Нальчик, 2009. 43 с.
22. Shi H., Zhuang Q., Zheng A., Zhan P., Wei D., Xu X., Wu T. Permanent anti-microbial polymethylmethacrylate prepared by chemical bonding with poly (hex methylene guanidine hydrochloride) // Polym. Adv. Technol. 2012. V. 32. P. 4678–4689.
23. Beamson G., Briggs D. High Resolution XPS of Organic Polymers // The Scienta ESCA300 Database. Wiley Interscience. 1992. P. 725.
24. Kurylo I., Dupré M., Cantel S., Drobecq H., Szunerits S., Melnyk O., Boukherroub R., Coffinier Y. Characterization of peptide attachment on silicon nanowires by X-Ray photoelectron spectroscopy and mass spectrometry // The Analyst. 2017. V. 6, N 3. P. 142.
25. Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble J.R.Jr., NIST // Standard Reference Database 20. Version 3.4 (web version) (<http://srdata.nist.gov/xps/>) 2003.
26. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М., 2012. 592 с.

**ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N,N-ДИМЕТИЛАМИНОЭТИЛМЕТАКРИЛАТА
С АРИЛСУЛЬФОКИСЛОТАМИ**

¹Джалилов А.Т., ²Малкандуев Ю.А., ²Кокоева А.А.*, ²Бегиева М.Б., ²Микитаев М.А.

¹*Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»*
²*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*

*al-aneta@mail.ru

Рассмотрены процессы и механизм необычного протекания процесса радикальной полимеризации в реакциях взаимодействия N,N-диметиламиноэтилметакрилата с бензолсульфокислотой, п-толуолсульфокислотой, сульфокатионитом и другими соединениями. Показано, что в рассмотренных системах реакция полимеризации протекает спонтанно – через реакцию квантернизации мономерного амина ароматическими галоидными соединениями при температурах 20–50 °С в различных состояниях (в массе, растворе). Показано, что образующиеся в результате полимеризационного процесса высокомолекулярные продукты по составу и структуре соответствуют полимерным протонированным солям.

Ключевые слова: самопроизвольная полимеризация, полимерные протонированные соли, кинетика полимеризации, N,N-диметиламиноэтилметакрилат, ароматические сульфокислоты.

**POLYMERS BASED ON N,N-DIMETHYLAMINOETHYLMETHACRYLATE
WITH ARYL SULFONIC ACIDS**

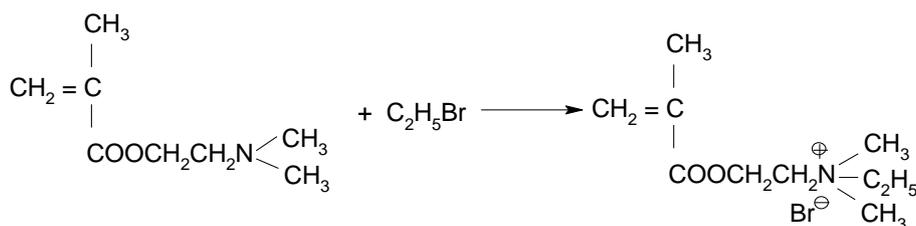
¹Dzhalilov A.T., ²Malkanduev Yu.A., ²Kokoeva A.A., ²Begieva M.B., ²Mikitaev M.A.

¹*Tashkent Research Institute of Chemical Technology, Republic of Uzbekistan*
²*Kh.M. Berbekov Kabardino-Balkarian State University*

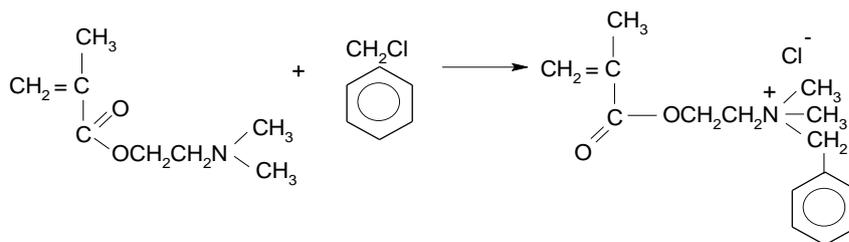
The processes and mechanism of the unusual course of the radical polymerization process in the reactions of the interaction of N,N-dimethylaminoethylmethacrylate with benzenesulfonic acid, p-toluene sulfonic acid, sulfocationite and other compounds are considered. It is shown that in the considered systems, the polymerization reaction proceeds spontaneously – through the quantification reaction of monomeric amine with aromatic halide compounds at temperatures of 20–50 °C in various states (in mass, solution). The methods of elemental analysis, IR, PMR spectroscopy have shown that the high-molecular products formed as a result of the polymerization process correspond in composition and structure to polymer protonated salts.

Keywords: spontaneous polymerization, polymer protonated salts, polymerization kinetics, N,N-dimethylaminoethylmethacrylate, aromatic sulfonic acids.

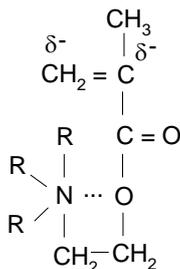
Рассмотрены процессы и механизм необычного протекания процесса радикальной полимеризации в реакциях взаимодействия бензолсульфокислот, п-толуолсульфокислот, сульфокатионитом и других соединений с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМА) [1–6]:



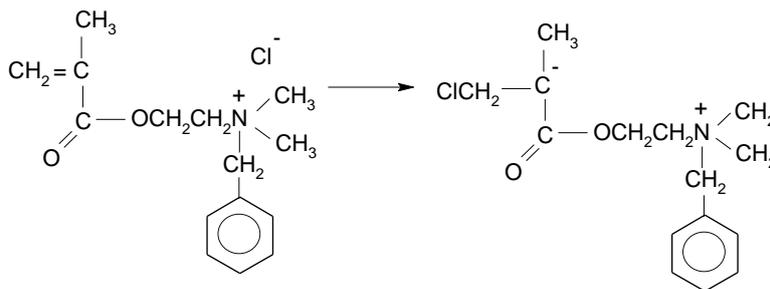
Ранее было показано, что в первый момент времени при взаимодействии ДМАЭМА с ароматическими галоидными соединениями происходит только кватернизация мономерного амина:



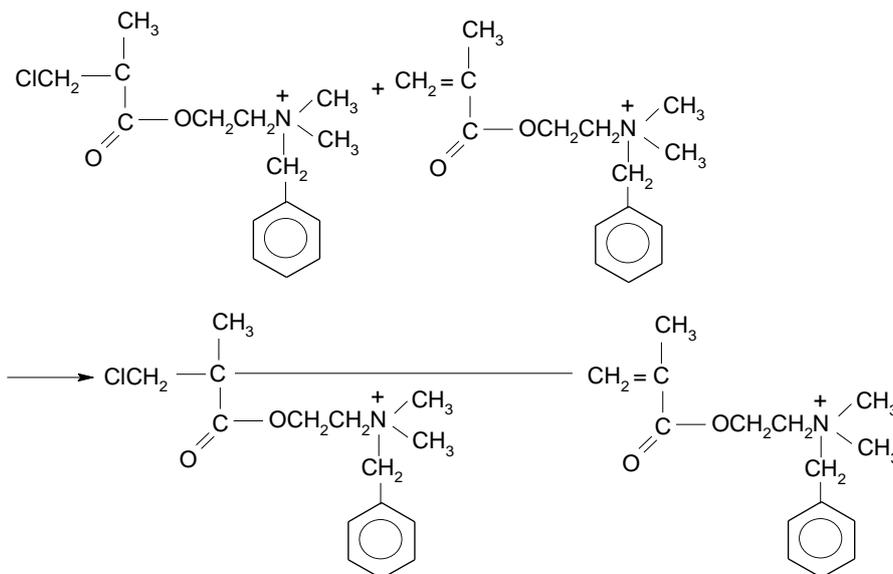
Образовавшаяся молекула мономерной соли в результате перераспределения электронной плотности представляет собой внутренний четырехчленный цикл, где ион Cl^- , не успев окружить себя сольватной оболочкой, составляет с катионом сольватно-неразделенную ионную пару:



Можно допустить, что в какой-то момент времени, прежде чем произойдет сольватация этой пары, немногие из галоид-анионов успевают присоединиться к двойной связи с образованием карб-аниона,



который начинает рост цепи, присоединяя молекулу кватернизованного мономера по схеме:



Таким образом, спонтанная полимеризация в изучаемой системе проходила через реакцию квантернизации мономерного амина ароматическими галоидными соединениями. Представлял научный интерес другой подход к протеканию процесса полимеризации – процесс радикальной полимеризации, протекающий при взаимодействии ДМАЭМА с сульфокислотами, в частности с бензолсульфокислотой (БСК), *p*-толуолсульфокислотой

(ТСК), сульфокатионитом КУ-2, при температурах 20-50 °С в различных состояниях (в массе, растворе). Методами элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии показано, что образующиеся в результате полимеризационного процесса высокомолекулярные продукты по составу и структуре отличаются от систем ранее образовавшихся, а соответствуют полимерным протонированным солям [7–15].

В соответствии с полученными экспериментальными результатами уравнение скорости реакции записывается в виде:

$$V = K_p[\text{ДМАЭМА}][\text{БСК, ТСК}],$$

где K_p – константа скорости протонирования; $[\text{ДМАЭМА}]$ – исходная мольная концентрация ДМАЭМА; $[\text{БСК, ТСК}]$ – исходная мольная концентрация БСК (ТСК).

В случае эквимольного соотношения исходных реагентов, порядок реакции в изучаемых системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК оказался близок к 2,0. В этом случае уравнение скорости принимает вид:

$$V = K_p[\text{ДМАЭМА}]^2$$

Совокупность приведенных кинетических исследований позволяет сделать вывод о том, что в изучаемых системах процесс протекает в соответствии с закономерностями, характерными для описанных ранее систем аминоклакрилаты – галоидалкилы. То есть, первоначальной стадией реакции является протонирование N,N-диметиламиноэтилметакрилата арилсульфокислотой с образованием мономерной соли, самопроизвольная полимеризация которой приводит к образованию высокомолекулярных продуктов, по составу и структуре соответствующих полимерным протонированным солям.

Исследование влияния природы растворителя на характер полимеризационного процесса в изучаемых системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК показало, что с увеличением полярности среды скорость процесса полимеризации и молекулярная масса (ММ) образующихся полимеров (характеристическая вязкость) возрастает (табл. 1). Исключение составляет случай полимеризации в среде этанола [16–19].

Таблица 1

Зависимость процесса полимеризации от природы растворителя при взаимодействии ДМАЭМА с арилсульфокислотами: $[\text{ДМАЭМА}] = [\text{ArSO}_3\text{H}] = 2,0$ моль/л; $T = 40$ °С, определено в 0,1н КСl

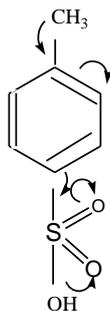
Система	Растворитель	E^{20}	$V \cdot 10^6$, моль/л сек	$[\eta]$, м ³ /кг
ДМАЭМА–БСК	C ₂ H ₅ ОН	25,0	0,98	0,21
	ДМФА	36,7	0,63	0,11
	H ₂ O	78,3	0,81	0,17
ДМАЭМА–ТСК	C ₂ H ₅ ОН	25,0	0,78	0,16
	ДМФА	36,7	0,48	0,08
	H ₂ O	78,3	0,56	0,12

Исследование кинетики полимеризации в системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК, проведённое в смешанном растворителе этанол-вода, показало, что с увеличением доли воды скорость полимеризационного процесса и значение характеристической вязкости снижаются.

Выявленное ускорение полимеризационного процесса в среде этанола описано ранее для других реакционных систем и позволяет предположить, что наблюдаемая аномалия – следствие межмолекулярного взаимодействия растворителя-этанола с полимеризующимися молекулами мономера, способствующее возрастанию скорости полимеризации в изучаемых системах.

Для определения общей энергии активации процесс полимеризации в изучаемых системах проводили при различных температурах. Значения энергии активации, определённые по температурным зависимостям скорости полимеризации в системе ДМАЭМА–БСК составили 70,64 кДж/моль в среде ДМФА и 65,32 кДж/моль в среде H₂O, в системе ДМАЭМА–ТСК – 74,57 кДж/моль и 71,62 кДж/моль соответственно.

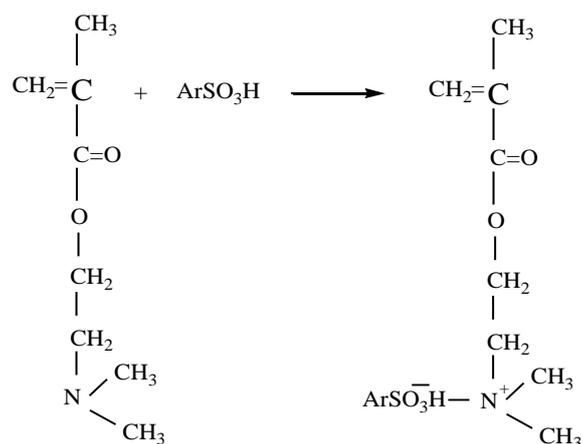
Установлено, что скорость процесса полимеризации и значение характеристической вязкости образующихся полимерных продуктов в системе ДМАЭМА–БСК заметно выше в сравнении с системой ДМАЭМА–ТСК во всех выбранных растворителях. Сравнительно невысокая реакционная способность п-ТСК в сравнении с БСК связана с наличием в ароматическом кольце ТСК метильной группы, расположенной в пара-положении по отношению к электрофильной сульфогруппе, способствующей перераспределению электронной плотности бензольного кольца. Схематически это можно представить следующим образом:



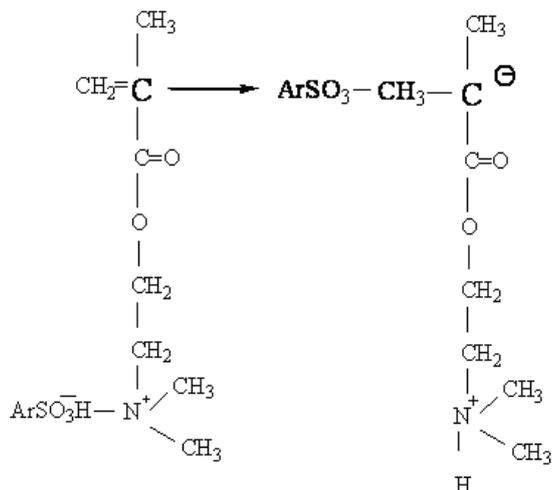
В результате эффекта сопряжения повышается электронная плотность на атоме серы, вследствие чего подвижность протона ограничивается, что снижает активность ТСК в реакции солеобразования. Установлено, что на исследуемую реакцию не оказывают заметного ингибирующего действия ингибиторы радикальных процессов. Это позволяет предположить протекание полимеризации в данной системе по ионному механизму.

Результаты изучения закономерностей образования катионных полимеров на основе указанных соединений дают основание предположить, что в данном случае процесс протекает аналогично механизму полимеризации для системы диалкиламиноалкилакрилаты – галогенсодержащие соединения и включает следующие стадии: протонирование N,N-диметиламиноэтилметакрилата с арилсульфо кислотой.

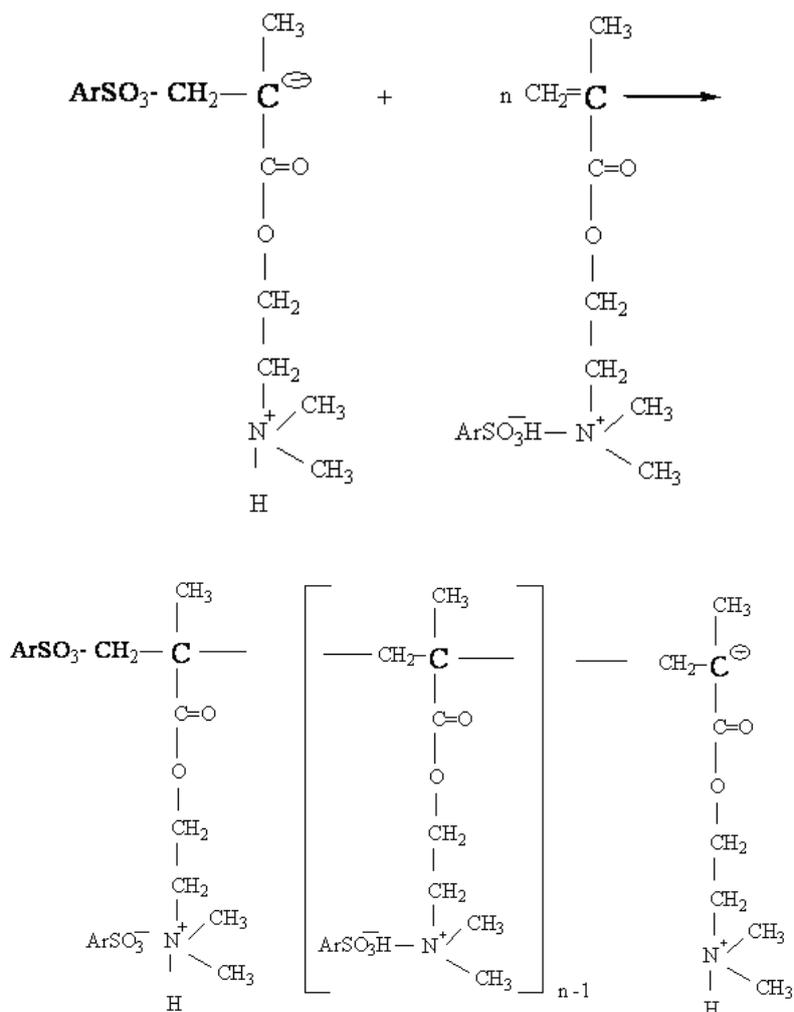
В образовавшейся молекуле мономерной соли анион ArSO_3^- , не успев окружить себя сольватной оболочкой, представляет собой сольватно-неразделенную ионную пару.



Можно допустить, что немногие из них, прежде чем произойдет релаксация сольватной оболочки, успевают присоединиться к двойной связи, образовавшейся мономерной соли с образованием карбаниона



который, присоединяя молекулу протонированного мономера, начинает рост цепи по следующей схеме:



Таким образом, кинетическая схема процесса полимеризации в системах ДМАЭМА–БСК и ДМАЭМА–ТСК может быть представлена в виде следующей совокупности элементарных стадий:

1. Реакция протонирования мономерного амина арилсульфокислотой:



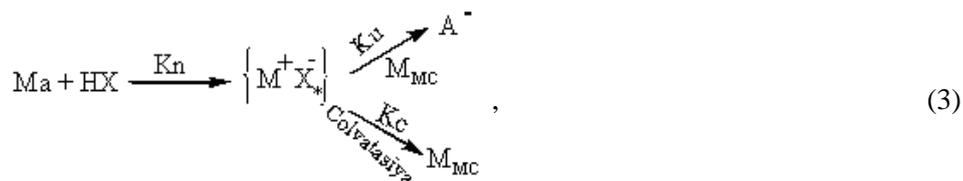
где K_n – константа скорости протонирования; M_a – мономер (ДМАЭМА); HX – арилсульфокислота (БСК, ТСК); $\left\{ \text{M}^+ \text{X}_s^- \right\}$ – молекула мономерной протонированной соли, где анион (ArSO_3^-) не сольватирован молекулами растворителя.

2. Иницирование



где M_{mc} – молекула мономерной соли ДМАЭМА· ArSO_3H с сольватированным анионом; K_u – константа скорости иницирования; A^- – активный центр анионной природы.

3. Сольватация мономерной соли после её образования, протекающая параллельно с иницированием



где K_c – константа скорости сольватации.

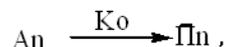
В результате стадии (3) образуется мономерная соль с противоионом, уже не способная участвовать в реакции иницирования.

4. Рост цепи



где K_p – константа скорости роста цепи.

5. Обрыв реакционной цепи присоединением протона



где K_o – константа скорости обрыва.

На основании полученных результатов исследований можно констатировать, что приведённая кинетическая схема полностью описывает процесс самопроизвольной полимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата при взаимодействии с бензол- и *p*-толуолсульфокислотами, который протекает по анионному механизму и носит спонтанный характер. Методами элементного анализа, ИК-, ПМР-спектроскопии показано, что образующиеся в результате полимеризационного процесса высокомолекулярные продукты по составу и структуре соответствуют полимерным протонированным солям. Процесс самопроизвольной полимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата при взаимодействии с бензол- и *p*-толуолсульфокислотами протекает по анионному механизму. Выявлено, что процесс полимеризации N,N-диметиламиноэтилметакрилата начинается только в случае образования в системе протонированных молекул. Определена общая энергия активации процесса полимеризации в изучаемых системах при различных температурах. Значения энергии активации для ДМАЭМА–БСК составили 70,64 кДж/моль в среде ДМФА и 65,32 кДж/моль в среде H₂O, в системе ДМАЭМА–ТСК – 74,57 кДж/моль и 71,62 кДж/моль соответственно.

Библиография

1. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D., Craciun G., Oproiu C., Iovu H., Marin Gh., Iacob N., Nemtanu 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. Kokoeva A.A., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A. The polyelectrolytes on the basis of alpha-aminoacids // *Book of Abstracts*. 2008. P. 4.
4. Beev A.A., Khashirova S.Y., Beeva D.A., Musaev Y.I., Danilova-Volkovskaya G.M., Malkanduev Y.A., Shogenov V.N. Aromatic copolyether ether ketones derived from hydroquinone // *Fibre Chemistry*. 2018. V. 49, N 6. P. 411–413.
5. Kabanov V.A. Topchiyev D.A. Kinetics and mechanism of the radical polymerization of *N,N* – dialkyl – *N,N* – diallyl ammonium halides // *Polymer Science USSR*. 1988. V. 30, N 4. P. 667–679.
6. 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.
7. 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.
8. Эльчепарова С.А., Кокоева А.А., Татрокова И.А. Люминесцентные свойства тербия с метиловым эфиром *S*-(4-броманилидом) сульфосалициловой кислоты // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. 2020. Т. 64, № 1. С. 27–33.
9. Козлов Г.В., Долбин И.В. Моделирование степени усиления нанокompозитов эластомер/2D-нанонаполнитель // *Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология*. 2020. Т. 63, № 11. С. 103–108.

10. Ratera I., Veciana J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41, N 1. P. 303–349.
11. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614.
12. 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.
13. 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.
14. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate // *European Applied Sciences*. 2015. N 7. P. 70–73.
15. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Prospects of practical application of hybrid membranes // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56, N 4. P. 281–293.
16. Francesca Liguori, Serena Coiai, Elisa Passaglia, and Pierluigi Barbaro. Strong Cation Exchange with Innocence: Synthesis and Characterization of Borate Containing Resins and Macroporous Monoliths // *Macromolecules*. 2013. V. 46, N 14. P. 5423–5433.
17. Moiseev S.K., Chaschin I.S., Godovikova M.I., Dolgushin F.M., Khokhlov A.R. Sulfonium salts derived from α -ferrocenylvinyl cation in situ generated in $sc\text{-CO}_2$ from ethynylferrocene by nafion film // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019. P. 152.
18. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614.

НОВЫЕ ПОЛИЭФИРФТАЛИМИДЫ, НА ОСНОВЕ БИС(*n*-АМИНОФЕНОКСИ) АРИЛЕНОВ И БИС(ЭФИРОФТАЛЕВЫХ АНГИДРИДОВ)

¹Кумыков Р.М.*, ¹Иттиев А.Б., ²Кяров А.А., ²Бамбетова К.В.

¹Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова

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

*kumykov.pga@mail.ru

*Проведено исследование в области синтеза растворимых, термо- и огнестойких полиэфирфталимидов на основе бис(*n*-аминофеноксид)ариленов и бис(фталевых ангидридов). Рассмотрены основные пути получения полиэфирфталимидов – взаимодействием бис(*n*-аминофеноксид)ариленов с бис(эфирофталевыми ангидридами) с применением реакции полициклоконденсации. Показана эффективность использования бис(*n*-аминофеноксид)ариленов, содержащих две простые эфирные связи в исходных. Установлено, что полученные полимеры имеют достаточно большие интервалы температур размягчения и активной деструкции. Установлена взаимосвязь их структуры и свойств. Изучено влияние дихлорэтиленовых, карбонильных и простых эфирных группировок между фенильными ядрами центральных фрагментов макромолекул на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированных полимеров.*

Ключевые слова: полициклоконденсация, полиэфирфталимид, катализатор, растворимость, термостойкость, огнестойкость.

NEW POLYESTERPHthalIMIDES BASED ON BIS(*p*-AMINOPHENOXY) ARYLENES AND BIS(ETHEROPHTHALIC ANHYDRIDES)

¹Kumykov R.M., ¹Ittiev A.B., ²Kyarov A.A., ²Bambetova K.V.

¹Kabardino-Balkarian State Agrarian University

²Kabardino-Balkarian State University

*A study has been conducted in the synthesis of soluble, thermo- and flame-resistant polyetherphthalimides based on bis(*p*-aminophenoxy)arylenes and bis(phthalic anhydrides). The main ways of obtaining polyetherphthalimides are considered – by the interaction of bis(*p*-aminophenoxy)arylenes with bis(etherophthalic anhydrides) using a polycyclocondensation reaction. The effectiveness of the use of bis(*p*-aminophenoxy)arylenes containing two simple ether bonds in the initial ones, it was found that the obtained polymers have sufficiently large temperature ranges of softening and active destruction. The interrelation of their structure and properties has been established. The influence of dichloroethylene, carbonyl and simple ether groups between the phenyl nuclei of central fragments of macromolecules on the solubility, thermal and strength properties of synthesized polymers has been studied.*

Keywords: polycyclocondensation, polyether phthalimide, catalyst, solubility, heat resistance, fire resistance.

Высокотехнологические отрасли промышленности предъявляют все более высокие требования к применяемым в них полимерам и материалам на их основе. Особое внимание в этом направлении привлекли полиариленэфиримиды, обладающие комплексом ценных, а иногда уникальных физико-химических и механических свойств [1–3]. Однако следует отметить, что полиариленэфиримиды, базирующиеся на наиболее доступных ароматических диаминах и диангидридах ароматических дикарбоновых кислот, не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала интенсивной деструкции, что в комплексе определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия.

Улучшение плавкости и растворимости полиэфиримидов без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них «кардовых» группировок [4], объемистых заместителей типа фенильных [5] или феноксидных [6–8], а также гибких «мостиковых» фрагментов [9–11].

Другим важным подходом повышения растворимости и плавкости синтетических материалов является создание их путем подбора сырьевых материалов, приводящих к новым композиционным материалам, сочетающим лучшие качества различных классов полимеров.

Использование этих подходов позволяет оптимизировать свойства синтетических материалов под конкретные условия эксплуатации и расширить возможности их использования путем получения материалов с набором новых технологических и эксплуатационных характеристик.

В настоящем исследовании рассмотрены два основных подхода к созданию таких полимеров с улучшенными, технологическими свойствами и перспективами их применения для производства легкоперерабатываемых полиэфиримидариленов и материалов на их основе, по сравнению с известными полиариленэфиримидами. В работе приводятся свойства синтезированных материалов, как обоснование для создания терлостойких композиционных материалов.

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания полиариленэфирфталимидов на основе бис(*n*-аминофенокси)ариленов, и бис(эфирофталевых ангидридов), содержащих между *n*-фениленовыми фрагментами чередующиеся электродонорные (простые эфирные -о-) и электроноакцепторные (карбонильная, 1,1-дихлорэтиленовая) мостиковые группировки.

В данной работе в качестве подобных ароматических диаминов были использованы 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(*n*-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)бензофенон.

В качестве сомономеров этим диаминам были использованы бис(эфирофталевые ангидриды), в частности диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(1,6-дикарбоксифталоил)фенил]этилен и 4,4'-бис(1,6-дикарбоксифталоил)бензофенон [12, 13]

Синтез полимеров, содержащих пятичленные имидные циклы в макромолекулах, представляется особенно интересным для получения растворимых в органических растворителях и отличающиеся высокими температурами стеклования и хорошей термостабильностью. Вот почему в продолжение исследований в данной области нами были получены новые полиэфирфталимиды содержащие дихлорэтиленовые, простые эфирные и карбонильные группы, как 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)ариленах в так и в бис(эфирофталевых ангидридах).

Экспериментальная часть

Синтез мономеров

Диангидриды 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(1,6-дикарбоксифталоил)фенил]этилена ($T_{пл}=100-102\text{ }^{\circ}\text{C}$), 4,4'-бис(1,6-дикарбоксифталоил)бензофенона ($T_{пл}\text{ }228-230\text{ }^{\circ}\text{C}$) были получены согласно работам [14, 15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из смеси толуол + уксусный ангидрид.

4,4'-бис(*n*-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(*n*-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(*n*-аминофенокси)бензофенон были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых представлены в работах [16, 17]. Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой. $T_{пл}=147-149\text{ }^{\circ}\text{C}$, $132-134\text{ }^{\circ}\text{C}$, $150-151\text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно.

Синтез полимеров

*Синтез полиэфирфталимидов на основе бис(*n*-аминофенокси)ариленов и бис(эфирофталевых ангидридов).* В четырехгорлую колбу объемом 150 мл, снабженную механической мешалкой, вводом для инертного газа, термометром и холодильником, помешали 0,01 моля бис(*n*-аминофенокси)арилена, 0,014 моля бензойной кислоты и 50 мл свежеперегнанного *m*-крезола. Смесь нагревали до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в образовавшийся раствор при перемешивании в течение 1 ч порциями прибавляли 0,01 моля бис(эфирофталевого ангидрида). После этого температуру поднимали до $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ и реакционную смесь перемешивали при этой температуре 6 ч. Затем температуру поднимали до $190-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и перемешивали при этой температуре еще 7 ч. После окончания реакции смесь охлаждали до $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выливали в 500 мл метанола. Осажденный полимер отфильтровывали, промывали метанолом, экстрагировали метанолом и высушивали при $120\text{ }^{\circ}\text{C}/267\text{ Па}$.

Исследование полиэфирфталимидов

Приведенные вязкости полимеров измеряли для 0,5 %-ных растворов полимеров в МП при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ с применением вискозиметра Оствальда.

ИК-спектры полимеров записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5–6 мк.

Термостойкость полимеров изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град./мин . За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 10 % исходной массы полимера.

Температуры размягчения полимеров определяли на приборе Цейтлина.

Кислородные индексы полимеров определяли на приборе Stanton-Rekraft.

Результаты и их обсуждение

Синтез мономеров бис(п-аминофенокси)ариленов и бис(эфирофталевых ангидридов)

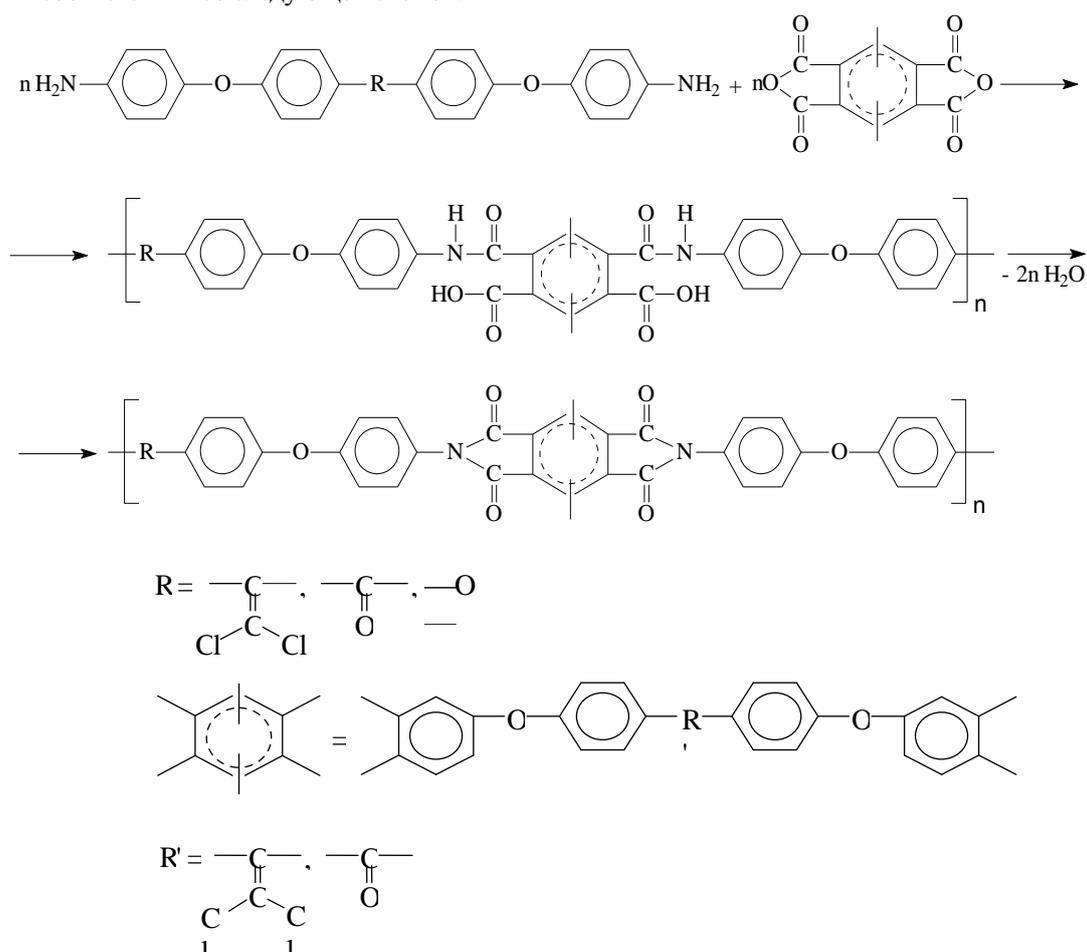
4,4'-бис(п-аминофенокси)дифенилоксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(п-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'-бис(п-аминофенокси)бензофенон были получены взаимодействием соответственно 4,4-диоксидифенилоксида, 1,1-дихлор-2,2-бис(4-оксифенил)этилена и 4,4-диоксибензофенона с двукратным мольным количеством *para*-нитрохлорбензола, приводящие к образованию соответственно 4,4'-бис(п-нитрофенокси)дифенилоксида, 1,1-дихлор-2,2-бис [4-(п-нитрофенокси)фенил]этилена и 4,4'-бис(п-нитрофенокси)бензофенона, восстановлением которых получали 4,4'-бис(п-аминофенокси)дифенил оксид, 1,1-дихлор-2,2-бис[4-(п-аминофенокси)фенил]этилен и 4,4'- бис(п-аминофенокси)бензофенон.

Бис(эфирофталевые ангидриды) были получены взаимодействием двукратных мольных количеств 3-нитро-N-метилфталимида с бисфенолятами – производными хлораля в среде диполярных апротонных растворителей [18]. Реакция превращения гидроксильных групп бис-фенолов связаны, в первую очередь, с переводом в бис-феноляты, энергично взаимодействующие с активированными ароматическими нитро-N-алкилфталимидами. Так при взаимодействии бис-фенолятов с N-метил-3-нитрофталимидами в среде ДМСО при температуре 60 °С в течение 12 часов. были получены диимиды, содержащие две простые эфирные связи; гидролиз (щелочной) этих диимидов привел к получению бис(эфирофталевых кислот), которые далее были превращены в бис(эфирофталевые ангидриды).

Синтез и исследование полиэфирфталимидов

Синтезы полиэфирфталимидов были проведены в диполярных апротонных растворителях (*m*-крезол, N-метил-2-пирролидон, диметилсульфоксид) с использованием бензойной кислоты в качестве катализатора в течение 14 ч. Лучшие результаты были получены при использовании в качестве растворителя *m*-крезола. Все реакции в *m*-крезоле приводили к образованию полиэфирфталимидов с количественными выходами.

Синтез полиэфирфталимидов на основе бис(п-аминофенокси)ариленов и бис(эфирофталевых ангидридов) был осуществлен в соответствии со следующей схемой:



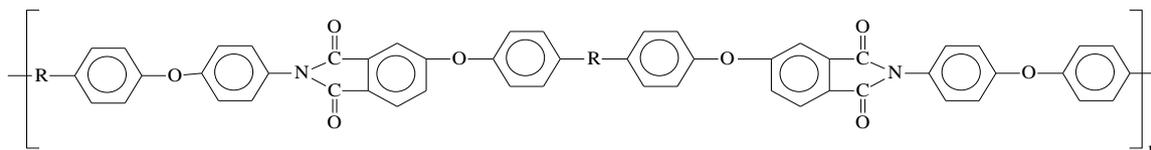
Реакции синтеза всех полимеров в течение всего процесса протекали в гомогенных растворах без выделения каких-либо гель-фракций, что наблюдается при каталитической поликонденсации двустадийным способом.

Строение синтезированных полиэфирфталимидов было подтверждено данными ИК-спектроскопии, и в частности, наличием в спектрах всех полимеров максимумов поглощения в областях 1780 и 1720 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ имида), 1380 см^{-1} (третичный атом азота) и 720 см^{-1} , приписываемых пятичленным имидным циклам [19–20].

Основные свойства полученных полиэфирфталимидов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые характеристики полиэфирфталимидов общей формулы



-R-	-R'-	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	$T_{\text{пл}}$, °C	$T_{10\%}$, °C	КИ, %	δ_p , МПа	ϵ_p , %
		0,68	260	480	46	124	17
		0,72	280	500	40	128	17
		0,71	270	490	40	128	17
		0,90	310	510	32	130	18
-O-		0,82	275	490	42	126	17
		0,78	290	480	34	128	18

Все полиэфирфталимиды растворимы в *m*-крезоле, тетрахлорэтано, *N*-метил-2-пирролидоне, диметилсульфоксиде, диметилацетамиде.

Вязкость растворов этих полимеров в *m*-крезоле достаточно высока (0,68-0,90 дл/г) (см. табл. 1), что по-видимому, связано с высокой основностью использованных диаминов и соответствует молекулярным массам от 40000 до 50000 (метод Арчибальда) [18]. Температуры размягчения полимеров находятся в области $260\text{--}310\text{ °C}$; 10 %-ной потере массы соответствует область $480\text{--}510\text{ °C}$ (см. табл. 1).

Кислородные индексы полиэфирфталимидов сравнительно невысоки (32–46) (см. табл. 1), причем полиэфирфталимиды, содержащие дихлор этиленовые группы характеризуются более высокой огнестойкостью, что по видимому связано с наличием дихлорэтиленовых групп в цепях макромолекул [19].

Пленки на основе полиэфирфталимидов были получены поливом из раствора тетрахлорэтана на стеклянную подложку с последующим упариванием растворителя. Исходные прочностные характеристики полученных таким образом пленок при комнатной температуре приведены в табл. 2. Полученные пленки характеризуются умеренными значениями прочности на разрыв ($\sigma_p = 124\text{--}130$ МПа) и разрывного удлинения ($\epsilon_p = 17\text{--}18\%$).

Особенностью всех синтезированных полиэфирфталимидов является хорошая растворимость в органических растворителях, а значительная разница между температурами интенсивной деструкции и температурами размягчения определяет возможность их переработки в изделия известными методами и методом 3D-печати [20].

Библиография

1. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды класс терmostойких полимеров. – Л.: Наука, 1983. С. 327.
3. Abadie M.J.M., Rusanov A.L. *Practical Guide to Polyimides*. Shawbury: Rapra. England, 2007. P. 11.
4. Русанов А.Л., Мавелашвили Г.С., Казакова Г.В. Полиэфиримиды // *Пласт. массы*. 1991. № 11. С. 3–9.
5. Кумыков Р.М. Растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены на основе производных хлорала. // *Известия вузов. Химия и химическая технология*. 2010. Т. 53, № 6. С. 3–17.
6. Rajaskar S., Venkatesan D. Synthesis and properties of polyetherimides by nucleophilic displacement reaction // *Polym. Polym. Compos.* 2012. V. 20. P. 845–852.
7. Kobayashi Sh., Mullen K. Polyetherimide // *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. 2014. P. 1–10.
8. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л., Вологиров А.К. Синтез и исследование свойств ненасыщенных простых ароматических олигоэфиров и полиэфиров // *Пласт. массы*. 2008. № 10. С. 17–20.
9. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые полинафтилимиды с улучшенной перерабатываемостью в изделия на основе производных хлорала и ДДТ. // *Материаловедение*, 2008, № 2. С. 34–37.
10. Беломоина Н.М., Vguma M., Damascanu M.D., Микитаев А.К., Кумыков Р.М., Русанов А.Л. // Новые галогеносодержащие полиимиды на основе диангирида 1,3-бис(3,4-дикар-боксифенил) – 1,1, 3,3-тетраметилдисилоксана // *Высокомолек. соед. А*. 2010. Т. 52, № 4. С. 1–4.
11. Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые хлорсодержащие полиэфирфтал-имиды на основе производных хлорала // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2012. Т. 54, № 8. С. 43–46.
12. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. Рига: Изд-во «Lambert». 2018. 150 с.
13. Кумыков Р.М., Кяров А.А. Новые полиэфирнафтоиленбензимидазо-лы с улучшенной перерабатываемостью в изделия // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 10. С. 14–19.
14. Кумыков Р.М. Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые ароилен-бис-(нафталевые ангириды) и полинафтоиленбензимидазолы с улучшенной перерабатываемостью в изделия на их основе // *Пласт. массы*. 2008. № 6. С. 21–23.
15. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые бис-(эфирофталевые ангириды) и полиэфирфталымиды с улучшенной растворимостью на их основе // *Пласт. массы*. 2007. № 10. С. 17–20.
16. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б. Новые хлорсодержащие полиариленэфиры и полиариленэфиркетоны на основе 3,3'-динитро-4,4'-дихлорариленов – производных хлорала // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 11. С. 14–19.
17. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Бамбетов К.В. Реакции синтеза простых ароматических полиэфиров и полиэфирариленимидов с использованием нитросодержащих мономеров // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64, № 7. С. 4–20.
18. Русанов А.Л., Батиров И. Синтез и исследование растворимых полиимидов на основе ароматических диаминов, содержащих N-фенилбензимидазольные циклы // *Пласт. массы*. 1982. № 8. С. 14.
19. Кумыков Р.М., Вологиров А.К. Новые ароматические динитропроизводные хлорала как мономеры для синтеза полиэфиров и полигетероариленов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61, № 2. С. 4–14.
20. Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Теунова К.Х., Хаширова С.Ю. Методы синтеза полиэфиримидов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2019. Т. 62, № 6. С. 4–14.

НОВЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ С САМОВОССТАНАВЛИВАЮЩИМИСЯ СВОЙСТВАМИ

¹Локьяева З.А.*, ^{1,2}Захарова Д.В., ¹Эксакусто П.О., ^{1,2}Сторожук И.П., ^{1,2}Полежаев А.В.

¹Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук

*lokyaevazal@gmail.com

Впервые синтезированы и изучены полиуретан-полиалкиленоксидные блок-сополимеры, содержащие фрагменты аддукта, способного к обратимым химическим превращениям по реакции Дильса – Альдера. Все полученные соединения охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и вискозиметрии. С помощью методов дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа определены температурные переходы и термическая устойчивость расплавов блок-сополимеров. Эффект самовосстановления подтвержден с помощью процедуры термоциклирования, которой были подвергнуты предварительно поврежденные образцы модифицированных полиуретанов, и «золь-гель» методом. Показана перспективность начатых работ по созданию самовосстанавливающихся защитных полиуретановых покрытий.

Ключевые слова: полиуретаны, защитные покрытия, блок-сополимеры, самовосстановление, реакция Дильса – Альдера.

NEW POLYURETHANE BLOCK COPOLYMERS WITH SELF-HEALING PROPERTIES

Lokiaeveva Z.A.¹, Zakharova D.V.^{1,2}, Eksakusto P.O.¹, Storozhuk I.P.^{1,2}, Polezhaev A.V.^{1,2}

¹N.E. Bauman Moscow State Technical University

²A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences

Polyurethane-polyalkylene oxide block copolymers containing fragments of an adduct capable of reversible chemical transformations by the Diels-Alder reaction have been synthesized and studied for the first time. All obtained compounds were characterized by IR spectroscopy, and viscometry. The temperature transitions and thermal stability of block copolymer melts were determined by using the methods of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The self-healing effect was confirmed using the thermal cycling procedure, which was subjected to pre-damaged samples of modified polyurethanes, and the "sol-gel" method. The perspective of the work begun on the creation of self-healing protective polyurethane coatings are shown.

Keywords: polyurethanes, protective coatings, block copolymers, self-healing, Diels – Alder reaction

Введение

Полиуретановые защитные покрытия (ПЗП) обладают превосходными адгезией, прочностью, эластичностью, износостойкостью, твердостью, блеском и химической стойкостью [1–8]. Благодаря такому ценному комплексу свойств, полиуретаны различного строения являются лидером на рынке защитных покрытий для различных поверхностей. Потребителями таких материалов являются автомобильная, авиационная, нефтегазодобывающая и перерабатывающая промышленности, строительство [9–14]. Потребности в защитных полиуретановых покрытиях особенно быстро растут при производстве оригинального оборудования и приборов, промышленного емкостного оборудования и трубопроводных систем, строительстве транспортных объектов (мосты, эстакады) и бытовой техники [15].

Однако наряду с ценным комплексом свойств полиуретаны обладают значительными недостатками, среди которых невозможность переработки отходов, либо низкая эффективность существующих методов, использование гидроадсорбентов и пеногасителей для снижения восприимчивости ароматических изоцианатов к влаге окружающей среды, возникновение дефектов и последующее за ними разрушение [16–22]. В связи с этим, в последнее время исследования в области защитных покрытий были сосредоточены на

разработке новых полиуретанов с повышенной твердостью и прочностью, увеличении их стабильности путем химической модификации. Интересным направлением работ в этой области является создание самовосстанавливающихся материалов, которые под воздействием внешнего воздействия (нагрев, излучение или электричество) способны к восстановлению структуры и физико-механических характеристик материала, подвергнувшегося повреждению [23–27].

Свойство самовосстановления для полиуретановых материалов может быть достигнуто различными способами. Первый способ – введение в полимерную матрицу микрокапсулированного жидкого заживляющего агента и твердых каталитических добавок, например, в процессе ее синтеза, которые вступают в реакцию в зоне повреждения [28, 29]. Очевидным недостатком данного метода является ограниченное количество «залечивающего» реагента, это приводит к тому, что процесс «залечивания» возможно осуществить только один раз [30].

Второй способ создания самовосстанавливающегося полимерного материала основывается на введении в его химическую структуру фрагментов, способных к динамическим обратимым ковалентным взаимодействиям. Обратимая реакция Дильса – Альдера между фрагментами фурана и малеимида является наиболее перспективным подходом для создания динамических самовосстанавливающихся полимеров. Например, аддукты реакции Дильса-Альдера образуются между полимером, содержащим фурановые группы, и сшивающим бисмалеимидным реагентом [31–33]. Однако в данном случае самовосстановление сопровождается следующими трудностями: низкий массоперенос в вязкой среде, низкая скорость протекания реакции полимераналогичного превращения по Дильс – Альдеру [34].

Решением данной проблемы может стать введение в структуру полимера низкомолекулярных удлинителей цепи на основе заранее синтезированных аддуктов, полученных по реакции Дильса – Альдера между различными бисмалеимидами и фурфуроловым спиртом [35]. И здесь, стоит отметить, что синтез полиуретанов с применением таких аддуктов, а также влияние подобных структур на свойства полимеров мало изучены.

В данной статье описан синтез серии полиуретан-полиалкиленоксидных (ПУ-ПАО) блок-сополимеров (БСП) с соотношением жесткого и мягкого блоков 60:40, 50:50, 60(40/20):40 и 50(30/20):50 масс. %. В качестве динамического Дильс – Альдеровского аддукта для синтеза жестких блоков полиуретана был использован продукт реакции (4,4'-дифенилметан)-бисмалеимида и фурфуролового спирта. Были изучены химическое строение, свойства и способность к самовосстановлению полученных блок-сополимеров.

Эксперимент

Материалы

Фурфуроловый спирт (99,5 %, «Компонент-реактив») и 1,4-бутандиол («Компонент-реактив») были очищены методом вакуумной дистилляции. Толуилендиизоцианат (ТДИ) (толуол-2,4-диизоцианат, 80 %, «Aldrich») и аддукт дифенилметан-бисмалеимида с фурфуроловым спиртом (БМФС) (1,10-(метилендиокси 1,4-фенилен)бисмалеимид, 95 %, «Aldrich») были использованы без предварительной очистки. Полиалкиленоксид (ПАО) марки «Лапрол 2000» (сополимер окисей этилена и пропилена состава 70:30 % масс. с молекулярной массой 2000 Да, «Макромер») перед использованием был высушен в вакууме при 110 °С. Диметилформамид (ДМФА) (N,N-диметилформамид, «Acros») был перегнан перед использованием.

Методы

ИК-спектроскопия. ИК-спектроскопию проводили на спектрометре «Nicolet iS10» в диапазоне от 4000 до 650 см⁻¹ на кристалле германия.

Термогравиметрический анализ. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе «NETZSCH TG 209 F1 Libra» в открытых алюминиевых тиглях в температурном диапазоне от 30 до 550 °С с шагом нагрева 10 К/мин. Масса навески образца составляла от 2 до 3 мг.

Дифференциальная сканирующая калориметрия. Тепловое поведение материалов было исследовано методом ДСК с помощью «NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix» в диапазоне температур от –80 до 160 °С при скоростях нагрева/охлаждения 5К/мин. Масса навески образца составляла от 10 до 15 мг.

Вискозиметрия. Определение приведенной вязкости образцов проводили на капиллярном вискозиметре Освальда согласно ГОСТ 18249-72. Растворы полимеров готовились в хлороформе. Концентрация растворов составила 0,5 г/дл.

Синтез ПУ-ПАО2000 / 60:40 масс.% (НМ1)

Бутандиол (2,046 г, 22,73 ммоль, 0,93 экв.), Лапрол 2000 (3,680 г, 1,84 ммоль, 0,07 экв.) и ДМФА (10 мл) помещали в двугорлую колбу объемом 100 мл в токе аргона, затем добавляли катализатор ДАБКО (0,060 г, 0,54 ммоль, 0,02 экв.) и перемешивали при 25 °С в течение 10 мин. до гомогенизации. После этого в колбу добавляли ТДИ (4,273 г, 24,56 ммоль, 1 экв.) и перемешивали раствор при 65 °С в течение 8 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. По завершении реакции реакционную смесь выливали в воду при перемешивании. Полученное вещество сушили на воздухе при 60 °С. Выход составил 8,680 г (87 % от теоретического).

Синтез ПУ-ПАО200 / 60(40/20):40 масс. % (M1)

Бутандиол (1,364 г, 15,16 ммоль, 0,77 экв.), аддукт БМФС (1,522 г, 2,75 ммоль, 0,14 экв.), Лапрол 2000 (3,680 г, 1,84 ммоль, 0,09 экв.) и катализатор ДАБКО (0,060 г, 0,54 ммоль, 0,04 экв.) помещали в двугорлую колбу в токе аргона, прибавляли ДМФА (10 мл) и перемешивали в течение 30 мин. для растворения аддукта. Затем в колбу приливали ТДИ (3,434 г, 19,74 ммоль, 1 экв.) в противотоке аргона и перемешивали раствор при 65 °С в течение 8 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. После завершения реакции реакцию смесь выливали в воду при перемешивании. Полученное вещество сушили на воздухе при 60 °С. Выход составил 4,027 г (40 %).

Синтез ПУ-ПАО2000 / 50:50 масс. % (HM2)

Бутандиол (1,194 г, 13,27 ммоль, 0,89 экв.), Лапрол 2000 (3,219 г, 1,61 ммоль, 0,11 экв.) и ДМФА (10 мл) помещали в двугорлую колбу в токе аргона, затем добавляли катализатор ДАБКО (0,060 г, 0,54 ммоль, 0,04 экв.) и перемешивали раствор при 25 °С в течение 10 мин. до гомогенизации. После этого в колбу приливали ТДИ (2,587 г, 14,87 ммоль, 1 экв.) и перемешивали при 65 °С в течение 8 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. После завершения реакции реакцию смесь выливали в воду при перемешивании. Полученное вещество сушили на воздухе при 60 °С. Выход составил 6,135 г (88 %).

Синтез ПУ-ПАО2000/ 50(30/20):50 масс. % (M2)

Бутандиол (1,023 г, 11,37 ммоль, 0,69 экв.), аддукт БМФС (1,522 г, 2,75 ммоль, 0,17 экв.), Лапрол 2000 (4,599 г, 2,30 ммоль, 0,14 экв.) и катализатор ДАБКО (0,060 г, 0,54 ммоль, 0,04 экв.) помещали в двугорлую колбу в токе аргона, прибавляли ДМФА (10 мл) и перемешивали суспензию в течение 30 мин. до растворения аддукта. Затем в колбу приливали ТДИ (2,856 г, 16,41 ммоль, 1 экв.) в противотоке аргона и перемешивали раствор при 65 °С в течение 8 ч. Ход реакции отслеживали при помощи ИК-спектроскопии. После завершения реакции реакцию смесь выливали в воду при перемешивании. Полученный продукт сушили на воздухе при 60 °С. Выход составил 3,650 г (37 %).

Результаты и обсуждение

Аддукт БМФС – продукт реакции бисмалеимид-дифенилметана и фурфуроливого спирта был получен по методике, описанной в работе [35] (рис. 1).

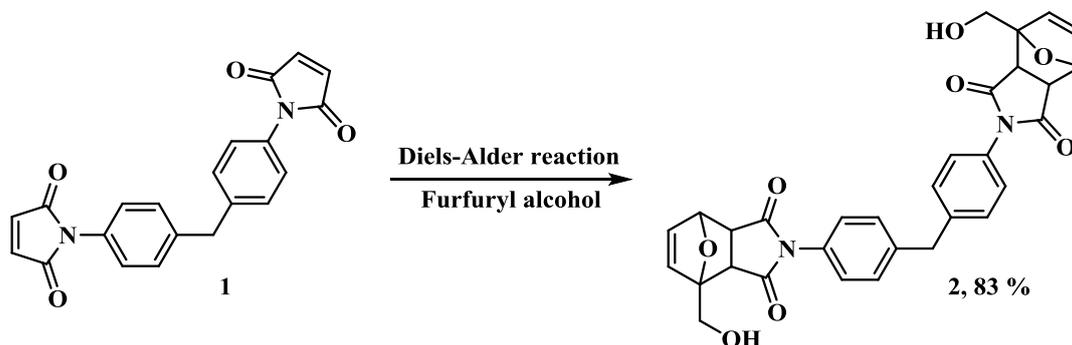


Рис. 1. Схема получения аддукта БМФС по реакции Дильса – Альдера [35]

Для получения немодифицированных полиуретанов к смеси 1,4- бутандиола, Лапрола-2000, а также катализатора ДАБКО в диметилацетамиде прибавляли толуилендиизоцианат. Для получения модифицированных с помощью аддукта БМФС полиуретанов к смеси 1,4-бутандиола, Лапрола-2000, аддукта, а также катализатора ДАБКО в диметилацетамиде прибавляли толуилендиизоцианат. Соотношения использованных реагентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соотношение (г-экв.) реагентов при синтезе ПАО-ПАО

Образец	ТДИ	1,4-Бутандиол	Лапрол-2000	ДАБКО	БМФС
M1	1	0,77	0,09	0,03	0,14
HM1	1	0,93	0,07	0,02	–
M2	1	0,69	0,14	0,03	0,17
HM2	1	0,89	0,11	0,04	–

где М – Модифицированный полиуретан, НМ – не модифицированный полиуретан.

Уравнения реакций синтеза блок-сополимеров НМ1, НМ2, М1, М2 представлены на *рис. 2*.

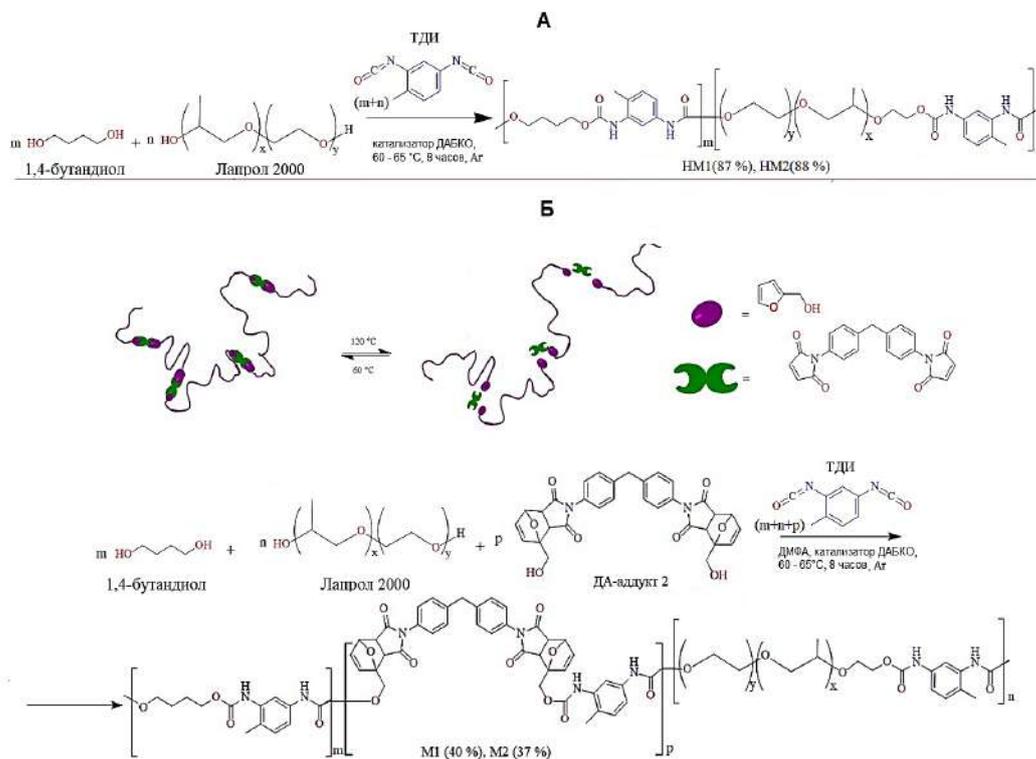


Рис. 2. Уравнения синтеза блок-сополимеров НМ1 и НМ2 (А) и М1 и М2 (Б)

Реакцию поликонденсации проводили в течение 8 ч. Мониторинг реакции вели с помощью метода ИК-спектроскопии. Характеристической является область $2000\text{--}3750\text{ см}^{-1}$. Так, ИК спектр для реакционной смеси до прибавления ТДИ содержит полосу поглощения при 3442 см^{-1} , соответствующую гидроксильным группам. После прибавления ТДИ в ИК спектре реакционной смеси наблюдается полоса поглощения при 2277 см^{-1} , соответствующая изоцианатным группам. При протекании реакции постепенно исчезают полосы поглощения, соответствующие гидроксильным и изоцианатным группам, и появляется полоса поглощения при 3273 см^{-1} , соответствующая полиуретановым группам.

На *рис. 3* приведены ИК спектры для пленок из синтезированных блок-сополимеров. Стоит отметить, что в случае полимеров НМ1, НМ2 в спектрах данных образцов наблюдается сложная полоса поглощения $3270\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, что может быть обусловлено неполной конверсией гидроксильных фрагментов в уретановые группы.

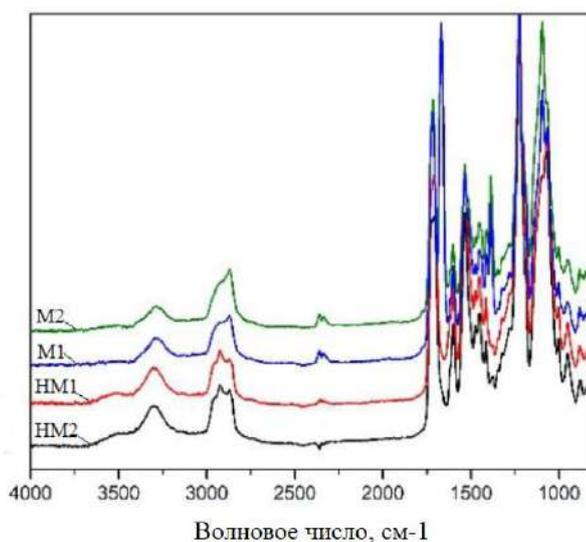


Рис. 3. ИК спектры образцов НМ1, НМ2, М1, М2

Приведенная вязкость 0,5 % масс. растворов блок-сополимеров в диметилформамиде была измерена при 25 °С и составила 0,21 дЛ/г для М1, 0,3 дЛ/г для М2, 0,6 дЛ/г для НМ1 и 0,8 дЛ/г для НМ2. Снижение значений приведенной вязкости при переходе от НМ1 к М1 и от НМ2 к М2 может быть обусловлено низкой реакционной способностью аддукта или наличием в нем монофункциональной примеси, блокирующей концевые группы растущих цепей и приводящей к реакции обрыва цепи.

Термоаналитические методы исследования

Образцы полиуретанов, модифицированных аддуктом БМФС, были исследованы (рис. 4) с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили в открытых алюминиевых тиглях при нагреве образцов от –80 до 160 °С со скоростью 5К/мин. Масса навески образца составляла от 10 до 15 мг. Найдено, что температура стеклования фазы, образованной блоками ПАО, составляет –67 °С. Однако, приборные ограничения и, очевидно, высокая полидисперсность блоков полиуретана не позволили определить температуру стеклования жесткой полиуретановой фазы испытываемых образцов. Эндотермические пики при 124 °С для образца М1 и 125 °С для образца М2 относятся к процессу протекания обратной реакции Дильса – Альдера, так как при этой же температуре наблюдается эндотермический процесс, соответствующий обратной реакции Дильса – Альдера в исходном аддукте БМФС согласно данным ДСК [35].

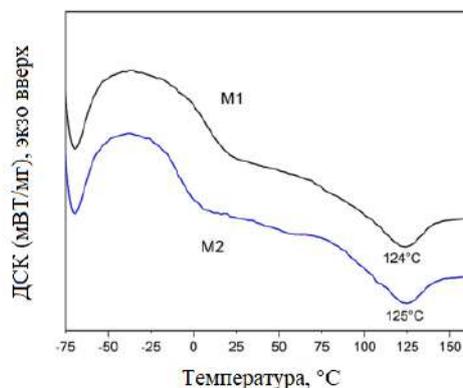


Рис. 4. ДСК-кривые для образцов М1 и М2

Термическая стабильность модифицированных аддуктом БМФС полиуретанов (М1, М2) и немодифицированных полиуретанов (НМ1 и НМ2) была исследована с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА) в атмосфере аргона (рис. 5). Измерения проводили в открытых алюминиевых тиглях в температурном диапазоне от 30 до 550 °С при скорости нагрева 10К/мин. Масса навески образца составляла 2–3 мг. ТГА показал значительную разницу в термической стабильности между исследуемыми образцами. Так, температура, соответствующая 5 % потери массы образца, составляет 148 °С и 228 °С для образцов М1, М2, соответственно. Очевидно, это связано с тем, что полимеры имеют разную молекулярную массу. Низкомолекулярный М1, с приведенной вязкостью 0,21 дЛ/г, имеет большее содержание концевых групп, наличие которых значительно снижает термическую стабильность полимера.

Для обоих образцов наблюдается двухстадийный процесс разложения (рис. 5). Первая стадия разложения первичной структуры полимеров соответствует температурному диапазону 250–350 °С (потери массы составляют около 50 и 40 % масс. для образцов М1 и М2, соответственно). Вторая стадия разложения (вторичной более термостойкой структуры) соответствует температурному диапазону 350–450 °С (потери около 90 и 80 масс. % для образцов М1 и М2, соответственно).

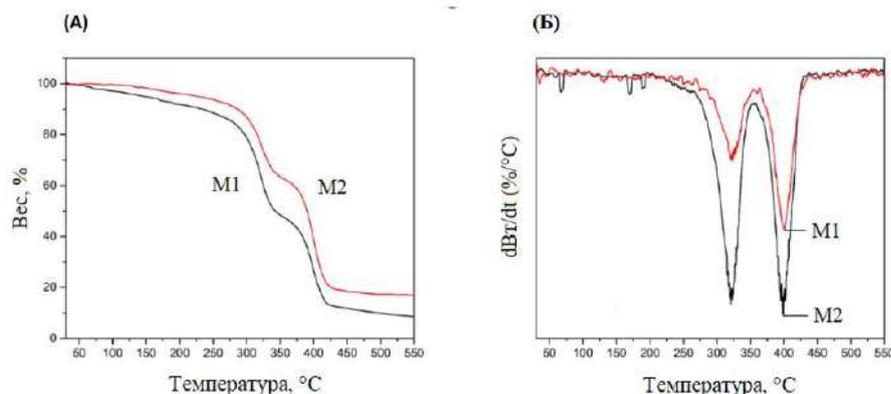


Рис. 5. Кривые ТГА (А) и ДТА (Б) для модифицированных полиуретанов М1 и М2

В табл. 2 собраны ключевые термические параметры для образцов М1, М2, НМ1 и НМ2.

Таблица 2

Термические параметры соединений М1 и М2

Полимер	$T_{5\%}$, °C	T_{\max} , °C	Коксовый остаток, масс. %	$T_{\text{ретро-ДА}}$ (ДСК), °C	$T_{\text{ст.}}$, °C фазы ПАО
М1	148	399	8,5	124	-67
НМ1	271	400	21,6	–	-67
М2	228	400	17,0	125	-67
НМ2	280	394	18,7	–	-67

Для немодифицированных образцов НМ1 и НМ2 наблюдается близкая термическая устойчивость. Так, температура, соответствующая 5 % потери массы образца, составляет 271 °C и 280 °C для образцов НМ1, НМ2, соответственно. Возможно, меньшая термостойкость НМ1 также объясняется его меньшей молекулярной массой по сравнению с НМ2 и большим содержанием активных концевых групп (приведенные вязкости образцов составляют 0,6 и 0,8 дл/г, соответственно). Аналогично полимерам М1 и М2, для обоих немодифицированных полиуретанов (НМ1, НМ2) наблюдается двухстадийный процесс разложения (рис. 6).

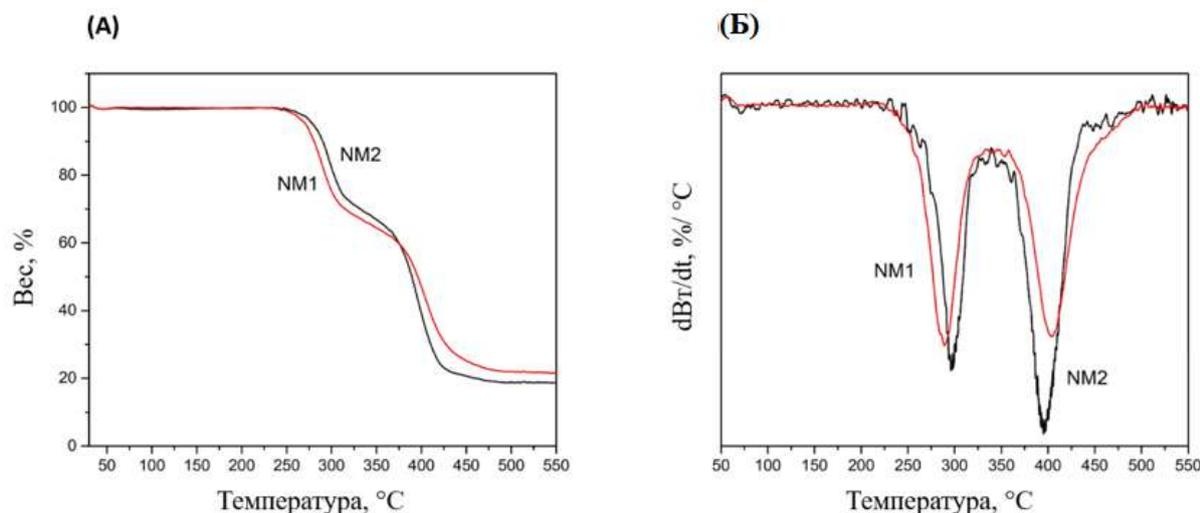


Рис. 6. Кривые ТГА (А) и ДТА (Б) для не модифицированных полиуретанов НМ1 и НМ2

Методы оценки эффекта самовосстановления

Для оценки способности модифицированных образцов полиуретанов к залечиванию на пленочные образцы М1 и М2, полученные поливом 7 % растворов в хлороформе, были нанесены дефекты с помощью лезвия. Поврежденные образцы подвергли термической обработке по режиму: 10 минут при 120 °C и 24 ч при 60 °C (рис. 7). Для наглядного подтверждения термической обратимости процесса также использовали «золь-гель» метод: образование геля происходило через 24 ч при 60 °C, образование золя через 10 мин. при 120 °C (рис. 8А, 8Б). Вследствие малой толщины образцов и предположительно низкой молекулярной массы блок-сополимеров процесс залечивания не требует длительного нагревания из-за большей подвижности молекулярных цепей, как это описано у других авторов [34].

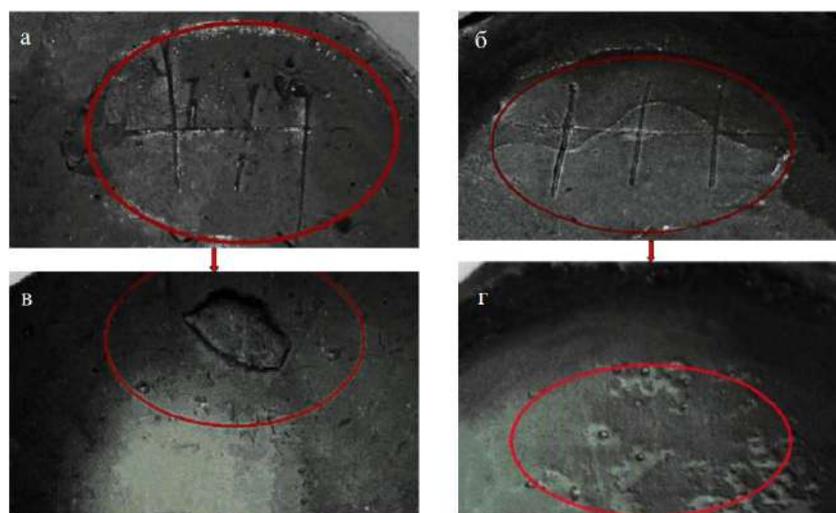


Рис. 7. Процесс залечивания образцов М1 и М2: а, б – образцы после нанесения дефекта, в, г – образцы после выдерживания 10 минут при 120 °С и 24 ч при 60 °С

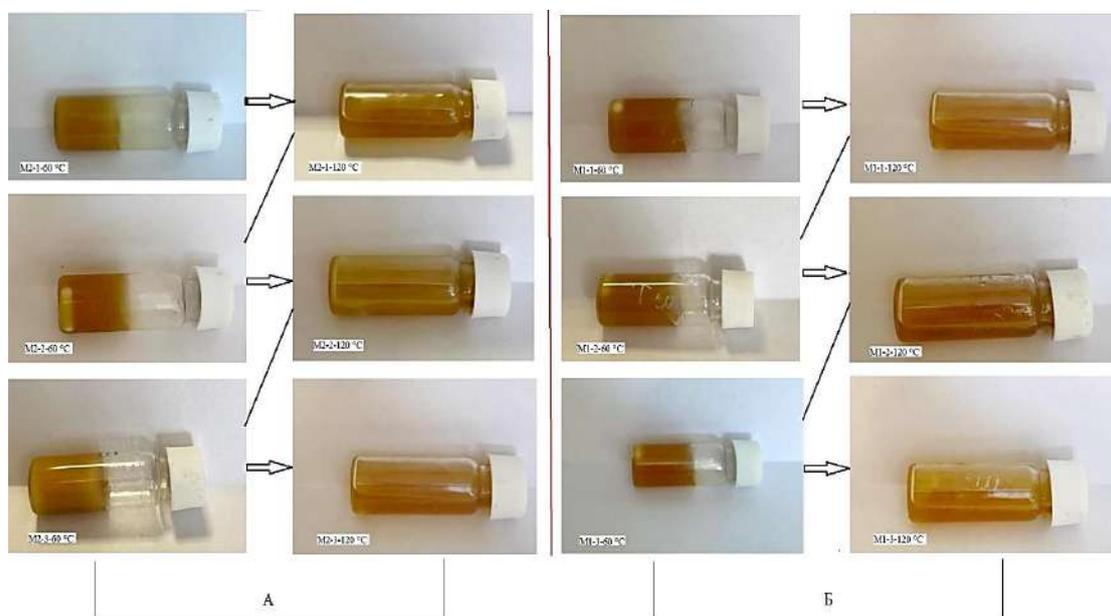


Рис. 8. Исследование термической обратимости Дильса – Альдеровских связей в образцах М1 и М2 золь-гель методом: А – образование геля при 60 °С и золя при 120 °С для образца М2, Б – образование геля при 60 °С и золя при 120 °С для образца М1

Выводы

Впервые синтезированы и изучены полиуретан-полиалкиленоксидные блок-сополимеры, содержащие в макроцепи фрагменты аддукта, способного к обратимым химическим превращениям по реакции Дильса – Альдера. Найдено, что синтезированные полиуретаны хорошо растворяются в доступных органических растворителях и обладают эффектом самозалечивания дефектов при нагревании пленочных образцов по режиму 10 мин. при 120 °С и 24 ч при 60 °С. Показана перспективность начатых работ по созданию самовосстанавливающихся защитных полиуретановых покрытий.

Благодарности

Авторы благодарят проект РФФ 21-73-20117, Фонд содействия инновациям (ФСИ) «АЭРОНЕТ» 14786ГУ/2019 от 12.08.2019 за поддержку синтетической работы, а также Министерство Образования и Науки Российской Федерации и Центр НТИ «Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества» МГТУ им. Н.Э. Баумана за предоставленную инфраструктуру для выполнения проекта.

Библиография

1. Kubitz W. Water Based Two-Pack Polyurethane Paints // *J. Oil Color Chem. Assoc.* 1992. V. 75. P. 340–347.
2. Shoaker S.H. Two-Component Osopolyester Urethane Coatings for Plastics // *J. Coat. Technol.* 1990. V. 62, N 787. P. 49–55.
3. Gregorovich B.V., Hazan I. Environmental Etch Performance, and Scratch and Mar of Automotive Clearcoats // *Prog. Org. Coat.* 1994. V. 24, N 4. P. 131–146.
4. Vessot S., Andrieu J., Laurent P. Air Convective Drying and Curing of Polyurethane-Based Paints on Sheet Molding Compound Surfaces // *J. Coat. Technol.* 1998. V. 70, N 882. P. 67–76.
5. Hegedus C.R., Pulley D.F., Spadafora S.J. A Review of Organic Coating Technology for US Naval Aircraft // *J. Coat. Technol.* 1989. V. 61. P. 31–44.
6. Bierwagen G. Next generation of aircraft coatings systems // *Journal of Coatings Technology.* 2001. V. 73. P. 45–52.
7. Sanders H., Frish C.K. Polyurethanes: Chemistry and Technology. Part I Chemistry // *High Polymers.* 2015. V. 16. P. 354–362.
8. Gite V.V., Kapadi U.R., Hundiwale D.G. Polyurethane Coatings: An Overview // *Paint India.* 2003. V. 53, N 9. P. 47–58.
9. Krol P. Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers // *Prog. Mater. Sci.* 2007. V. 52, N 6. P. 915–1015.
10. Doren K.H., Ehbing H., Hassler C., Ramthun J., Stollwerck G., Eiben R., Niedermeyer M., Schuster P. Solar Modules with a Transparent Polyurethane Front Side and a Process for Producing Same // US, 7049803 B2[P]. 2009-03-23
11. Shembel E.M., Shmyryeva A. Photovoltaic Module // US, 0000656A1[P]. 2009-01-01
12. Shembel E.M., Shmyryeva A., Redko V., Pastushkin T., Todosiychuk T., Kosyanchuk L. Transparent Polymer Materials for Encapsulation of Optical Devices and Photovoltaic Module that Uses This Polymer // US, 0017268A1[P]. 2011-01-27
13. Aitken R.R., Jeffs G.M.F. Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanates: Thermal Transitions // *Polymer.* 2017. V. 18, N 2. P. 197–198.
14. Chattopadhyay D.K., Webster D.C. Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes // *Prog. Polym. Sci.* 2009. V. 34. P. 1068–1133.
15. Chen T.A., Wojcik R.T. Polyurethane Coatings for Metal and Plastic Substrates // *Metal Finishing.* 2000. V. 98. P. 1010–1016.
16. Magnin A., Pollet E. Evaluation of biological degradation of polyurethanes // *Biotechnology Advances.* 2020. V. 39. P. 107457–107463.
17. Akindoyo J.O., Beg M.D.H., Ghazali S. Polyurethane types, synthesis and applications – a review // *RSC Advances.* 2016. V. 6. P. 114453–14482.
18. Kurańska M., Prociak A. Innovative porous polyurethane-polyisocyanurate foams based on rapeseed oil and modified with expandable graphite // *Industrial Crops and Products.* 2017. V. 95. P. 316–23.
19. Connolly M., King J., Shidaker T. Pultruding Polyurethane Composite Profiles: Practical Guidelines for Injection Box Design, Component Metering Equipment, and Processing // *COMPOSITES.* 2005. V. 15. P. 1101–012.
20. Babaarslan O., Sarioğlu E., Ertek Avcı M. A comparative study on performance characteristics of multi-component core-spun yarns containing cotton/PET/elastane // *The Journal of the Textile Institute.* 2020. V. 111. P. 775–784.
21. Datta J. Thermo-Chemical Decomposition Study of Polyurethane Elastomer Through Glycerolysis Route with Using Crude and Refined Glycerine as a Transesterification Agent // *Journal of Polymers and the Environment.* 2018. V. 26. P. 166–174.
22. Anuar Sharuddin S.D., Abnisa F., Wan Daud W.M.A. A review on pyrolysis of plastic wastes // *Energy Conversion and Management.* 2016. V. 115. P. 308–326.

23. Зубарев П.А. Защитные износостойкие покрытия на основе модифицированных полиуретанов: дисс. ... канд. тех. наук: 05.23.05 / П.А. Шаляпина; Пенз. гос. ун-т арх-ры и стр-ва. – Пенза, 2014. 128 с.
24. Kemona A., Piotrowska M. Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects // *Polymers*. 2020. V. 12. P. 10047–10067.
25. Gerlock J.L., Braslaw J., Mahoney L.R., Ferris F.C. Reaction of polyurethane foam with dry steam: Kinetics and mechanism of reactions // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1980. V. 18. P. 541–557.
26. Zia K.M., Bhatti H.N., Ahmad Bhatti I. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review // *React. Funct. Polym.* 2007. V. 67. P. 675–692.
27. Blaiszik B.J., Kramer S.L.B., Olugebefola S.C., Moore J.S., Sottos N.R., White S.R. Self-Healing Polymers and Composites // *Annual Review of Materials Research*. 2010. V. 40. P. 179–211.
28. Meure S., Wu D. The biomimetic approach to self-healing polymer composite development in the aerospace industry // *Proceedings of the First International Conference on Self-Healing Materials*. 2022. V. 111. P. 1–7.
29. White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S. Autonomic healing of polymer composites // *Nature*. 2001. V. 409. P. 794–797.
30. Toohy K.S., Sottos N.R., Lewis J.A., Moore J.S., White S.R. Self-healing materials with microvascular networks // *Nature: Materials*. 2007. V. 6. P. 581–585.
31. Wool R.P. Self-healing materials: a review // *Soft Matter*. 2008. V. 4. P. 400–418.
32. Chen X., Dam Matheus A., Ono K., Mal A., Shen H., Nutt S.R., Sheran K., Wudl F. Thermally Remendable Cross-Linked Polymeric Material // *Science*. 2002. V. 295. P. 1698–1702.
33. Chen X., Wudl F., Mal A.K., Shen H., Nutt S.R. New Thermally Remendable Highly Cross-Linked Polymeric Materials // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 1802–1807.
34. Platonova E.O., Vlasov E.Y., Pavlov A.A., Kireynov A., Nelyub V.A., Polezhaev A.V. Self-healing polyurethane based on a difuranic monomer from a biorenewable source // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. P. 47869–47884.
35. Zakharova D.V., Lok'yaeva Z.A., Pavlov A.A., Polezhaev A.V. New Chain Extenders for Self-Healing Polymers // *Key Engineering Materials*. 2021. V. 899. P. 628–637.

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТАКСИФОЛИН-СОДЕРЖАЩИХ КОЛЛАГЕН-АКРИЛОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

Лулева О.В.*, Быкова К., Кашурин А.И., Морозкина С.Н., Успенская М.В.

Центр химической инженерии, Университет ИТМО

*ovlunevaitmo@gmail.com

Многообразие кожных заболеваний определяет важность многочисленных работ по созданию новых материалов, в том числе, раневых покрытий. Значительных успехов достигли разработки в области гидрогелевых повязок, содержащие биологически активные соединения, предназначенные для лечения ран различной степени тяжести. Целью данной работы является получение методом свободно-радикальной полимеризации таксифолин-содержащих гидрогелей на основе акрилата и коллагена в качестве основы для раневой повязки. Изучено влияние рецептурных параметров на время начала гелеобразования, кинетику сорбции на основании модели псевдо-второго порядка и математической модели, а также проведён анализ высвобождения таксифолина из полученных образцов на основе моделей Корсмейера – Пенпаса, Хигучи, Бейкера – Лонсдейла и Хиксон – Кроуэлла, соответственно. Получены экспериментальные данные по высвобождению в фосфатно-солевом буфере.

Ключевые слова: акриловые гидрогели, коллаген, таксифолин (дигидрокверцетин), сорбция, кинетика релиза, раневые повязки.

THE DEVELOPMENT AND INVESTIGATION OF TAXIFOLIN-CONTAINING COLLAGEN-ACRYLIC HYDROGELS

Luneva O.V., Bykova K., Kashurin A.I., Morozkina S.N., Uspenskaya M.V.

Chemistry Engineering Center, ITMO University

The variety of skin diseases determines the importance of numerous works on the creation of new materials, including wound coatings. Significant success has been achieved with hydrogel dressings containing biologically active molecules intended for wounds of varying severity. The aim of this work was to obtain free-radical polymerization of taxifolin-containing hydrogels based on acrylic and collagen as the basis for a wound dressing. The influence of synthesis parameters on the gelation time, sorption kinetics based on a pseudo-second order model and a mathematical model, as well as the drug release of the obtained samples based on the Korsmeyer – Peppas, Higuchi, Baker – Lonsdale and Hixon – Crowell models, respectively. The experimental data about taxifolin release in phosphate buffer solution were obtained.

Keywords: acrylic hydrogels, collagen, taxifolin (dihydroquercetin), sorption, release kinetics, wound dressings.

Кожа, являясь самым большим органом человеческого тела, защищает организм от нежелательных воздействий окружающей среды, препятствуя проникновению загрязнений и развитию инфекций [1]. Огромное количество различных кожных заболеваний, тяжелых, острых и хронических ран, диктует поиск альтернативных и эффективных вариантов лечения. Для процесса лечения ран требуется сложный и комплексный подход, ключевым этапом которого является выбор оптимального перевязочного средства. Отдельным классом раневых повязок могут служить покрытия на основе гидрогелей. Гидрогели являются наиболее подходящим материалом для раневых повязок, применимы для традиционных целей и в тканевой инженерии в качестве скаффолдов для усиления регенерации поврежденных участков.

Гидрогели представляют собой нерастворимые в воде, но имеющие способность набухать в воде или реагировать на изменения, происходящие под воздействием окружающей среды трехмерные сетки, образованные посредством химических и/или физических связей [2]. Они могут поглощать большое количество воды благодаря наличию гидрофильных групп, таких как –ОН, –CONH–, –CONH₂– и –SO₃H в структуре полимера [3].

Использование гидрогелевых материалов в биомедицине объясняется наличием у них уникальных свойств, таких как высокая газовая проницаемость, биосовместимость, способность сохранять влажную среду для заживления ран [4]. В частности, подобные материалы широко применяются в качестве раневых покрытий, так как имеют ряд преимуществ в сравнении с традиционными повязками [5].

Гидрогелевые повязки ускоряют заживление ран, контролируя уровень влажности в ране, поглощают и удерживают раневой экссудат, что способствует пролиферации фибробластов и миграции кератиноцитов [6, 7].

Сетчатая структура гидрогелей является матрицей для биологически активных молекул, например, антибиотиков, обеспечивающая транспорт лекарственного препарата в рану во время процесса высвобождения после контакта гидрогелей с поврежденным участком кожи [8–12]. Примером биологически активных молекул, обладающих свойствами широкого спектра действия, является Таксифолин (дегидроокверцин), входящий в группу флавоноидов, класс растительных полифенолов (рис. 1). Флавоноиды - пищевые добавки, понижающие риски возникновения рака, сердечно-сосудистых заболеваний, остеопороза и других возрастных дегенеративных заболеваний [13]. Таксифолин обладает антибактериальной активностью широкого спектра, сохраняя эффективность даже для антибиотикорезистентных бактерий [14]. Таксифолин способен ингибировать коллагеназы MMP-1, MMP-2 и MMP-9, отвечающие за деградацию коллагена, эластина и фибронектина кожи. Таким образом, таксифолин оказывает регенерирующее воздействие на кожные покровы [15, 16]. Кроме того, таксифолин проявляет дозозависимую антипролиферативную активность в отношении кератиноцитов, тем самым замедляя разрастание патологических новообразований [17].



Рис. 1. Структура таксифолина

В качестве основы для гидрогелевых повязок могут служить как синтетические так и природные полимеры, в том числе, с внедрёнными биологически активными молекулами. Независимо от природы полимера важными характеристиками являются биологическая активность, биоразлагаемость и биосовместимость. Гидрогели на основе акрилатов обладают высокой сорбционной способностью и биосовместимостью. Коллаген – фибриллярный белок, создающий на коже защитный влагоудерживающий слой, увлажняя её и поддерживая водно-липидный баланс. Коллаген биосовместим и обладает низкой антигенностью [18].

Предполагается, что совместное добавление коллагена и таксифолина в гидрогель будет оказывать синергетический эффект для заживления кожных покровов. Таким образом, разрабатываемая гидрогелевая матрица, содержащая таксифолин, может стать альтернативой современным раневым повязкам. Целью данной работы являлся синтез и исследование свойств таксифолин-содержащих коллаген-акриловых гидрогелей.

Материалы и методы

Акриловая кислота (ЗАО «Вектон» CAS 79-10-7), акриламид (ЗАО «Вектон» CAS 79-06-1), пероксидсульфат аммония (АО «ЛенРеактив» CAS 7727-54-0), N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (Sigma-Aldrich, CAS 110-18-9), N,N'-метиленбисакриламид (ЗАО «Вектон», CAS 110-26-9), таксифолин (ООО «В-МИН», CAS 79-06-1), фосфатно-солевой буфер, таблетированный (ООО «Эко-Сервис»), коллаген (пищевой), калия гидроксид (ЗАО «Вектон», CAS 1310-58-3), дистиллированная вода.

Методы

Акриловую кислоту и акриламид брали в соотношении 8:2. Коллаген по отношению к мономерам в соотношении 1:5. Содержание таксифолина по массе 0,5 % и 3 %.

Приготовление раствора таксифолина. Таксифолин измельчали в ступке до однородной массы и растворяли в этиловом спирте в соотношении 1:10.

Синтез гидрогелей

К 10 % раствору коллагена, растворённого в дистиллированной воде при 37 °С, добавляли предварительно нейтрализованную акриловую кислоту (степень нейтрализации акриловой кислоты 0,8). Смесь перемешивали на магнитной мешалке при 40 °С (температура, необходимая для начала полимеризации), и последовательно добавляли акриламид (при соотношении АК : ААм = 80:20 %), спиртовой раствор

таксифолина (концентрация 0,5 % к массе полимерной смеси), инициирующую систему: окислитель – пероксидсульфат аммония и восстановитель – N,N,N',N' -тетраметилэтилендиамин, в качестве сшивающего агента был использован N,N -метилбисакриламид с концентрацией 0,2 масс. % в расчёте на количество мономеров. Полученный гидрогель оставляли застывать без доступа света [19, 20].

Анализ методом ИК-Фурье спектроскопии

ИК спектры были зарегистрированы на Фурье-ИК спектрометре Tensor 37 фирмы Bruker с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) MIRacle фирмы Pike с кристаллом из ZnSe с алмазным напылением. Регистрация спектров проводилась в диапазоне $4000\text{--}600\text{ см}^{-1}$ с разрешением 2 см^{-1} и усреднением по 32 спектрам.

Измерение сорбционной способности

Набухание гидрогелей проводилось в фосфатном буфере (рН=7,2–7,6) в течение пяти суток при комнатной температуре (25 °С).

Степень набухания рассчитывали по формуле:

$$Q_{\infty} = \frac{m_s - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m_s – масса набухшего образца, г; m_0 – масса высушенного образца, г.

Математическая модель Фика [21], характеризующая процесс набухания на начальной стадии набухания (до $Q=0,6Q_{\max}$):

$$\frac{Q_t}{Q_{\infty}} = kt^n, \quad (2)$$

где Q_t и Q_{∞} – степень и равновесная степень набухания, соответственно, представляющие собой количество растворителя, диффундировавшего в гидрогель в момент времени t и в бесконечное время (состояние равновесия), отнесенное к 1 грамму сухого вещества; k является константой, связанной со структурой полимерной сетки; n – число, определяющее тип диффузии.

Кинетическая модель сорбции псевдвторого порядка [22]. Уравнение кинетики псевдвторого порядка описывает скорость диффузии молекул растворителя массой, равной первоначальной массе полимерной структуры:

$$Q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot Q_{\infty}^2} + \frac{t}{Q_{\infty}}}, \quad (3)$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка ($\text{г} \cdot (\text{ммоль} \cdot \text{мин})^{-1}$), t – время (мин).

Исследование высвобождения таксифолина из гидрогелевой матрицы

Высвобождение таксифолина из гидрогелевой матрицы проводили в растворе фосфатно-солевого буфера (рН=7,2–7,6). Калибровочный график строили с использованием данных, полученных на двухлучевом сканирующем спектрофотометре UV-Vis высокого разрешения Unicо 2804, США. Спектры регистрировали в диапазоне $200\text{--}800\text{ см}^{-1}$ при средней скорости сканирования.

Предварительно строили калибровочный график зависимости относительной оптической плотности от концентрации таксифолина в растворе таксифолин – этиловый спирт.

Долю высвободившегося из гидрогеля таксифолина рассчитывали по формуле [23]:

$$\text{Кумулятивный релиз, \%} = \frac{M_t}{M_{\infty}} \cdot 100\% , \quad (4)$$

где M_t – масса таксифолина в растворе ПБС в момент времени; M_{∞} – масса таксифолина, загруженного в гидрогель.

Для описания высвобождения таксифолина из гидрогелевой матрицы применяли модель Хигучи, модель Корсмейера – Пеппаса, модель Бейкера – Лонсдейла и модель Хиксон – Кроуэлла. Математические выражения модели Хигучи (5), модель Корсмейера – Пеппаса (6), модели Бейкера – Лонсдейла (7) и модели Хиксон – Кроуэлла (8) [24– 26]:

1) модель Корсмейера-Пеппаса описывает высвобождение лекарства из уравнения, основываясь на законе диффузии Фика для высвобождения лекарственных препаратов, распределенных в нерастворимой и набухающей матрице [27]:

$$\frac{\ln M_t}{M_0} = n \cdot \ln t + \ln K, \quad (5)$$

где M_t , M_{∞} – масса вещества, выделившегося в раствор в момент времени t загруженного в гидрогель, соответственно, г; K – константа в уравнении модели Корсмейера-Пеппаса; n – показатель диффузии;

2) модель Хигучи используется для описания систем с контролируемым высвобождением лекарств в процессе диффузии с рядом допущений, использованных при построении модели [28, 29]:

$$f = K_H \cdot t^{0.5}, \quad (6)$$

где K_H – константа в уравнении модели Хигучи, f – масса выделенного вещества к времени t распределенная на площадь образца, г/мм²;

3) модель Бейкера – Лонсдейла была разработана на основе модели Хигучи и описывает высвобождение из сферических матриц с помощью уравнения [30]:

$$K_{BL} \cdot l = 1.5 \left[1 - \left(1 - \frac{M_t}{M_0} \right)^{0.66} \right] - \frac{M_t}{M_0}, \quad (7)$$

где M_t , M_0 – масса вещества, выделившегося в раствор в момент времени t и в момент начальный момент времени; K_{BL} – константа в уравнении модели Корсмейера-Пеппаса;

4) модель Хиксон-Кроуэлла описывает высвобождение лекарственного препарата с учетом геометрии полимерной матрицы, принимая во внимание тот факт, что если размеры матрицы уменьшаются пропорционально, таким образом, что исходная геометрическая форма остается неизменной в течение всего процесса [31]:

$$\left(\frac{W_t}{W_0} \right)^{0.3a} = 1 - K_{HC} \cdot t, \quad (8)$$

где K_{HC} – константа в уравнении модели Хиксон-Кроуэлла; W_0 , W_t – масса вещества в начальный момент исследования и его остатка в образце к времени t , соответственно, г.

В ходе работы были получены композиционные гидрогели на основе полу-ВПС сополимера акриловой кислоты/акриламида и коллагена, наполненных таксифолином (концентрация таксифолина 0,5 %, растворенного в этаноле) методом свободнорадикальной полимеризации в водной среде. В процессе полимеризации нейтрализованная акриловая кислота была сшита с акриламидом с участием сшивающего агента N,N'-метилбисакриламид. Макромолекулярные линейные цепи коллагена встроены в акрилатный полу-ВПС сополимера акриловой кислоты/акриламида за счет электростатического притяжения. Время начала гелеобразования составило 13 мин, при этом полное застывание композитного гидрогеля произошло через 36 ч. ВНГ в настоящей работе было определено стандартным методом по потере текучести реакционной смеси.

На *рис. 2* представлен ИК-спектр полимерного композита с концентрацией таксифолина 0,5 %. Широкая полоса поглощения относится к колебаниям валентных O–H групп (3296 см⁻¹), валентные колебания ассиметричных –NH₂ связей характеризуют полосы поглощения в диапазоне 2922–2851 см⁻¹.

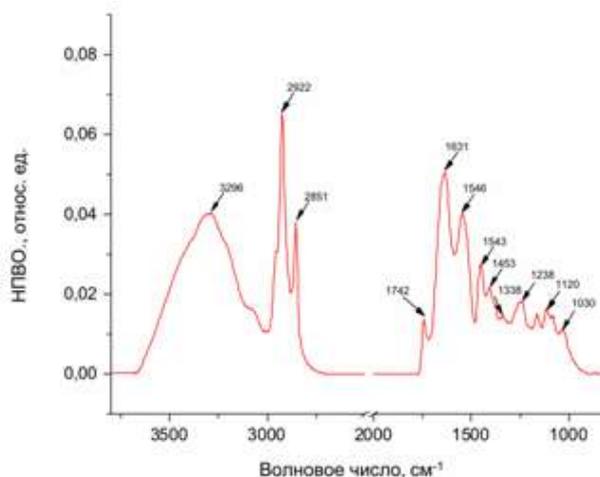


Рис. 2. ИК-спектр таксифолин-содержащего коллаген-акрилового гидрогеля

Полоса поглощения в области 1741 см⁻¹ относится к колебаниям валентных карбоксильных групп C=O. Полоса поглощения при 1631 см⁻¹ соответствует поглощениям группы C=O акриламидных мономеров, а поглощение при 1546 см⁻¹ – карбоксилатным группам мономера акрилата калия. Полоса 1453 см⁻¹ характеризует валентные колебания C=C в ароматическом кольце флавоноида. Колебания C–O–C в группах =C–O–C– проявляются в области 1238 см⁻¹. Полоса при 1407 см⁻¹ характеризует колебания валентных COO⁻ симметричных связей и полоса при 1104 см⁻¹ характеризует валентные C–N связи. Кроме того, наблюдаются полосы при 1338 см⁻¹ (между колебаниями O–H групп и колебаний C–O групп в фенольном соединении), 1120 см⁻¹ (типичная полоса в 5,7-дигидроксизамещенных флавоноидах) [32–36].

На рис. 3 представлены кинетические кривые набухания в фосфатно-буферном растворе гидрогелевого таксифолин-содержащего коллаген-акрилового композита при температуре 25 °С, степень набухания образцов достигает значения 50 г/г.

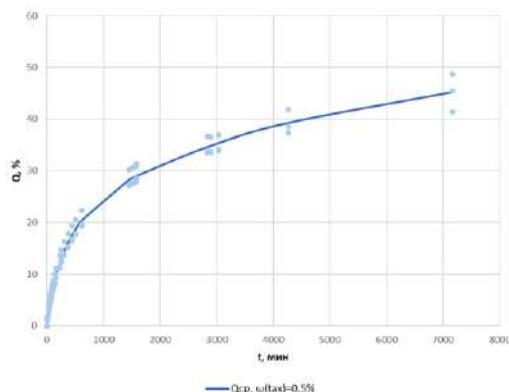


Рис. 3. Кинетические кривые набухания в фосфатно-буферном растворе таксифолин-содержащих коллаген-акриловых гидрогеля

В табл. 1 представлены некоторые сорбционные характеристики в фосфатно-буферном растворе (коэффициент диффузии (n), параметр сетки по Фику (k), константа скорости набухания по псевдовторому порядку (k_2)) гидрогелевого таксифолин-содержащего коллаген-акрилового композита.

Математическая модель Пеппаса – Корсмейера описывает диффузию растворителя в гидрогелевую матрицу. Константа уравнения Фика характеризует скорость сорбции раствора гидрогелем на первоначальных стадиях набухания (до $Q=0,6Q_{\max}$). Анализируя относительные скорости диффузии и релаксации полимерной структуры по степенному показателю n , можно сделать вывод о типе диффузии. Коэффициент диффузии n – для данного образца лежит в диапазоне 0,5–1,0, что указывает на нефиковский (аномальный) механизм диффузии, который описывает те случаи, когда скорости диффузии и релаксации полимерных цепей сопоставимы.

Таблица 1

Сорбционные характеристики таксифолин-содержащего коллаген-акрилового гидрогеля в фосфатно-буферном растворе (рН=7,2-7,6) при комнатной температуре (25 °С)

$k_2 \cdot 10^3$, (г/(ммоль·мин))	n	k , мин ⁻¹	Q_{\max} , г/г	R-Square (2ПП)	R-Square (Фик)
1,67	0,6	0,009	50	0,98	0,99

Кумулятивное высвобождение таксифолина из полимерной матрицы показано на рис. 4. Высвобождение таксифолина из опытных образцов было схожим и происходило в две стадии, минуя стадию быстрого высвобождения. Первая стадия проходила с постепенным высвобождением таксифолина из матрицы гидрогеля в течение 2000 мин. Вторая стадия соответствовала пролонгируемому высвобождению таксифолина (от 2000 до 3000 мин).

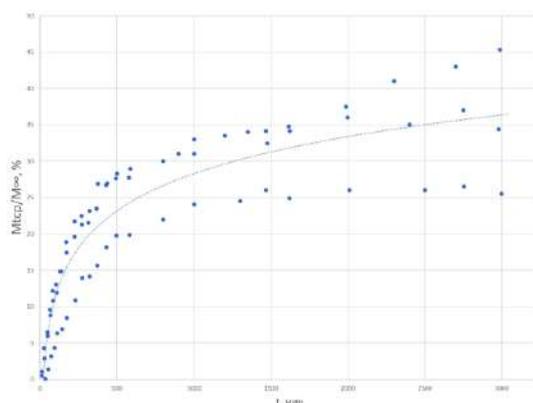


Рис. 4. Кумулятивное высвобождение таксифолина из коллаген-акриловой гидрогелевой матрицы

Параметры высвобождения таксифолина из гидрогелевой матрицы представлены в табл. 2. Показано, что модель Бейкера-Лонсдейла лучше всего соответствует данным по высвобождению согласно значению коэффициента корреляции ($R^2 = 0,98$).

Таблица 2

Параметры высвобождения таксифолина из коллаген-акриловой гидрогелевой матрицы

Модель Корсмейера – Пеппаса		Модель Хигучи		Модель Бейкера –Лонсдейла		Модель Хиксон –Кроуэлла	
К	R^2	K_H	R^2	R^2	K_{VL}	K_{HC}	R^2
–	0,87	–	0,86	0,98	0,0107	–	0,11

Получены композитные гидрогели на основе полу-ВПС сополимера акриловой кислоты и акриламида и коллагена, наполненных таксифолином, методом свободно-радикальной полимеризации.

Исследована зависимость времени начала гелеобразования от степени нейтрализации и температуры синтеза. Выявлено, что время начала гелеобразования составило 13 мин., при этом полное застывание композитного гидрогеля произошло через 36 ч.

Изучены сорбционные характеристики коллаген-акриловых композитов в фосфатно-солевом буфере. Процесс сорбции растворителя в полимерную сетку описывается аномальной диффузией Фика.

Процесс высвобождения таксифолина описывается моделью Бейкера – Лонсдейла, при этом высвобождение проходит в две стадии.

Библиография

1. Grice E.A., Segre J.A. The Skin Microbiome // *Nature Reviews Microbiology*. 2011. V. 9. P. 244–253.
2. Rao M.T., Chvs, P., Yamini M.; Prasad C.H. Hydrogels the three dimensional networks: A review // *International Journal of Current Pharmaceutical Research*. 2021. P. 12–17.
3. Nagam S., Jyothi A., Poojitha J., Aruna S., Nadendla R.R. A Comprehensive Review on Hydrogels // *International Journal of Current Pharmaceutical Research*. 2016. V. 8. P. 19–23.
4. Koehler J., Brandl F.P., Goepferich A.M. Hydrogel Wound Dressings for Bioactive Treatment of Acute and Chronic Wounds // *European polymer journal*. 2018. V. 100. P. 1–11.
5. Tavakoli S., Klar A.S. Advanced Hydrogels as Wound Dressings // *Biomolecules*. 2020. V. 10. P. 1169.
6. Op't Veld R.C., Walboomers X.F., Jansen J.A., Wagener F.A.D.T.G. Design Considerations for Hydrogel Wound Dressings: Strategic and Molecular Advances // *Tissue engineering. Part B, Reviews*. 2020. V. 26. P. 230–248.
7. Murphy P.S., Evans G.R.D. Advances in Wound Healing: A Review of Current Wound Healing Products // *Plastic surgery international*. 2012. V. 2012. P. 1–8.
8. Yang K., Han Q., Chen B., Zheng Y., Zhang K., Li Q., Wang J. Antimicrobial Hydrogels: Promising Materials for Medical Application // *International journal of nanomedicine*. 2018. V. 13. P. 2217–2263.
9. Wang C., Varshney R.R., Wang D.-A. Therapeutic Cell Delivery and Fate Control in Hydrogels and Hydrogel Hybrids // *Advanced drug delivery reviews*. 2010. V. 62. P. 699–710.
10. Kashyap N., Kumar N., Kumar M.N.V.R. Hydrogels for Pharmaceutical and Biomedical Applications // *Critical Reviews in Therapeutic Drug Carrier Systems*. 2005. P. 22.
11. Li J., Wang Y., Yang J., Liu W. Bacteria Activated-Macrophage Membrane-Coated Tough Nanocomposite Hydrogel with Targeted Photothermal Antibacterial Ability for Infected Wound Healing // *Journal of chemical engineering*. 2021. V. 420. P. 127638.
12. Singh A.V., Aditi A.S, Gade W.N., Vats, T., Lenardi, C., Milani P., Aditi A.S. Nanomaterials: New Generation Therapeutics in Wound Healing and Tissue Repair // *Current Nanoscience*. 2010. V. 6. P. 577–586.
13. Morris M.E., Zhang S. Flavonoid–Drug Interactions: Effects of Flavonoids on ABC Transporters // *Life sciences*. 2006. V. 78. P. 2116–2130.
14. Das A., Baidya R., Chakraborty T., Samanta A.K., Roy S. Pharmacological Basis and New Insights of Taxifolin: A Comprehensive Review // *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2021. V. 142. P. 112004.
15. Lee C.W., Park N.H., Kim J.W., Um B.H., Shpatov A.V., Shults E.E., Sorokina I.V., Popov S.A. Study of Skin Anti-Ageing and Anti-Inflammatory Effects of Dihydroquercetin, Natural Triterpenoids, and Their Synthetic Derivatives // *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2012. V. 38. P. 328–334.
16. Zhou W., Liu Z., Wang M., Chen D., Zhou L., Guo L. Taxifolin Inhibits the Development of Scar Cell Carcinoma by Inducing Apoptosis, Cell Cycle Arrest, and Suppression of PI3K/ AKT/MTOR Pathway // *Journal of the Balkan Union of Oncology*. 2019. V. 24, N 2. P. 853–858.

17. Di T., Zhai C., Zhao J., Wang Y., Chen Z., Li P. Taxifolin Inhibits Keratinocyte Proliferation and Ameliorates Imiquimod-Induced Psoriasis-like Mouse Model via Regulating Cytoplasmic Phospholipase A2 and PPAR- γ Pathway // *International immunopharmacology*. 2021. V. 99. P. 107900.
18. Meyer M. Processing of Collagen Based Biomaterials and the Resulting Materials Properties // *Biomedical engineering online*. 2019. V. 18. P. 24.
19. Pourjavadi A., Kurdtabar M. Collagen-Based Highly Porous Hydrogel without Any Porogen: Synthesis and Characteristics // *European polymer journal*. 2007. V. 43. P. 877–889.
20. Uspenskaya M.V., Ignatyeva Ju.A., Kasanov K.N., Olekhnovich R.O., Strelnikova I.E. Wound Dressing on the Base of Polymer Nanocomposites // In: *Proceedings of the 2014 IEEE Conference on Biomedical Engineering and Sciences (IECBES)*. Kuala Lumpur: IEEE, 2014. P. 369–372.
21. Gierszewska-Drużyńska M., Ostrowska-Czubenko J. Mechanism of Water Diffusion into Noncrosslinked and Ionically Crosslinked Chitosan Membranes // *Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives*. 2012. P. 63–70.
22. Fariba, G.; Farahani V.S., Farahani V.E., Theoretical Description Of Hydrogel Swelling: A Review // *Iranian polymer journal*. 2010. V. 19. P. 375–398.
23. Oustadi F., Haghbin Nazarpak M., Mansouri M., Ketabat F. Preparation, Characterization, and Drug Release Study of Ibuprofen-Loaded Poly(Vinyl Alcohol)/Poly(Vinyl Pyrrolidone) Bilayer Antibacterial Membrane // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2022. V. 71. P. 14–23.
24. Kiti K., Suwantong O. Bilayer Wound Dressing Based on Sodium Alginate Incorporated with Curcumin- β -Cyclodextrin Inclusion Complex/Chitosan Hydrogel // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. V. 164. P. 4113–4124.
25. Tamahkar E., Özkahraman B., Süloğlu A.K., İdil N., Perçin I. A Novel Multilayer Hydrogel Wound Dressing for Antibiotic Release // *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2020. V. 58. P. 101536.
26. Siepman J., Siepman F. Mathematical Modeling of Drug Delivery // *International journal of pharmaceuticals*. 2008. V. 364. P. 328–343.
27. Ilgin P., Ozay H., Ozay, O. A New Dual Stimuli Responsive Hydrogel: Modeling Approaches for the Prediction of Drug Loading and Release Profile // *European polymer journal*. 2019. V. 113. P. 244–253.
28. Peppas N.A., Narasimhan B. Mathematical Models in Drug Delivery: How Modeling Has Shaped the Way We Design New Drug Delivery Systems // *Journal of Controlled Release*. 2014. V. 190. P. 75–81.
29. Wu I.Y., Bala S., Škalko-Basnet N., di Cagno M.P. Interpreting Non-Linear Drug Diffusion Data: Utilizing Korsmeyer-Peppas Model to Study Drug Release from Liposomes // *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2019. V. 138. P. 105026.
30. Ramteke K.H., Dighe P.A.; Kharat A.R., Patil S.V.. Mathematical Models of Drug Dissolution: A Review // *Scholars Academic Journal of Pharmacy*. 2014. V. 3, N 5. P. 388–396.
31. Dash S., Murthy P.N., Nath L., Chowdhury P. Kinetic modeling on drug release from controlled drug delivery systems // *Acta poloniae pharmaceutica*. 2010. V. 6, N 3. P. 217–223.
32. Sajadi-Javan Z.S., Varshosaz J., Mirian M., Manshaei M., Aminzadeh A. Thermo-Responsive Hydrogels Based on Methylcellulose/Persian Gum Loaded with Taxifolin Enhance Bone Regeneration: An in Vitro/in Vivo Study // *Cellulose*. 2022. V. 29. P. 2413–2433.
33. Hasibi F., Nasirpour A., Varshosaz J., García-Manrique P., Blanco-López M.C., Gutiérrez G., Matos M. Formulation and Characterization of Taxifolin-Loaded Lipid Nanovesicles (Liposomes, Niosomes, and Transfersomes) for Beverage Fortification // *European Journal of Lipid Science and Technology*. 2020. V. 122. P. 1900105.
34. Zu S., Yang L., Huang J., Ma C., Wang W., Zhao C.; Zu Y. Micronization of Taxifolin by Supercritical Antisolvent Process and Evaluation of Radical Scavenging Activity // *International Journal of Molecular Sciences*. 2012. V. 13. P. 8869–8881.
35. Riaz T., Zeeshan R., Zarif F., Ilyas K., Muhammad N., Safi S.Z., Rahim A., Rizvi S.A.A., Rehman I.U. FTIR Analysis of Natural and Synthetic Collagen // *Applied spectroscopy reviews*. 2018. V. 53. P. 703–746.
36. Marandi G.B., Hariri S., Mahdavinia G.R. Effect of Hydrophobic Monomer on the Synthesis and Swelling Behaviour of a Collagen-Graft-Poly[(Acrylic Acid)-Co-(Sodium Acrylate)] Hydrogel // *Polymer international*. 2009. V. 58. P. 227–235.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЪЕМНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ УСАДКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

Обверткин И.В.*, Пасечник К.А., Воронина С.Ю.

Сибирский государственный университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева

*79632609742@yandex.ru

В статье представлено исследование влияния модификации эпоксидной смолы углеродными нанотрубками на величину объемной химической усадки после точки гелеобразования. На основании полученных экспериментальных данных и модельных зависимостей продемонстрировано изменение величины объемной усадки при отверждении эпоксидного связующего.

Ключевые слова: химическая усадка, эпоксидная смола, углеродные нанотрубки

STUDY OF VOLUMETRIC CHEMICAL SHRINKAGE OF MODIFIED EPOXY RESINS

Obvertkin I.V., Pasechnik K.A., Voronina S.Yu.

M.F. Reshetnev Siberian State University of Science and Technology

The paper presents a study of the influence of the modification of epoxy resin with carbon nanotubes on the volume chemical shrinkage after the gel point. On the basis of the obtained experimental data and model dependences the change of volume shrinkage value during curing of epoxy binder is demonstrated.

Keywords: chemical shrinkage, epoxy resin, carbon nanotubes

Введение

В процессе полимеризации реактопластичных связующих в подавляющем большинстве случаев происходит объемная усадка, которая после точки гелеобразования, наряду с различным термическим расширением полимерной матрицы и армирующего материала, приводит к формированию остаточных напряжений в структуре материала [1, 2].

Остаточные напряжения могут привести к короблению изделия, образованию пустот, растрескиванию матрицы, снижению адгезии волокна к матрице, и в целом, снижению качества поверхности изделия из композиционного материала [3, 4].

Целью настоящей работы является определение влияние наличия модификаторов на величину объемной усадки терморезактивных смол в процессе отверждения.

Эксперимент

В качестве объекта исследования в работе использована эпоксидная смола марки Т67 производства компании ЗАО «ИНУМИТ». Это двухкомпонентная система включает в себя смеси эпоксидных смол на основе бисфенола А и эпихлоргидрина. Отвердителями здесь выступают ароматические и алифатические диамины. В качестве модификаторов полимерной матрицы использовались одностенные углеродные нанотрубки (SWCNT) TUBALL™ от компании OCSiAl, обладающие средним наружным диаметром $1,6 \pm 0,4$ нм, и длиной более 5 мкм [5] и многостенные углеродные нанотрубки (MWCNT) серии «Таунит» компании ООО «НаноТехЦентр» с внешним диаметром 20-50 нм, с внутренним около 10–20 нм и длиной более 2 мкм [6].

Исследование объемной химической усадки проводилось на ротационном реометре Discovery Hybrid Rheometers (DHR-2).

На рис. 1 представлена схема установки для измерения линейной усадки полимера с использованием ротационного реометра. В исследовании использовалась сменная вращающаяся алюминиевая пластина «А» с радиусом 25 мм, символом «Б» обозначена эпоксидная смола. Символом «В» обозначена зафиксированная алюминиевая пластина, присоединённая к столику Пельтье. Контролируемый зазор между параллельными

алюминиевыми пластинами обозначен символом «Г». К вращающейся пластине в зависимости от режима измерения прикладывается либо нормальная сила F_z , либо крутящий момент ω .

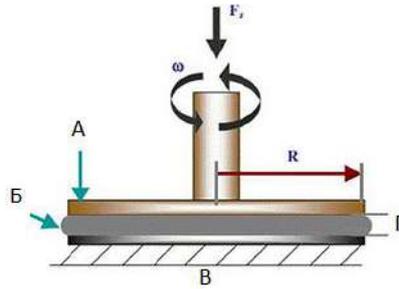


Рис. 1. Схема измерения линейной усадки полимера с использованием реометра

Режим определения величины химической усадки полимера состоит из трех сегментов:

- сегмент 1 до точки гелеобразования;
- сегмент 2 после точки гелеобразования;
- сегмент 3 пост-отверждение.

В сегменте 1 испытание проводилось в режиме колебания при контролируемой частоте равной 0,2 Гц, с постоянным зазором 500 мкм и величиной деформации равной 15 %. Поскольку эпоксидная смола находится в жидком состоянии, то нормальная сила к образцу не прикладывалась. Температура образца на протяжении выполнения сегмента 1 была постоянной и поддерживалась равной 80 °С.

В точке гелеобразования эпоксидной смолы, которая в данной работе определялась как точка пересечения модуля накопления и модуля потерь, режим испытания переходил на сегмент 2. К образцу прикладывался максимальный крутящий момент 500 мкН·м при частоте 30 Гц и поддерживалась постоянной нормальная сила (0,1 Н), приложенная к образцу. В этом сегменте, когда нормальная сила изменилась из-за усадки или расширения смолы, зазор уменьшается для компенсации изменения нормальной силы, вызванной изменением размеров образца. Уменьшение зазора использовалось для расчета усадки при отверждении смолы в соответствии со следующей процедурой. Уменьшение зазора сначала было преобразовано в линейную усадку ε_L при отверждении с использованием следующего уравнения [7]:

$$\varepsilon_L = \left[(1 + \nu) \times \left(\frac{\nu}{1 - \nu} + 1 \right) \right]^{-1} \times \left(\frac{h - h_0}{h_0} \right), \quad (1)$$

где ν – коэффициент Пуассона, h и h_0 – величина зазора и величина зазора в начальный момент времени соответственно.

При предположении, что эпоксидная смола является несжимаемой, следовательно, $\nu = 0,5$ отношение преобразуется [7]:

$$\varepsilon_L = \frac{1}{3} \times \left(\frac{h - h_0}{h_0} \right). \quad (2)$$

Объемная усадка [7]:

$$\varepsilon_V = \left[1 + \frac{1}{3} \times \left(\frac{h - h_0}{h_0} \right) \right]^3 - 1. \quad (3)$$

В работе принято допущение, что из-за высокой адгезии между эпоксидной смолой и параллельными пластинами можно исключить уменьшение габаритов образца в плоскости.

После того, как величина зазора между параллельными пластинками перестала меняться, режим испытания переходит на сегмент 3, включающий в себя постотверждение полимера.

Результаты и обсуждение

Рассматривая химическую усадку полимерной матрицы в разрезе формирования остаточных напряжений в композиционном материале, нас в первую очередь интересует процесс ее возникновения после точки гелеобразования. При исследовании процесса усадки определяем точку гелеобразования как время, характеризующееся пересечением модуля накопления и модуля потерь (рис. 2).

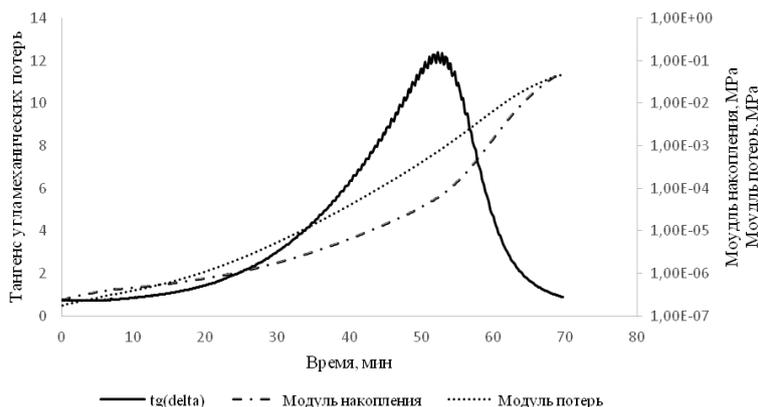


Рис. 2. Зависимость модуля накопления и модуля потерь от времени при отверждении эпоксидной смолы

Определено, что наличие модификаторов эпоксидной смолы при исследованных режимах отверждения существенно не влияют на время гелеобразования. Время гелеобразования при исследованных режимах отверждения составляет $68,4 \pm 1,28$ минуты.

Изменение объемной усадки во время процесса отверждения представлено на рис. 3. Зависимости на рис. 3 имеют две области, которые относятся к разным режимам проведения испытаний. На первом этапе смола находится в жидком виде, и химическая усадка не фиксируется. После точки гелеобразования наблюдается уменьшение зазора между параллельными пластинками, вызванное химической усадкой полимера в результате формирования его трехмерной пространственной структуры.

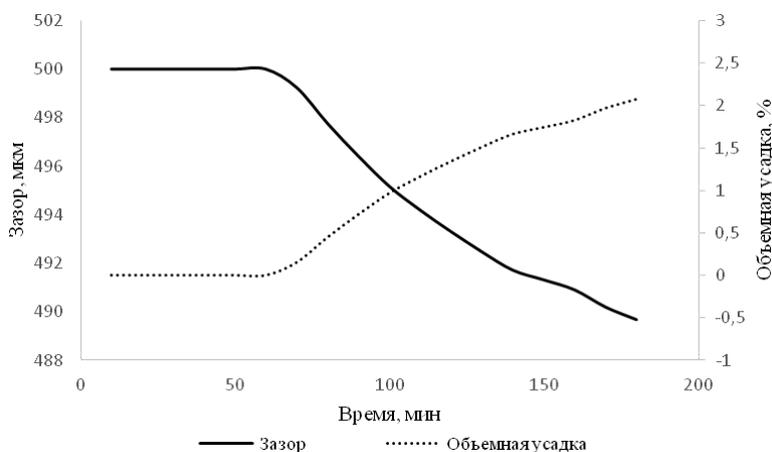


Рис. 3. Изменение зазора и величины объемной усадки от времени

Определены величины объемной усадки в зависимости от степени конверсии эпоксидной смолы. Как видно на рис. 4, величина химической усадки является линейной функцией от степени конверсии и не зависит от наличия модификаторов в исследуемом диапазоне. В данной работе величина усадки эпоксидной смолы связана со степенью конверсии через выражение [2]:

$$\epsilon_V = 0, \text{ для } a \leq a_G, \tag{4}$$

где a – степень конверсии смолы, ϵ_V – величина объемной усадки, a_G – степень конверсии при гелеобразовании, a_m – степень конверсии, соответствующая объемной усадки ϵ_{Vmax} . Как видно из представленных данных, модель хорошо согласуется с результатами эксперимента. Для указанных режимов исследования степень конверсии, соответствующая точке гелеобразования составляет 0,66; степень конверсии, соответствующая максимальной объемной усадке при текущем температурном режиме, составляет 0,85.

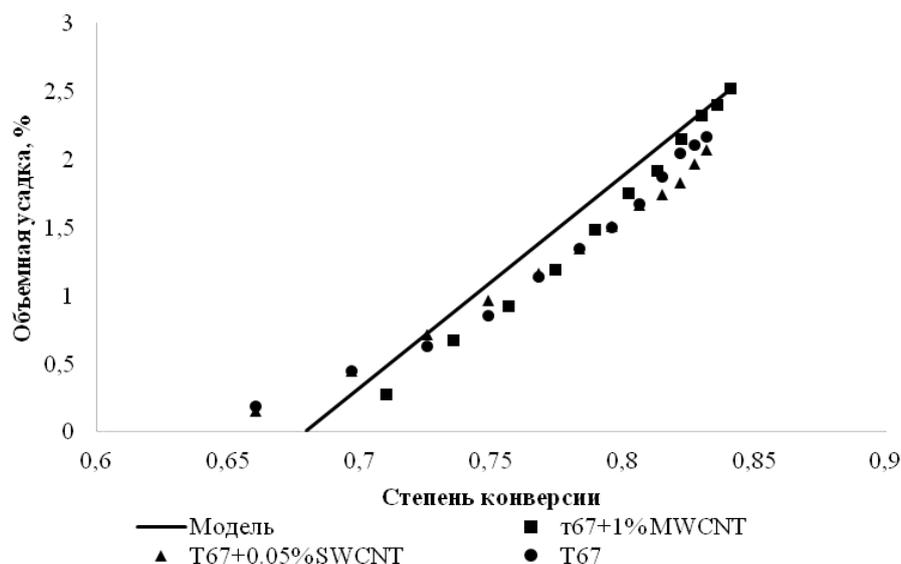


Рис. 4. Зависимость величины объемной усадки от степени конверсии эпоксидной смолы

Представленные данные позволяют сделать вывод о том, что модификация полимерной матрицы углеродными нанотрубками не оказывает заметного влияния на величину объемной усадки при условии одинаковых степеней конверсии.

Далее была исследована величина объемной усадки полимерного связующего при полном цикле отверждения согласно технической документации на эпоксидную систему. Проведены параллельные замеры степени конверсии при помощи дифференциально-сканирующего калориметра DSC 25 и ротационного реометра DHR-2. ДСК кривые режимы отверждения эпоксидной смолы представлены на рис. 5.

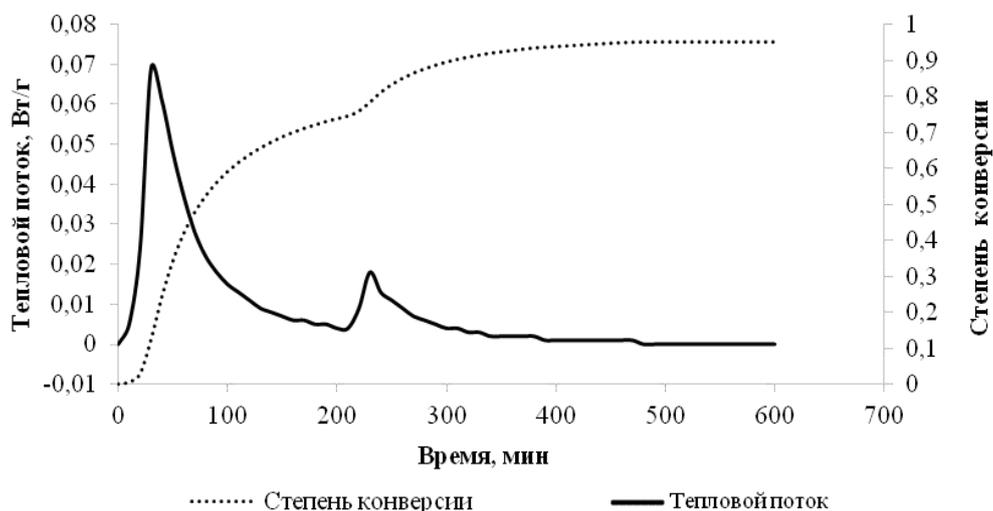


Рис. 1. ДСК – кривая полного режима отверждения эпоксидной смолы

На основании полученных экспериментальных данных и модели зависимости величины объемной усадки от степени конверсии построено изменение величины усадки эпоксидного связующего при полном цикле отверждения рис. 6.

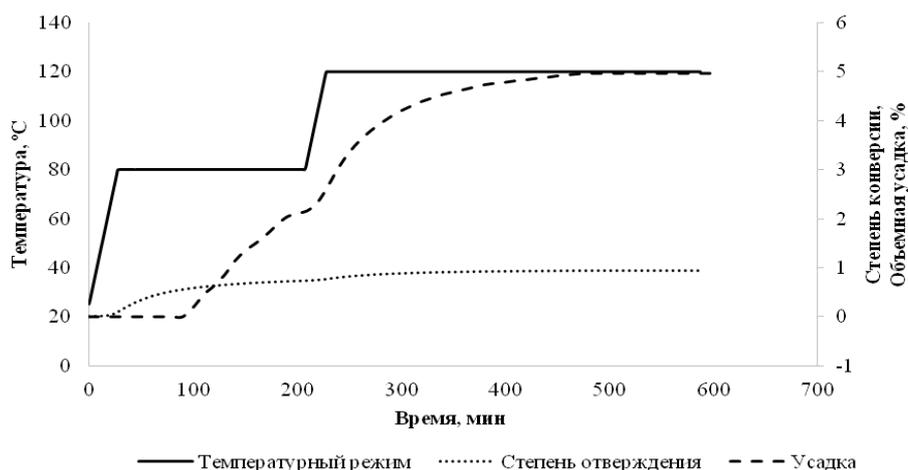


Рис. 6. Изменение степени конверсии и величины объемной усадки во время полного цикла отверждения

Значение величины усадки во время нагрева полимерной системы было получено из предположения о линейной зависимости объемной усадки от величины степени конверсии. Использование экстраполяции экспериментальных данных на неизотермические участки режима отверждения позволяет нивелировать влияние реверсивных изменений толщины образца, вызванных тепловым расширением полимерной матрицы. Величина объемной химической усадки составляет при полном цикле отверждения около 5 % вне зависимости от наличия модификатора.

Работа выполнена НЛ ЦПТК в рамках программы стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» СибГУ им. М.Ф. Решетнева.

Выводы

Исследована химическая усадка эпоксидной смолы с различными углеродными модификаторами. Определено, что модификация полимерной матрицы такими наполнителями как одностенные, многостенные нанотрубки оказывает влияние на величину химической усадки полимера через механизм влияния на отверждение полимера, изменяя его степень конверсии.

Библиография

1. Patricia P., Bersee H., Beukers A. Shrinkage determination of a reactive polymer with volumetric dilatometry // *Polymer Testing*. V. 29, N 4. 2010. P. 433–439.
2. Haider M., Hubert P., Lessard L. Cure shrinkage characterization and modeling of a polyester resin containing low profile additives // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2007. V. 38, N 3. P. 994–1009.
3. Shokrieh M.M., Daneshvar A., Akbari S. Reduction of thermal residual stresses of laminated polymer composites by addition of carbon nanotubes // *Mater. Des.* 2014. V. 53. P. 209–216.
4. Obvertkin I.V., Pasechnik K.A., Vlasov A.Y. The potential of using SWCNTs, MWCNTs and CNFs capable of increasing the composite material dimensional and technological stability as modifiers of a polymer matrix // *PNRPU Mechanics Bulletin*. 2021. N 4. P. 98–110.
5. OCSiAl. TUBALL Technical Info [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://tuball.com/en/about-tuball>.
6. ООО «НаноТехЦентр» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.nanotc.ru/productions/87-cnm-taunit>.
7. Darshil U., Peter U., Schubel J. Evaluation of cure shrinkage measurement techniques for thermosetting resins // *Polymer Testing*. V. 29, N 6. 2010. P. 629–639.

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИЛАКТИД – НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

^{1,2,3}Подзорова М. В.*, ^{1,2,3}Тертышная Ю. В., ³Московский М.Н.

¹*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова*

²*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН*

³*Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ*

*mariapdz@mail.ru

В настоящее время полилактид (ПЛА) и ПЛА-композиты вызывают растущий интерес как новые перспективные материалы для использования в промышленности и сельском хозяйстве. Основным процессом, который происходит во время фотодегградации ПЛА, является случайное расщепление цепи по механизму Норриша II. Фотодегградация вызывает изменения механических свойств, теплофизических характеристик. Температура плавления ПЛА после воздействия УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм) в течение 50 ч снижается на 5 °С, а степень кристалличности снижается на 3–4 %. Распад материала ПЛА/НК подтверждается ИК-спектроскопией.

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

PHOTODEGRADATION OF COMPOSITE MATERIALS POLYLACTIDE – NATURAL RUBBER

^{1,2,3}Podzorova M.V., ^{1,2,3}Tertyshnaya Yu. V., ³Moskovskiy M.N.

¹*Plekhanov Russian University of Economics*

²*Emanuel Institute of Biochemical Physics Russian Academy of Sciences*

³*Federal Research Agro-Engineering Center VIM*

Currently, polylactide (PLA) and PLA composites are of growing interest as new promising materials for the industry and agriculture using. The main process that occurs during the PLA photodegradation is the accidental splitting of the chain by the Norrish II mechanism. Photodegradation causes changes in mechanical properties, thermophysical characteristics. The melting point of PLA after exposure to UV radiation ($\lambda = 254$ nm) for 50 hours decreases by 5 °C, and the degree of crystallinity decreases by 3–4 %. The disintegration of the PLA/NR material is confirmed by IR spectroscopy.

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

Полилактид (ПЛА) является одним из наиболее экономически конкурентоспособных и экологически безопасных полимеров. Его производство не увеличивает выбросы парниковых газов в такой степени, как другие пластмассы на основе невозобновляемых ресурсов [1]. ПЛА является полиэфиром с хорошей способностью к биологическому разложению, деструкции при компостировании, а также характеризуется высокой прочностью и жесткостью [2].

К сожалению, присущая ПЛА хрупкость является основным недостатком, ограничивающим его применение. Как следствие, было предпринято много попыток улучшить свойства ПЛА путем сополимеризации [3], пластификации [4, 5], смешивания [6, 7] или получения наполненных композитов [8, 9].

Смешивание ПЛА с другими полимерами обеспечивает наиболее практичный и экономичный способ улучшения свойств ПЛА. Эластомеры могут рассматриваться в качестве такой улучшающей добавки. Различные эластомеры использовались для создания композиций на основе ПЛА, такие как полиуретан [10], полиамидный эластомер [11].

Несмотря на то, что эти эластомеры действительно улучшают свойства ПЛА, большинство из них представляют собой синтетические каучуки, которые оказывают негативное воздействие на окружающую среду. В свою очередь натуральный каучук – это возобновляемый ресурс, получаемый из каучуковых деревьев.

Он обладает уникальным сочетанием механических свойств, биосовместимости и способности к биологическому разложению, что делает его идеальным кандидатом для смешивания с ПЛА [12–14].

Так, работа [15] направлена на сравнение механических свойств, теплофизических характеристик и морфологии бинарных смесей, полученных из ПЛА/НК. Содержание НК в композициях не превышало 30 масс. %. Исследование морфологии бинарных смесей ПЛА/НК показало, что частицы каучука диспергированы в виде мелких капель в матрице ПЛА. С увеличением содержания НК происходило увеличение агломератов каучука, что свидетельствует о несмешиваемости компонентов полимерной смеси, где размер дисперсной фазы увеличивался с увеличением концентрации НК в смеси [16]. Физико-механические характеристики композиций: модуль упругости, прочность при разрыве уменьшаются при добавлении НК, по сравнению с исходным ПЛА. Оптимальным содержанием НК в композиции на основе ПЛА авторы считают около 10 масс. %.

Важное место занимают исследования влияния деструктивных факторов на структуру и свойства ПЛА, и композиций на его основе, таких как гидролиз [17–19], биодегградация [20–22], особенный интерес представляет изучение фотодегградации [23–25].

Изучение деградации композитов имеет важное значение не только с точки зрения долговечности материала, в течение срока его использования, но и первостепенное значение с точки зрения периода после потребления. Вследствие того, что ультрафиолетовое излучение является агрессивным фактором по отношению к полилактиду, важно проанализировать влияние добавки натурального каучука в матрицу ПЛА на стойкость композиций ПЛА/НК к фотостарению.

Материалы и методы исследования

В качестве исследуемых материалов были получены пленки на основе полилактида (марка 4032D, NatureWorks, США) с натуральным каучуком (марка SVR-3L, Вьетнам) растворным методом в хлороформе – 9 %-ные растворы полимеров. Содержание НК 0, 5, 10 и 15 масс. %.

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

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

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

где $\chi_{кр}$ – степень кристалличности, теплота плавления идеального кристалла ПЛА $\Delta H_{пл}^* = 93,1$ Дж/г [26], $\Delta H_{пл}$ – теплота плавления, полученная экспериментально.

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

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

Исследуемые образцы облучали ультрафиолетом, длина волны $\lambda = 254$ нм. В качестве источника УФ-излучения использовали установку Vilber Lourmat 6 – LC (Франция). Максимальное время эксперимента 50 часов. Для испытания применяли квадратные пленочные образцы со стороной 30 мм.

Экспериментальная часть

Известно, что ПЛА подвержен фоторазрушению под воздействием солнечного или искусственного света. Он активно поглощает ультрафиолетовый свет и разлагается через механизм Норриша II (рис. 1) по радикальному механизму: радикалы распространяются на сложноэфирную связь и вызывают случайное расщепление цепи. Дегградация ПЛА приводит к снижению молекулярной массы, изменению цвета или, в конечном счете, резкой потере механических характеристик [25, 27, 28].

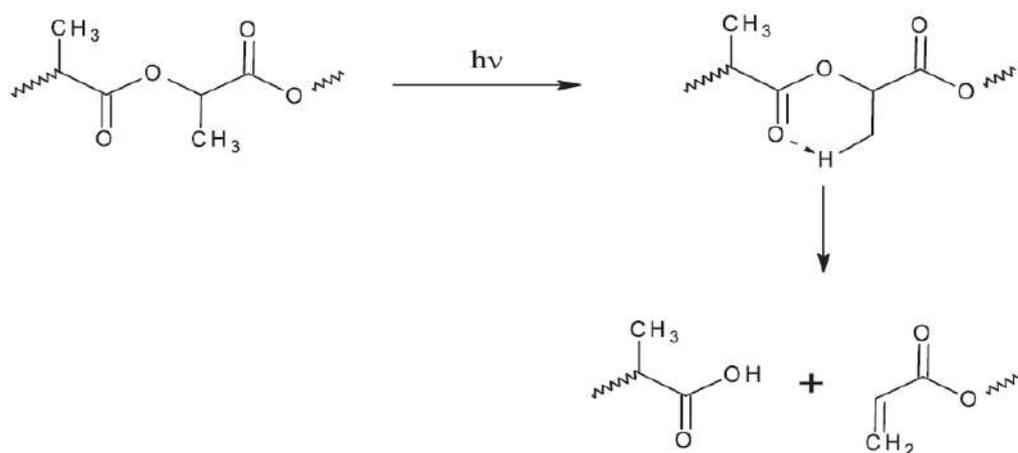


Рис. 1. Механизм фотореакции по типу Норриша II [25]

Наличие добавок в матрице полилактида может как усилить процесс фоторазрушения, так и блокировать его. Фоторазрушение биокомпозитов ПЛА сильно зависит от содержания наполнителей и их природы. Агрегация наполнителей может привести к ускоренному разложению из-за большего количества структурных дефектов, которые облегчают процесс разрушения. Так, в исследовании [25] фотодеградацию изучали при действии длины волны $\lambda = 254$ нм, в качестве добавки использовался монтмориллонит. Было установлено, что его добавка задерживает скорость разрушения полилактида. Следует отметить, что длина волны влияет на длительность эксперимента и скорость структурных преобразований в полимере. В работе [29] изучали разрушение нетканого материала на основе ПЛА с добавкой натурального каучука под действием УФ-излучения длиной волны $\lambda = 365$ нм, что соответствовало более мягкому излучению, поэтому в этих условиях происходил распад аморфной фазы и увеличение степени кристалличности ПЛА в образцах ПЛА/НК, что можно было наблюдать после 50 ч воздействия ультрафиолетового излучения. Возможно, что воздействие такой длины волны УФ-излучения вызывает эффект отжига, при котором температура стеклования, температура плавления и степень кристалличности увеличиваются. Авторы предполагают, что при дальнейшем эксперименте тепловые характеристики чистого ПЛА начнут снижаться.

В данной работе пленочные образцы на основе полилактида и его композиты с добавкой натурального каучука до и после воздействия ультрафиолетового излучения были проанализированы с помощью метода ИК-спектроскопии, который является одним из основных методов исследования молекулярной структуры и межмолекулярного взаимодействия. Изменения интенсивности сигнала по отношению к конкретным химическим группам являются основой для анализа механизма реакции, а также состава производных продуктов реакции (рис. 2, 3).

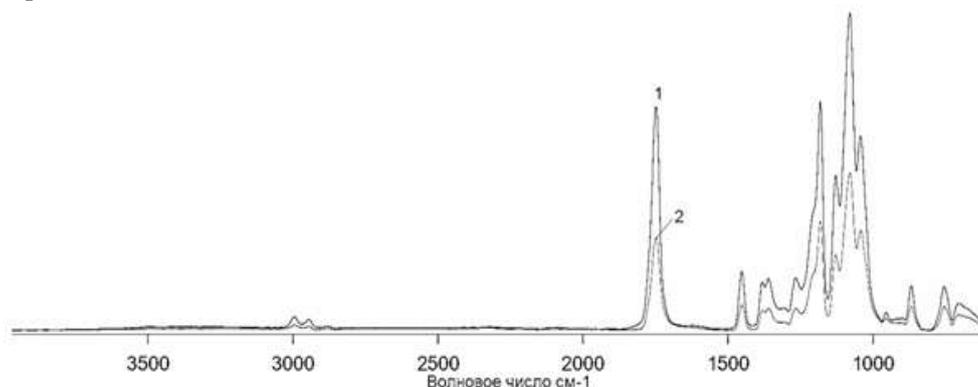


Рис. 2. ИК-спектры (МНПВО) исходного образца ПЛА (1) и после (2) 50 ч ультрафиолетового излучения ($\lambda = 254$ нм)

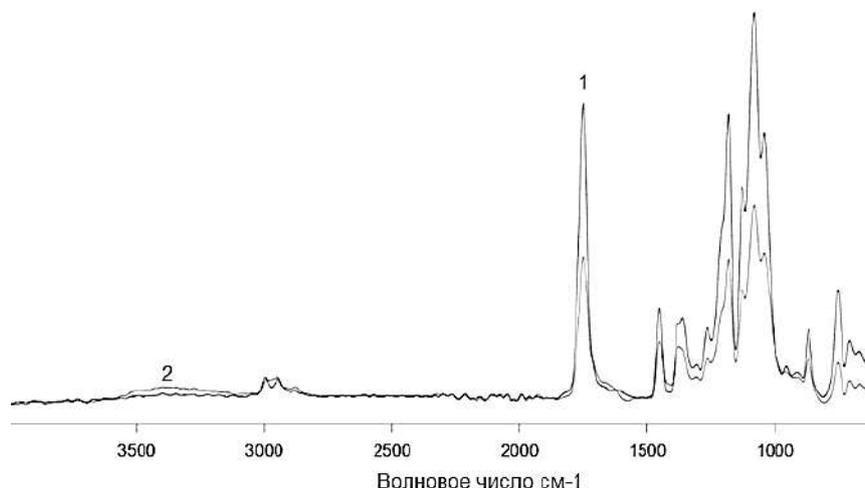


Рис. 3. ИК-спектры (МНПВО) исходного образца 85 ПЛА/15 НК (1) и после (2) 50 часов ультрафиолетового излучения ($\lambda = 254$ нм)

На ИК-спектрах в композициях с каучуком заметно увеличение интенсивности полос в области $3560\text{--}3050\text{ см}^{-1}$ (рис. 3), что свидетельствует о накоплении гидроксильных групп, образовавшихся в процессе окисления полиизопрена. В чистом ПЛА подобного эффекта не наблюдается. Во всех образцах ПЛА/НК после воздействия УФ интенсивность остальных структурно чувствительных полос уменьшилась. Полосы поглощения $1380\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ относятся к пространственным флуктуациям --C--O-- групп.

В интервале $1900\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ выделяется пик 1745 см^{-1} , который относится к группам --C=O . Уменьшение интенсивности этих полос, по-видимому, происходит за счет элиминации эфирных групп в процессе деградации. Полосы 755 и 870 см^{-1} , соответствующие кристаллической и аморфной фазе ПЛА, также менее интенсивны после фотодеградации.

Как сказано ранее, в отношении ПЛА, сообщалось о двух фотолитических механизмах, Норриш I и Норриш II. Когда происходит первый механизм, макромолекула разлагается на свободные радикалы и сегменты цепи, уменьшая молекулярную массу [30, 31]. Однако преобладающим механизмом фотодеградации ПЛА является Норриш II. В соответствии с этим механизмом полимерная цепь поглощает фотон, что приводит к расщеплению цепи C--O . Образование гидроперекисей приводит к деградации с образованием концевых групп карбоновой кислоты и дикетона.

Методом ДСК подтверждается изменение структуры композиций ПЛА/НК. Теплофизические характеристики образцов ПЛА и ПЛА/НК определяли методом ДСК до и после ультрафиолетового воздействия (табл. 1).

Таблица 1

Теплофизические характеристики пленочных образцов ПЛА/НК до и после 50 ч воздействия УФ-излучения ($\lambda = 254$ нм)

Содержание НК, масс. %	$T_{пл}, \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$)		$\chi_c, \%$ ($\Delta \pm 1 \%$)	
	Исходные	После УФ 50 ч	Исходные	После УФ 50 ч
0	165	160	33	30
5	166	162	35	32
10	163	161	30	26
15	161	157	30	26

Данные указывают на то, что ПЛА подвержен фоторазрушению, поскольку его молекулярная структура способствует фотолизу его сложноэфирной группы. Снижение $T_{пл}$ на $2\text{--}5 \text{ }^\circ\text{C}$, а степени кристалличности на $3\text{--}4 \%$ свидетельствует о разрушении кристаллической структуры ПЛА. С другой стороны наличие в композиции натурального каучука в количестве выше 10 масс. % способствует небольшому торможению фотолитических процессов, что может положительно отразиться на свойстве материала при эксплуатации.

Ультрафиолетовое излучение напрямую оказывает негативное воздействие на механические характеристики ПЛА и смесевых композиций на его основе (рис. 4) [32].

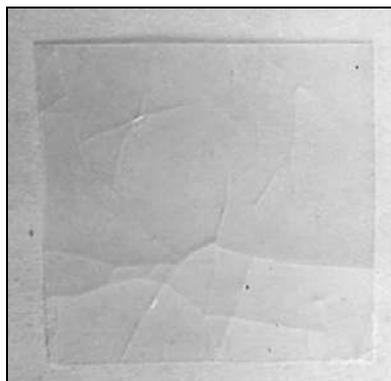


Рис. 4. Внешний вид образца ПЛА после воздействия 50 ч УФ

В свою очередь НК в смеси способствует улучшению эластичности композитов. Если ПЛА после 25 ч воздействия УФ-излучения подвергается хрупкому разрушению, невозможно оценить механические характеристики. Наличие НК в количестве 15 масс. % в смеси позволяет определить величины прочности при растяжении и относительного удлинения после УФ-излучения, которые снижаются на 2 МПа и 1,5 % соответственно.

Таким образом, влияние фотоокисления на чистый полилактид и свойства композитов на его основе с добавкой натурального каучука в количестве 5–15 масс. % были изучены в ускоренных лабораторных условиях. Установлено, что УФ-излучение длиной волны $\lambda = 254$ нм влияет на структуру и свойства композиций: происходит распад кристаллической фазы в матрице ПЛА, что приводит к ухудшению физико-механических свойств исследуемых смесей. Также отмечается, что наличие НК в смеси свыше 10 масс. % может способствовать замедлению фотодеструкции композиций. Таким образом, в зависимости от области применения и требуемых эксплуатационных характеристик, можно использовать менее или более стойкие композиционные материалы ПЛА/НК к УФ старению.

Благодарность

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

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РЭУ им. Г.В. Плеханова за предоставленное оборудование.

Библиография

1. Jeon H.J., Kim M.N. Biodegradation of poly(L-lactide) (PLA) exposed to UV irradiation by a mesophilic bacterium // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 2013. V. 85. P. 289–293.
2. Garlotta D. A literature review of polylactid acid // *J. Polym. Environ.* 2001. V. 9. P. 63–84.
3. Theryo G., Jing F., Pitet L.M., Hillmyer M.A. Tough polylactide graft copolymers // *Macromolecules.* 2010. V. 43. P. 7394–7397.
4. Murariu M., Ferreira A.D.S., Alexandre M., Dubois P. Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances // *Polym. Adv. Technol.* 2008. V. 19. P. 636–646.
5. Lemmouchi Y., Murariu M., Santos A.M.D., Amass A.J., Schacht E., Dubois P. Plasticization of poly(lactide) with blends of tributyl citrate and low molecular weight poly(D,L-lactide)-b-poly-(ethylene glycol) copolymers // *Eur. Polym. J.* 2009. V. 45. P. 2839–2848.
6. Anderson K.S., Hillmyer M.A. The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide/ polyethylene blends // *Polymer.* 2004. V. 45. P. 8809–8823.
7. Подзорова М. В., Тертышная Ю. В. Композиционные материалы на основе "зеленых" полимеров: полилактида и поли-3-гидроксibuтирата // *ЖПХ.* 2018. Т. 91, № 3. С. 377–384.
8. Jiang L., Zhang J., Wolcott M.P. Comparison of polylactide/nanosized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms // *Polymer.* 2007. V. 48. P. 7632–7644.

9. Роговина С.З., Алексанян К.В., Косарев А.А., Иванушкина Н.Е., Прут Э.В., Берлин А.А. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе полилактида и целлюлозы // *Высок. соед. Б.* 2016. Т. 58, № 1. С. 43–52.
10. Han J.J., Huang H.X. Preparation and characterization of biodegradable polylactide/thermoplastic polyurethane elastomer blends // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. P. 3217–3223.
11. Zhang W., Chen L., Zhang Y. Surprising shape-memory effect of polylactide resulted from toughening by polyamide elastomer // *Polymer.* 2009. V. 50. P. 1311–1315.
12. Bitinis N., Verdejo R., Cassagnau P., Lopez-Manchado M.A. Structure and properties of polylactide/natural rubber blends // *Mater. Chem. Phys.* 2011. V. 129. P. 823–831.
13. Bitinis N., Sanz A., Nogales A., Verdejo R., Lopez-Manchado M.A., Ezquerro T.A. Deformation mechanisms in polylactic acid/natural rubber/organoclay bionanocomposites as revealed by synchrotron X-ray scattering // *Soft Matter.* 2012. V. 8. P. 8990–8997.
14. Tertyshnaya Y., Karpova S., Moskovskiy M., Dorokhov A. Electrospun polylactide/natural rubber fibers: effect natural rubber content on fiber morphology and properties // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 2232.
15. Pongtanayut K., Thongpin C., Santawitee O. The effect of rubber on morphology, thermal properties and mechanical properties of PLA/NR and PLA/ENR blends // *Energy Procedia.* 2013, N 34. P. 888–897.
16. Xu C., Yuan D., Fu L., Chen Y. Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology // *Polym. Test.* 2014. N 37. P. 94–101.
17. Piemonte V., Gironi F. Kinetics of hydrolytic degradation of PLA // *J. Polym. Environ.* 2013. V. 21. P. 313–318.
18. Zhou Q., Xanthos M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactide // *Polym. Degrad. Stab.* 2008. V. 93. P. 1450–1459.
19. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. Разрушение полимерных смесей полилактид-полиэтилен в водной среде // *ЖПХ.* 2021. Т. 94, N 5. P. 638–645.
20. Bang G., Woo Kim S. Biodegradable poly(lactic acid)-based hybrid coating materials for food packaging films with gas barrier properties // *J. Ind. Eng. Chem.* 2012, N 18. P. 1063–1068.
21. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2006. N 72. P. 244–251.
22. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of polyesters // *J. Polym. Environ.* 2007. N 15. P. 259–267.
23. Podzorova M.V., Tertyshnaya Yu.V., Pantyukhov P.V., Karpova S.G., Popov A.A., Nikolaeva S.G. Photodegradation of films based on polylactide-polyethylene blends // *AIP Conference Proceedings.* 2018. V. 2051. P. 020241.
24. Santonja-Blasco L., Ribes-Greus A., Alamo R.G. Comparative thermal, biological and photodegradation kinetics of polylactide and effect on crystallization rates // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. N 98. P. 771–784.
25. Olewnik-Kruszkowska E., Koter I., Skopinska-Wisniewskab J., Richert J. Degradation of polylactide composites under UV irradiation at 254 nm // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2015. N 311. P. 144–153.
26. Lim L-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 820-852.
27. Kaynak C., Sarı B. Accelerated weathering performance of polylactide and its montmorillonite nanocomposite // *Applied Clay Science.* 2016. V. 121–122. P. 86–94.
28. Sakai W., Kinoshita M., Nagata M., Tsutsumi N. ESR studies of photosensitized degradation of poly(L-lactic acid) via photoionization of dopant // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2001. V. 39. P. 706–714.
29. Tertyshnaya Y., Podzorova M., Moskovskiy M. Impact of water and UV irradiation on nonwoven polylactide/natural rubber fiber // *Polymers.* 2021. V. 13. P. 461.
30. Tsuji H., Echizen Y., Nishimura Y. Photodegradation of biodegradable polyesters: a comprehensive study on poly(L-lactide) and poly(ϵ -caprolactone) // *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. P. 1128–1137.
31. Martin J.W., Chin J.W., Nguyen T. Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review // *Prog. Org. Coat.* 2003. V.47. P. 292–311.
32. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. Влияние ультрафиолетового излучения на структурно-динамические характеристики полилактида и его смесей с полиэтиленом // *Хим. физ.* 2020. Т. 39, № 1. С. 57–65.

НАНОСИСТЕМА TiO_2/Au , ИММОБИЛИЗИРОВАННАЯ В МАТРИЦУ ХИТОЗАНА, И ЕЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Саломатина Е.В.*, Смирнова Л.А.

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

*salomatina_ev@mail.ru

Исследовано влияние концентрации HCl и H_2O на размеры частиц диоксида титана, сформированных в среде изопропилового спирта из тетраизопропоксида титана по золь-гель технологии. Установлено, что зависимость носит экстремальный характер. Произведено легирование частиц TiO_2 размером ~ 50 нм наночастицами золота, полученными при УФ-восстановлении HAuCl_4 в растворах полимера-стабилизатора – хитозана. Разработанные системы TiO_2/Au -хитозан обладают высокой фотокаталитической активностью в широком диапазоне длин волн, что подтверждается разложением метиленового оранжевого на 80–90 % в водном растворе.

Ключевые слова: изопропоксид титана, изопропиловый спирт, наночастицы диоксида титана, хитозан, наночастицы золота, метиленовый оранжевый, фотокаталитические свойства.

THE TiO_2/Au NANOSYSTEM IMMOBILIZED IN CHITOSAN MATRIX AND ITS PHOTOCATALYTIC PROPERTIES

Salomatina E.V., Smirnova L.A.

National Research N.I. Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod

The influence of HCl and H_2O concentration on the size of titanium dioxide particles formed in isopropyl alcohol medium from tetraisopropoxide using sol-gel technology was investigated. It was found that the dependence has an extreme character. The doping of TiO_2 particles ~ 50 nm in size by gold nanoparticles obtained by UV reduction of HAuCl_4 in solutions of the polymer stabilizer – chitosan was performed. The developed TiO_2/Au -chitosan systems have high photocatalytic activity in a wide range of wavelengths, which is confirmed by the decomposition of methylene orange by 80–90 % in aqueous solution.

Keywords: titanium isopropoxide, isopropyl alcohol, titanium dioxide nanoparticles, chitosan, gold nanoparticles, methylene orange, photocatalytic properties.

Введение

Интерес к диоксиду титана анатазной аллотропной модификации и материалам на его основе усиливается в последние 20 лет. Благодаря способности к обратимому одноэлектронному переходу $\text{Ti}^{4+} + e^- \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ при световом воздействии с длиной волны $\lambda < 400$ нм и, как следствие, генерированию электрон-дырочных пар, активных форм кислорода и радикалов диоксид титана перспективен для целого ряда современных областей науки и техники – в микробиологии, нанобиотехнологии, медицине, разработке новых типов упаковочных материалов, фотокатализаторов, самоочищающихся покрытий, элементов солнечных батарей, сенсibiliзируемых красителем [1–3]. Кроме того, во многих исследованиях TiO_2 рассматривается как антимикробный агент неизбирательного действия для подавления развития бактерий, одновременно усиливающий физико-механические свойства полимерных материалов [4–5].

Одной из интенсивно развивающихся областей применения порошкообразного TiO_2 остается фотокатализ. Использование фотокаталитических свойств TiO_2 является многообещающим методом разложения органических отходов и загрязнителей сточных вод без образования побочных продуктов под действием солнечной энергии [6]. Так, с помощью диоксида титана происходит окислительное разложение азо-красителей, фенолов, хлор-фенолов, пестицидов [1–7]. Однако следует отметить, что существует несколько факторов, снижающих фотокаталитическую активность порошкообразного микродисперсного диоксида титана:

– рабочий диапазон длин волн TiO₂ ограничен лишь УФ-областью спектра, что сдерживает использование естественного излучения, поскольку в солнечном спектре содержится всего 3–5 % УФ-света [7];

– интенсивное рассеивание света на крупных частицах, что неизбежно приводит к снижению квантового выхода реакции $Ti^{4+} + e^- \leftrightarrow Ti^{3+}$.

Все это диктует необходимость снижения размеров его частиц до нано-уровня и смещения спектра поглощения диоксида титана в видимую область.

Для синтеза наночастиц (НЧ) TiO₂ используются следующие методы: химическое осаждение из паровой фазы; золь-гель; гидротермальный; гидролиз; сольвотермический; дробление в шаровой мельнице; метод сжигания растворов; мицеллярный и обратно-мицеллярный методы; жидкофазное осаждение; химическое осаждение из газовой фазы; метод прямого окисления; реактивное напыление; электроосаждение; микроволновый метод [8–12]. При этом в качестве прекурсоров НЧ диоксида титана использовали хлорид, нитрат, алкоксиды титана.

Наиболее широкое распространение получил золь-гель метод синтеза НЧ TiO₂ различной полиморфной модификации при каталитическом гидролизе алкоксидов титана в спиртовых средах благодаря простоте использования, экологичности и экономичности [10]. При этом можно получить наночастицы с размером от 1 до 1000 нм.

Одним из вариантов смещения рабочего диапазона длин волн TiO₂ в видимую область спектра является легирование поверхности свежеприготовленного оксида наночастицами различных металлов, такими как Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Cu и Rh [13, 14]. Сообщается, что фотокаталитическая активность таких систем изменяется в ряду: Au/TiO₂ > Ag/TiO₂ ≥ Pt/TiO₂ > TiO₂ [15]. В настоящее время для модификации поверхности TiO₂ металлическими НЧ используются такие методы, как высокотемпературное напыление в вакууме, гидротермальный метод, обработка холодной плазмой, электронно-лучевое взаимодействие [16, 17]. Из приведенных примеров видно, что существующие методы достаточно трудоемки, ни один из них не сочетает в себе простоту получения, равномерность распределения наночастиц в материале и, как следствие, не позволяет использовать весь запас его фотокаталитической активности.

На наш взгляд, перспективным методом модификации TiO₂ наночастицами металлов является их осаждение на поверхность оксида непосредственно в растворах хитозана (ХТЗ) при формировании НЧ металлов из соответствующих прекурсоров. Благодаря наличию amino- и гидроксильных групп в звене ХТЗ он обладает высокой стабилизирующей способностью [18], что открывает возможности получения металлических частиц размером менее 20 нм [19] и их осаждения на поверхности TiO₂ при комнатной температуре. Полученные системы TiO₂-НЧ металла/хитозан могут быть использованы для обеззараживания широкого спектра загрязнителей окружающей среды, как органических, так и неорганических, благодаря способности полисахарида сорбировать ионы тяжелых металлов.

В связи с этим целью работы явилось получение наночастиц диоксида титана с использованием алкокси золь-гель технологии, легирование его поверхности наночастицами золота, сформированными при УФ-восстановлении HAuCl₄ и стабилизированными макромолекулами хитозана, и исследование фотокаталитических свойств полученных систем в реакциях разложения метиленового оранжевого в водной среде.

Экспериментальная часть

Для синтеза наночастиц диоксида титана готовили растворы 10 масс. % тетраизопропоксида титана Ti(OPr^t)₄ («ACROS Organics», содержание основного вещества 97 % без дополнительной очистки) в изопропиловом спирте (марка ХЧ), в качестве катализаторов гидролитической поликонденсации использовали дистиллированную H₂O и HCl, концентрацию которых варьировали в пределах от 0,27 до 2,7 моль/л и от 0,05 до 0,5 моль/л, соответственно. Размеры НЧ TiO₂ определяли турбидиметрическим методом с использованием метода оптической спектроскопии [20]. Спектры в УФ- и видимой области снимали на спектрофотометре «SHIMADZU» модель UV-1650PC. Диапазон сканирования от 190 до 1100 нм.

Получение НЧ золота проводили при УФ-восстановлении прекурсора - HAuCl₄ (ОАО «Аурат», содержание золота 48–50 %), введенного в водные растворы 3 масс. % ХТЗ (ОАО «Биопрогресс», Москва, Россия, массовая доля минералов в ХТЗ не превышала 0,1 %, влаги 6 %, нерастворимых веществ 0,1 %) в 1,5 масс. % уксусной кислоте (марка ХЧ). Концентрация HAuCl₄ в растворе составляла 3,5 масс. % по отношению к массе сухого ХТЗ. Такое соотношение компонентов является оптимальным, так как в этом случае все макромолекулы полисахарида задействованы в стабилизации наночастиц. Источником УФ-излучения служила ртутная лампа высокого давления с дуговым разрядом «ДРТ-240» мощностью 1600 мВт/м² на расстоянии 27 см на расстоянии от изучаемого объекта. Формирование НЧ золота при УФ-облучении контролировали по появлению и нарастанию интенсивности полосы поглощения в области ~ 510–550 нм спектра, соответствующей плазмонному резонансу НЧ. Положение максимума плазмонного резонанса зависит от размера частиц [15].

Через 2 ч, после окончания процесса образования НЧ золота в растворах хитозана, в нанодисперсию вводили наночастицы TiO_2 , стабилизированные изопропиловым спиртом в концентрации 10 масс. % TiO_2 по отношению к массе сухого ХТЗ. Полученную систему перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 ч при комнатной температуре до образования однородной дисперсии. Далее высаживали хитозан с иммобилизованными на нем НЧ золота и диоксида титана этанолом, осадок промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН среды, затем сушили в сушильном шкафу до постоянной массы.

Фотокаталитические свойства полученных образцов были изучены в реакциях разложения метиленового оранжевого (МО) (чистый для анализа сорт) в водных растворах при воздействии УФ- и видимого света. Для этого был приготовлен раствор МО в дистиллированной воде с концентрацией 15,6 моль/л. В ячейки для проведения реакции помещали 0,02 г образца фотокатализатора и 20 мл раствора азо-красителя. Ячейки, покрытые кварцевым стеклом (в случае УФ-света) или светофильтром ЖС-11 (отсекающим длины волн менее 400 нм, в случае видимого света), выдерживали в течение 30 минут в темноте для установления адсорбционно-десорбционного равновесия. Затем водные растворы МО помещали под ртутную УФ-лампу высокого давления «ДТР-240» (мощность 1600 мВт/м² на расстоянии 27 см, наиболее интенсивные полосы излучения 313, 330, 366 нм) или светодиодную лампу видимого белого света (мощность 30 Вт) и облучали при постоянном перемешивании при атмосферном давлении и температуре 30 °С. Через каждые 30 мин. облучения записывали спектры растворов МО, разложение которого контролировали по снижению интенсивности полосы поглощения на длине волны 470 нм. По окончании процесса строили графики зависимости изменения концентрации растворов МО от времени облучения: $C/C_0 = f(t)$ (C – текущая концентрация, ммоль/л, C_0 – концентрация исходного раствора вещества, ммоль/л).

Результаты и обсуждение

Как было указано выше для усиления фотокаталитических свойств диоксида титана путем снижения рассеивания света на его частицах необходимо синтезировать наночастицы TiO_2 . Для этого важно разрабатывать методы получения НЧ с контролируемым размером. В настоящей работе НЧ TiO_2 были получены с использованием золь-гель метода при гидролитической поликонденсации изопропоксида титана в среде изопропилового спирта. Установлена возможность управления размерами НЧ TiO_2 при варьировании концентрации катализаторов поликонденсации изопропоксида титана – H_2O и HCl (рис. 1).

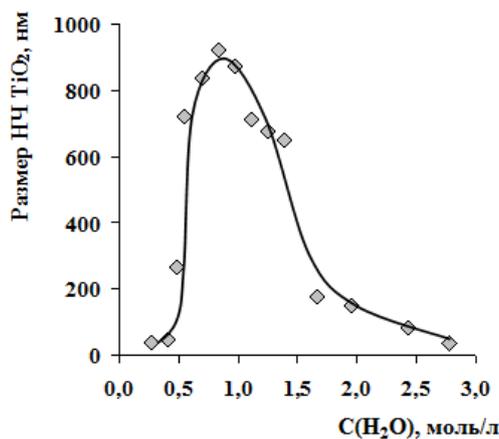


Рис. 1. Зависимость размеров наночастиц TiO_2 , определенных турбидиметрическим методом, от содержания дистиллированной воды, используемой в качестве одного из катализаторов поликонденсации изопропоксида титана

Видно, что зависимость носит экстремальный характер, и при повышении содержания в системе воды от 0,27 до 1 моль/л происходит укрупнение НЧ TiO_2 с ~ 35 до ~ 900 нм. Дальнейшее снижение размера НЧ при повышении концентрации катализаторов, по-видимому, связано с тем, что в этих условиях происходит одновременное зарождение большего количества активных центров роста частиц, а скорости и роста меньше скорости стабилизации.

Далее в работе для получения фотокаталитических систем с наночастицами золота была использована дисперсия диоксида титана в изопропиловом спирте, в которой размер частиц составлял ~ 50 нм.

Из литературы известно, что такие металлы, как Pt, Ag, Au, Pd, Ni, Cu и Rh, значительно увеличивают фотокаталитическую активность TiO_2 [13–17, 21]. Поскольку уровни Ферми у этих металлов ниже, чем у TiO_2 , то фотовозбужденные УФ-светом электроны могут перейти из зоны проводимости TiO_2 на металлические частицы, осажденные на его поверхности, в то время как фотогенерированные «дырки» остаются в валентной зоне TiO_2 (рис. 2а). Это значительно снижает возможность рекомбинации электронов и дырок, в результате чего происходит эффективное разделение носителей заряда, и повышается фотокаталитическая активность материала. В случае использования видимого излучения наблюдается иная картина, а именно НЧ металлов, поглощая кванты света с длиной волны, соответствующей их плазмонному резонансу (Au – 519-540 нм), будут передавать энергию возбужденного состояния (плазмонные электроны) в зону проводимости диоксида титана, согласно схеме, предложенной авторами [21] (рис. 2б).



Рис. 2. Процессы, протекающие на поверхности TiO_2 , модифицированного НЧ золота, при воздействии УФ- (а) и видимым (б) светом

Перспективным методом модификации поверхности TiO_2 наночастицами золота с точки зрения возможности практического использования является их формирование *in situ* с последующим осаждением на частицы диоксида титана, исключающее необходимость очистки продуктов от посторонних включений. Процесс проводили в 2 стадии. На первом этапе происходило формирование НЧ золота в водноуксуснокислых растворах ХТЗ при УФ-восстановлении прекурсоров $HAuCl_4$ – в отсутствие дополнительно вводимых стабилизаторов и восстановителей по ранее разработанной нами методике [22]. Предварительно были подобраны условия, обеспечивающие максимальное содержание НЧ в растворе при минимальной концентрации полимера-стабилизатора. Процесс формирования НЧ Au в растворах ХТЗ контролировали спектрофотометрическим методом по появлению и нарастанию полосы плазмонного резонанса (ППР) на $\lambda = 500$ –550 нм, характерных для НЧ золота (рис. 3).

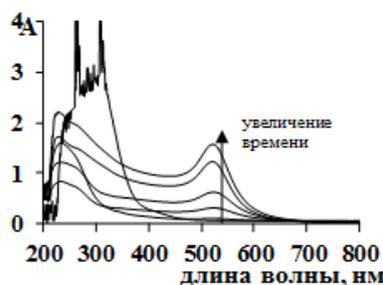


Рис. 3. Спектры поглощения раствора ХТЗ, содержащего $HAuCl_4$ (а), в процессе УФ – индуцированного формирования НЧ Au

Экспериментально установлено, что во всех случаях интенсивность максимума полосы поглощения, соответствующего ППР, через 120 мин. облучения достигает постоянного значения, что свидетельствует о завершении процесса формирования НЧ.

Ранее методом РМУ были определены размеры наночастиц золота и серебра, полученных в вышеуказанных условиях. Из рисунка видно, что НЧ золота имеют средний диаметр $5,0 \pm 0,1$ нм и характеризуются сравнительно узким распределением по размерам [22].

После окончания процесса формирования НЧ металлов в растворах хитозана, в нанодисперсии вводили наночастицы диоксида титана, стабилизированные изопропиловым спиртом. После осаждения полученной системы были получены порошки представляющие собой хитозан с иммобилизованными в нем наночастицами золота и диоксида титана.

Фотокаталитическую активность исходного TiO_2 и его модифицированных форм, исследовали на примере деградации МО в водном растворе при УФ – воздействии. Этот краситель широко используется в текстильной промышленности и, как следствие, относится к распространенным небiorазлагаемым водным загрязнителям. Процесс разложения МО с участием порошкообразных фотокатализаторов контролировали спектрофотометрически по уменьшению интенсивности полосы поглощения на длине волны 470 нм, соответствующей поглощению МО (рис. 4а).

Из рис. 4б видно, что все материалы проявляют фотокаталитическую активность. МО при УФ – облучении его водного раствора в отсутствие катализаторов почти не разлагается, о чем свидетельствует практически постоянное значение его концентрации (рис. 4б, кривая 1). Фотокаталитическая активность образцов диоксида титана, легированных НЧ Au выше, чем у чистого TiO_2 . Так, при использовании TiO_2 за 350 мин. разлагается примерно 70 % красителя, в то время как при использовании TiO_2/Au -хитозан глубина превращения МО составляет 85 % за то же самое время. Более того, система TiO_2/Au -хитозан показала более высокие результаты при облучении растворов МО видимым светом, о чем свидетельствует снижение концентрации красителя на ~ 90 %.

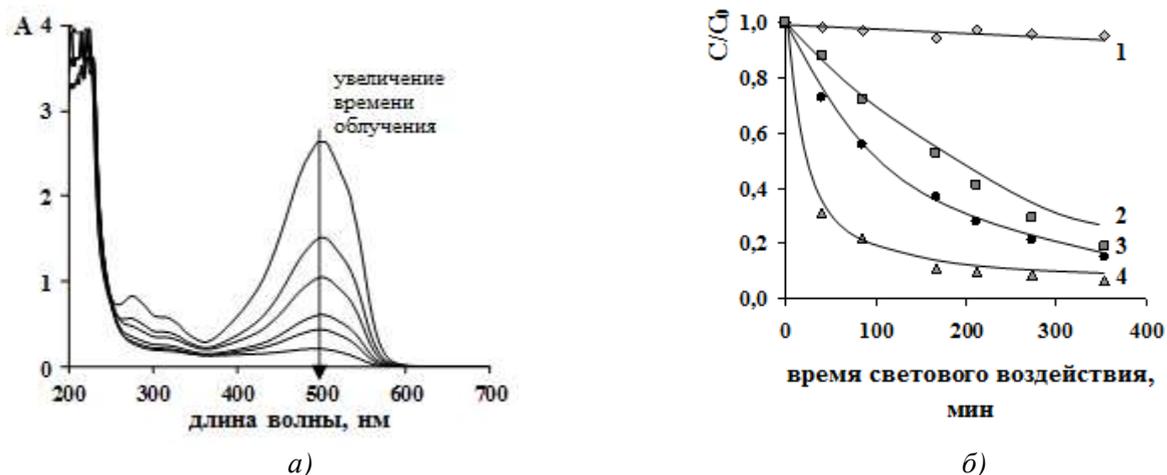


Рис. 4: а) Изменение спектра водного раствора МО при световом облучении в присутствии катализаторов; б) относительное изменение концентрации водного раствора МО: кривая 1 – «глухой опыт»; кривая 2 – TiO_2 при УФ-облучении; кривая 3 – TiO_2/Au -хитозан при УФ-облучении; кривая 4 - TiO_2/Au -хитозан при облучении видимым светом

Выводы

Методом гидролитической поликонденсации с использованием алкокси золь-гель технологии получены НЧ диоксида титана с контролируемым размером частиц в диапазоне от 35 до 900 нм. Установлено, что размеры НЧ TiO_2 зависят от концентрации катализаторов поликонденсации, в качестве которых используются HCl и H_2O . Выполнено легирование диоксида титана наночастицами золота в условиях УФ-индуцированного получения последних из прекурсора HAuCl_4 в среде полимера-стабилизатора - хитозана. На примере разложения МО в водном растворе показана высокая фотокаталитическая активность наносистемы TiO_2/Au , иммобилизованной в матрицу хитозана, при воздействии как УФ-, так и видимого света.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (внутренний номер МК-2195.2021.1.3, номер соглашения № 075-15-2021-251) и частично Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания (проект № 0729-2020-0039).

Библиография

1. Waghmode M.S., Gunjal A.B., Mulla J.A. Patil N.N., Nawani N.N. Studies on the titanium dioxide nanoparticles: biosynthesis, applications and remediation // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1, N 4. P. 310.
2. Shah S.N.A., Shah Z., Hussain M., Khan M. Hazardous effects of titanium dioxide nanoparticles in ecosystem // *Bioinorg. Chem. Appl.* 2017. Статья № 4101735.
3. Sun S., Song P., Cui J., Liang S. Amorphous TiO₂ nanostructures: synthesis, fundamental properties and photocatalytic applications // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9, N 16. P. 4198–4215.
4. Xiao G., Zhang X., Zhang W., Zhang Sh., Su H., Tan T. Visible-light-mediated synergistic photocatalytic antimicrobial effects and mechanism of Ag-nanoparticles-chitosan-TiO₂ organic-inorganic composites for water disinfection // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2015. V. 170. P. 255–262.
5. Anaya-Esparza L.M., Ruvalcaba-Gómez J.M., Maytorena-Verdugo C.I., González-Silva N., Romero-Toledo R., Aguilera-Aguirre S., Pérez-Larios A., Montalvo-González E. Chitosan-TiO₂: A Versatile Hybrid Composite // *Materials.* 2020. V. 13, N 4. P. 811.
6. Lal M., Sharma P., Ram Ch. Calcination temperature effect on titanium oxide (TiO₂) nanoparticles synthesis // *Optik.* 2021. V. 241. Статья № 166934.
7. *Heterogeneous Photocatalysis. Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives.* Ed. by G. Marci and L. Palmisano. Город: Palermo, Elsevier, 2019. 290 p.
8. Habibi S., Fatemi S., Izadyar S., Mousavand T. TiO₂ nanoparticle layer formation on ceramic support, a statistical approach to control influential synthesis parameters // *Powder technology.* 2012. V. 229. P. 51–60.
9. Katoch A., Burkhart M., Hwang T., Kim S.S. Synthesis of polyaniline/TiO₂ hybrid nanoplates via a sol-gel chemical method // *Chemical engineering journal.* 2012. V. 192. P. 262–268.
10. Imran M., Riaz S., Naseem S. Synthesis and characterization of titania nanoparticles by sol-gel technique // *Materials Today: Proceedings.* 2015. V. 2, N 10. P. 5455–5461.
11. Zhang H., Yang L. Immobilization of nanoparticle titanium dioxide membrane on polyamide fabric by low temperature hydrothermal method // *Thin Solid Films.* 2012. V. 520, N 18. P. 5922–5927.
12. Kim C.S., Moon B.K., Park J.H., Chung S.T., Son S.M. Synthesis of nanocrystalline TiO₂ in toluene by a solvothermal route // *Journal of crystal growth.* 2003. V. 254, N 3–4. P. 405–410.
13. Sanzone G., Zimbone M., Cacciato G., Ruffino F., Carles R., Privitera V., Grimaldi M.G. Ag/TiO₂ nanocomposite for visible light-driven photocatalysis // *Superlattices and Microstructures.* 2018. V. 123. P. 394–402.
14. Ismael M. A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting overdoped-TiO₂ nanoparticles // *Solar Energy.* 2020. V. 211. P. 522–546.
15. Pandiyaraj K.N., Vasu D., Ghobeira R., Tabaei P. S. E., De Geyter N., Morent R., Pichumani M., Padmanabhanan P.V.A., Deshmukh R.R. Dye wastewater degradation by the synergetic effect of an atmospheric pressure plasma treatment and the photocatalytic activity of plasma-functionalized Cu-TiO₂ nanoparticles // *Journal of Hazardous Materials.* 2021. Статья № 124264.
16. Dong P., Cheng X., Jin Z., Huang Zh., Nie X., Wang X., Zhang X. The green synthesis of Ag-loaded photocatalyst via DBD cold plasma-assisted deposition of Ag nanoparticles on N-doped TiO₂ nanotubes // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2019. V. 382. Статья № 111971.
17. Sakthivel S., Shankar M.V., Palanichamy M., Arabindoo B., Bahnemann D.W., Murugesan V. Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: Characterization and photonic efficiency of Pt, Au, and Pd deposited on TiO₂ catalyst // *Water Research.* 2004. V. 38, N 13. P. 3001–3008.
18. Hsu L.-C.S., Wu R.-T. Preparation of triethylamine stabilized silver nanoparticles for low-temperature sintering // *Mater. Lett.* 2007. N 61. P. 3719.
19. Litmanovich O.E. Regularities of the interaction of macromolecules with metal nanoparticles and pseudo-matrix synthesis of polymer-metal nanocomposites sols // *Visocomolec. Comp. Series C.* 2008. V. 50, N 7. P. 1370.
20. Васильев В.П. Аналитическая химия. Книга 2. Физико-химические методы анализа. М.: Дрофа, 2007. 383 с.
21. Tang K.Y., Chen J.X., Legaspi E.D.R., Owh C., Lin M., Tee I. S. Y., Kai D., Loh X. J., Li Z., Regulacio M. D., Ye E. Gold-decorated TiO₂ nanofibrous hybrid for improved solar-driven photocatalytic pollutant degradation // *Chemosphere.* 2021. V. 265. Статья № 129114.
22. Gracheva T.A., Kuz'micheva T.A., Perevezentsev V.N., Smirnova L. A., Mochalova A. E., Salomatina E. V. Kinetics and mechanisms of the UV-radiation-assisted formation of gold nanoparticles in HAuCl₄-doped chitosan solutions // *Tech. Phys.* 2017. V. 62. P. 1228–1232.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- Литература (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);

- подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

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

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

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

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

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 0000000000000000130

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

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т. ч. НДС).

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ XII, № 4, 2022

Редакторы *Л.М. Хакулова, Шаутаева Р.М.*
Компьютерная верстка *Н.И. Золотаревой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 15.12. 2022. Формат 60x84 ¹/₈.
15,34 усл.п.л. 15,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 20.12. 2022.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 372

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