

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ X, № 2, 2020

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

Главный редактор **Б.С. КАРАМУРЗОВ**
Первый зам. главного редактора **А.П. САВИНЦЕВ**
Зам. главного редактора **Х.Б. ХОКОНОВ**
Зам. главного редактора **А.А. ШЕБЗУХОВ**
Зам. главного редактора **Г.Б. ШУСТОВ**
Зам. главного редактора **М.Х. ШХАНУКОВ-ЛАФИШЕВ**
Ответственный секретарь **И.В. ДОЛБИН**

Редакционная коллегия

Берлин А.А., Гуфан Ю.М., Заиков Г.Е., Киреев В.В., Кушхов Х.Б., Лучинин В.В., Мазуров В.Д.,
Махнев А.А., Радченко В.П., Рубаков В.А., Тешев Р.Ш., Фортон В.Е., 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, 2020

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2020

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**
Executive sekretary **I.V. DOLBIN**

Editorial board

Berlin A.A., Gufan Yu.M., Zaikov G.E., Kireev V.V., Kushkhov H.B., Luchinin V.V., Mazurov V.D.,
Makhnev A.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Teshev R.Sh., Fortov V.E., 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, 2020

© Kabardino-Balkarian State University, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Карданова З.И., Азизов И.К., Савинцев А.П. Влияние различных типов желатина на люминесценцию микрокристаллов галогенидов серебра	5
--	---

МАТЕРИАЛЫ

9-го Международного междисциплинарного симпозиума

«Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»

Алчагиров Б.Б., Хибиев А.Х., Канаметова О.Х., Латипов А.Л., Дышекова Ф.Ф., Кокков З.А. Определение поверхностного натяжения жидких металлов методом лежащей капли: влияние малых механических колебаний на результаты измерений	11
---	----

ХИМИЯ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Шокумова М.У., Гучинов В.А., Балаева С.М., Мукожева Р.А., Кумышева Ю.А. Влияние условий сополиконденсации на синтез и свойства ароматических сополиэфирсульфонкетонов	17
Беслансеева А.Н., Шаов А.Х., Татрокова А.А. Исследование влияния магниевой соли циклогексилфосфоновой кислоты на термостабильность полиолефинов	25
Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Хасанов В.В., Кяров А.А., Кишева Ф.А., Бероева Л.М. Исследование электровосстановления ионов церия на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах при $T = 973$ К	28
Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Курданова Ж.И., Баразбиева С.М., Хаширов А.А., Маламатов А.Х. Стеклонаполненные композитные материалы на основе полиариленэфирсульфонов	35
Такова Д.Х., Ламашвили Л.С., Микитаев М.А., Малкандуев Ю.А., Башоров М.Т. Способы получения полифениленсульфидов	43
Хакяшева Э.В., Шетов Р.А., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А., Башоров М.Т. Реологические, термические и физико-механические свойства полиэфирэфиркетона, модифицированного фосфорорганическими антиоксидантами	47
Хасанов В.В., Шетов Р.А., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Бегиева М.Б., Гошкова М.М. Люминесцентное определение тербия в комплексе с нолцином в присутствии поверхностно-активных веществ	57
Хаширова С.С., Виндижева А.С., Барокова Е.Б., Блиева Л.З., Хараева З.Ф. Перспективы использования гуанидинсодержащих полиэлектролитов на основе мономеров акрилового ряда и производных диалкилдиаллиламмония для обработки различных поверхностей в медицинских учреждениях	63
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	68

CONTENTS

PHYSICS

Kardanova Z.I., Azizov I.K., Savintsev A.P. Effect of various types of gelatina on luminescence of silver halide microcrystals	5
---	---

MATERIALS

9th International Interdisciplinary Symposium

«Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions»

Alchagirov B.B., Khibiev A.Kh., Kanametova O.Kh., Latipov A.L., Dyshekova F.F., Kokov Z.A. Determination of the surface tension of liquid metals by the lying drop method: the influence of small mechanical vibrations on the measurement results	11
---	----

CHEMISTRY

Beev A.A., Khashirova S.Yu., Beeva D.A., Shokumova M.U., Guchinov V.A., Balaeva S.M., Mukozheva R.A., Kumysheva Yu.A. Influence of copolycondensation conditions on the synthesis and properties of aromatic copolysulphonketones	17
Beslaneeva A.N., Shaov A.Kh., Tatrokova A.A. Study of the influence of magnesium salt of cyclohek-silphosphonic acid on thermostability of po-lyolefins.	25
Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Khasanov V.V., Kyarov A.A., Kisheva F.A., Beroeva L.M. The investigation of electroreduction ce-ions on tungsten electrode in halide melts a T 973 K	28
Rzhevskaya E.V., Slonov A.L., Kurdanova J.I., Barazbieva S.M., Khashirov A.A., Malamatov A.Kh. Glass-filled composite materials based on polyarylene ether sulfones	35
Takova D.Kh., Lamashvili L.S., Mikitaev M.A., Malkanduev Yu.A., Bashorov M.T. Methods for the production of polyphenylene sulfides	43
Khakyasheva E.V., Shetov R.A., Khashirova S.Yu., Mikitaev M.A., Bashorov M.T. Rheological, thermal and physico-mechanical properties of polyetheretherketone modified with phosphorogenic antioxidants	47
Khasanov V.V., Shetov R.A., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Begieva M.B., Goshokova M.M. Luminescent determination of terbium in the complex with nolicine in the presence of surface-active substances	57
Khashirova S.S., Vindizheva A.S., Barokova E.B., Blieva L.Z., Kharaeva Z.F. Prospects for the use of guanidine-containing polyelectrolytes based on acrylic monomers and dialkyldiallylammonium derivatives for the treatment of various surfaces in medical institutions	63
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	68

ФИЗИКА

УДК 535:37:548.0

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ ЖЕЛАТИНА НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ МИКРОКРИСТАЛЛОВ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Карданова З.И.^{*}, Азизов И.К., Савинцев А.П.

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

^{*}*zam.182@inbox.ru*

Исследованы люминесцентные свойства желатина и влияние различных типов желатина на люминесцентные свойства микрокристаллов галогенидов серебра. Установлено, что по длительности фосфоресценции можно определить фотографическую активность желатина. Выяснены возможные механизмы взаимодействия различных типов желатина с поверхностью микрокристаллов галогенидов серебра и продуктов этих взаимодействий.

Ключевые слова: желатин, нано- и микрокристаллы галогенидов серебра, люминесценция, кинетика затухания фосфоресценции желатина.

EFFECT OF VARIOUS TYPES OF GELATINA ON LUMINESCENCE OF SILVER HALIDE MICROCRYSTALS

Kardanova Z.I., Azizov I.K., Savintsev A.P.

Kabardino-Balkarian State University

The luminescent properties of gelatina and the effect of various types of gelatin on the luminescent properties of silver halide microcrystals was examined. It has been found that the photographic activity of gelatina can be determined by the duration of phosphorescence. Possible mechanisms of interaction of various types of gelatina with the surface of microcrystals and products of these interactions have been clarified.

Keywords: gelatin, nano- and microcrystals of silver halides, luminescence, kinetics of phosphorescence decay of gelatina.

Введение. Принято считать, что желатин является нейтральной средой, в которой находятся микрокристаллы галогенидов серебра AgHal. Желатин выполняет роль защитного коллоида, предотвращая слипание микрокристаллов. Целью исследований являлось выяснение степени влияния различных типов желатина (высокоактивный медленный (BaM), высокоактивный средний (BaC), малоактивный медленный (MaM), а также инертный) на формирование фотографической чувствительности путём образования электроноакцепторных примесных центров на поверхности нано- и микрокристаллов AgHal. Задачей являлось исследование люминесцентных свойств желатина, приведенного в контакт с микрокристаллами галогенидов серебра при различных условиях в соответствии с технологией производства фотографических материалов.

В фотографических эмульсиях желатин выполняет несколько функций, важнейшей из которых является формирование фотографической чувствительности путём образования электроноакцепторных примесных центров на поверхности нано- и микрокристаллов AgHal. Эти центры возникают при взаимодействии AgHal с соединениями лабильной двухвалентной серы, присутствующими в желатине, во время так называемого химического созревания, т.е. длительного прогрева системы AgHal + желатин. Независимо от конкретного механизма этого взаимодействия (пока остающегося предметом дискуссий) химическое созревание можно представить как восстановительный процесс, связанный с передачей электронов от желатина к AgHal. Скорость и конечный результат созревания существенно зависят от типа желатина, который характеризует её электронно-донорную способность.

Фотографические желатины по их поведению во время созревания принято разделять, во-первых, на мало- и высокоактивные и, во-вторых, на медленные, средние и быстрые; первый признак характеризует максимально достижимый уровень чувствительности эмульсий, а второй – скорость достижения этого уровня. Кроме названных типов, существует так называемый инертный желатин, не подпадающий под стандарт и по определению вовсе лишённый активных соединений, или практически содержащий их в количествах, почти не влияющих на формирование чувствительности при созревании.

Материалы и методика эксперимента. Для выяснения некоторых особенностей влияния желатина на люминесцентные свойства кристаллов AgHal мы вводили в 10 %-ный раствор желатина типа ВаМ порошки AgBr и AgCl, приготовленные при комнатной температуре, при использовании растворов AgNO₃ и KHal [1]. Образцы для исследования отбирались после следующих операций: 1) раствор желатина + AgHal при 25 °С наносился тонким слоем на стеклянную пластинку. Для устранения влияния толщины слоя желатина на результаты исследований мы поливали одинаковые объёмы растворов на одинаковые по площади пластины; 2) исходный раствор сначала медленно, в течение 60 минут, прогревался до температуры 52 °С, охлаждался до 25 °С и только затем поливался на стеклянную пластинку; 3) раствор после операции № 2 вторично прогревался до температуры 52 °С, в течение 60 минут охлаждался до 25 °С и после этого поливался на стеклянную пластинку. Высушенные образцы отделялись от стеклянной подложки и помещались в сосуд Дьюара с жидким азотом, после чего измеряли их спектры люминесценции.

Спектры люминесценции эмульсионных слоев были получены на автоматическом спектральном комплексе КСВУ-23 (рис. 1).

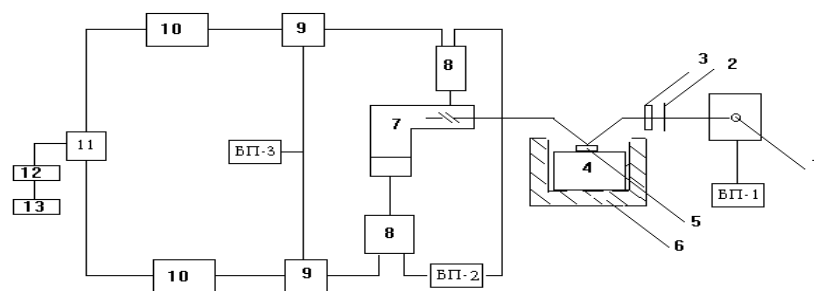


Рис. 1. Экспериментальная установка, для получения спектров люминесценции на базе КСВУ-23:

- 1 – лампа ДРШ-250; 2 – светофильтр, выделяющий возбуждающее излучение;
- 3 – монохроматор, выделяющий возбуждающее излучение; 4 – криостат; 5 – исследуемый образец;
- 6 – терморегулятор; 7 – монохроматор для анализа спектра излучения; 8 – фотоумножители;
- 9 – усилители постоянного тока; 10 – цифровой вольтметр; 11 – устройство ввода-вывода;
- 12 – вычислительное устройство; 13 – графопостроитель

В спектральном комплексе источником ультрафиолетового излучения является ртутная лампа сверхвысокого давления ДРШ-250. Длина волны для возбуждения люминесценции (365 нм) выделяется с помощью стандартных светофильтров и монохроматора. Время возбуждения фосфоресценции одинаково для всех образцов и равняется 30 с.

Результаты и их обсуждение. В спектре люминесценции первого образца AgBr имеются две слабые полосы (рис. 2): полоса с $\lambda=465$ нм, характерная для желатина, и полоса с $\lambda=500$ нм. В спектре люминесценции второго образца наблюдается одна интенсивная голубая полоса. У третьего образца наблюдается увеличение интенсивности полосы J с $\lambda=500$ нм, излучение которой происходит по механизму Лэмба–Клика (МЛК) [2].

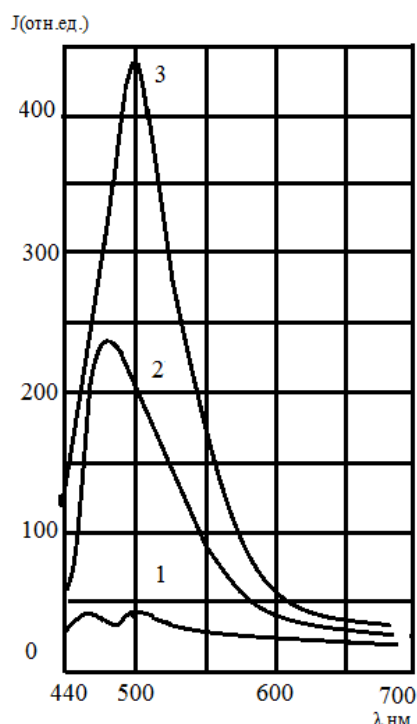


Рис. 2. Спектры люминесценции AgBr-порошка, прогретого в желатине ВаМ:
1 – до прогрева; 2 – после первого прогрева; 3 – после второго прогрева

Из приведенных данных видно, что при взаимодействии желатина с порошком AgBr образуются новые центры излучения, способные локализовать фотоэлектроны. Увеличение интенсивности люминесценции при прогреве до 52 °С говорит о том, что образуется большее количество центров излучения, т.е. усиливается взаимодействие между поверхностью микрокристаллов AgBr и желатином. Помимо центров излучения, вероятно, образуются также мелкие уровни прилипания для электронов и дырок [2], что в наших опытах подтверждается увеличением длительности фосфоресценции третьего образца по сравнению со вторым и второго по сравнению с первым (рис. 3).

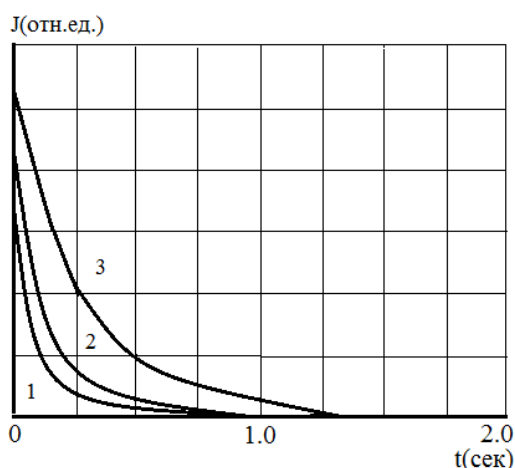


Рис. 3. Кинетика затухания AgBr порошка, прогретого в желатине ВаМ (осциллограммы)

Уместно предположить, что центрами излучения, способными акцептировать фотоэлектроны, являются либо ионы серебра, восстановленные до атомов при взаимодействии AgBr с желатином, либо центры Ag_2S , которые способны локализовать фотоэлектроны. Для выяснения природы центров захвата мы приготовили малочувствительный слой фотографической AgBr-эмульсии типа «Фотоконт». В спектре низкотемпературной люминесценции имеются два максимума 465 нм и 580 нм (рис. 4). Засвечивание такого образца неразложившим светом ртутной лампы приводит к уменьшению интенсивности свечения по всему спектру.

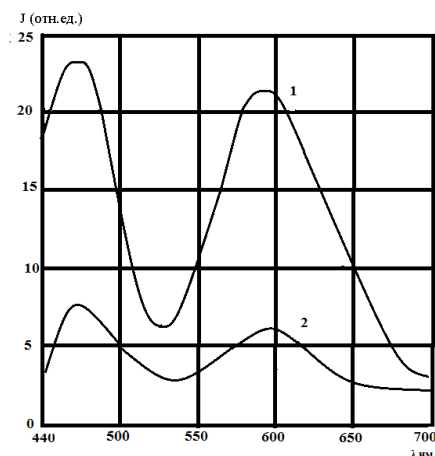


Рис. 4. Спектры люминесценции AgBr эмульсии типа «Фотоконт»:
1 – незасвеченной; 2 – засвеченной

Поскольку засветка заведомо приводит к образованию частиц серебра, то для кристаллов с МЛК уменьшение интенсивности люминесценции показывает, что центрами люминесценции являются не атомы Ag. Этим исключается, что при взаимодействии желатина с AgBr-порошком образуются не только Ag_2S -центры, но и центры типа Ag, являющиеся уровнями прилипания для электронов и дырок. Об этом говорит, в частности, тот факт, что в наших опытах наблюдается увеличение длительности фосфоресценции (рис. 3). Необходимо заметить, что прогрев сухого AgBr-порошка до 52°C без желатина не приводит к каким-либо изменениям люминесцентных свойств, т.е. все наблюдаемые изменения являются результатом именно взаимодействия AgBr с желатином при повышенной температуре.

По такой же методике был приготовлен AgCl-порошок и растворы желатина + AgCl. В спектре люминесценции порошка AgCl имеется интенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}}=480\text{ нм}$ (рис. 5), излучение которой происходит по механизму Шона–Классена [2].

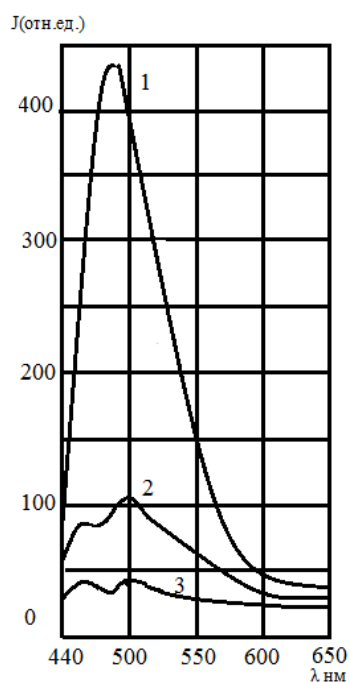


Рис. 5. Спектры люминесценции AgCl-порошка, прогретого в желатине ВаМ:
1 – до прогрева; 2 – после первого прогрева; 3 – после второго прогрева

Интенсивность люминесценции слоев желатина + AgCl-порошков меньше интенсивности люминесценции чистого порошка AgCl. Интенсивность люминесценции второго образца еще меньше, а интен-

сивность люминесценции третьего образца соответствует уровню люминесценции желатина, т.е. с увеличением времени прогрева порошка в желатине происходит полное гашение полосы с $\lambda = 480$ нм.

Полагаем, что при смешивании AgCl-порошка с желатином на поверхности микрокристаллов AgCl также образуются Ag_2S -центры. По мере прогрева их количество увеличивается, и может наступить такой момент, когда центров станет достаточно много для захвата всех электронов, образующихся при действии возбуждающего света данной интенсивности на AgCl. С этим связано наблюдаемое уменьшение интенсивности люминесценции AgCl-порошка в желатиновом растворе [3]. Надо заметить, что прогретые до 52°C в течение 60 мин порошки AgCl не обнаруживают каких-либо изменений люминесцентных свойств.

В связи с вопросом о взаимодействии между желатином и AgHal нами были исследованы люминесцентные свойства 10 %-ных водных растворов желатина четырех типов: ВаС, ВаМ, МаМ и инертных [4]. Спектры люминесценции сухих слоев желатина всех типов и их 10 %-ных водных растворов совпадают и имеют $\lambda_{\text{max}} = 465$ нм. Водные растворы желатина при 77К имеют длительную и притом аномальную (немонотонно меняющуюся) фосфоресценцию; с увеличением активности желатина J и длительность фосфоресценции уменьшаются (рис. 6). Наличие аномальной фосфоресценции свидетельствует прежде всего о том, что в растворах чистого желатина имеются уровни локализации для электронов. Это согласуется с данными работы [5], где обнаружено наличие максимумов термо-высвечивания при прогреве желатиновых пленок, возбуждаемых при температуре 77 К.

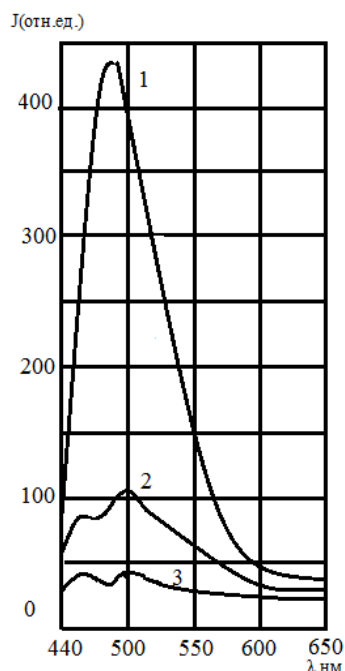


Рис. 6. Кинетика затухания 10 %-ных водных растворов желатина при 77 К (осциллограммы)

Если в 10 % водные растворы желатина ввести водный раствор AgNO_3 , то аномальная фосфоресценция исчезает, а длительность фосфоресценции уменьшается [5].

Это показывает, что между желатином и AgNO_3 происходит взаимодействие. При 77К в спектре люминесценции таких образцов после высушивания имеется широкая интенсивная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм. С увеличением активности желатина интенсивность люминесценции этой полосы растет, хотя водный раствор AgNO_3 вообще не светится при 77К (даже если до этого прогреть его без желатина), а в спектре свечения желатина имеется только одна полоса с $\lambda_{\text{max}} = 465$ нм.

Полосу с $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм можно получить также прогревом раствора AgNO_3 в растворе желатина. Следовательно, найденная как до, так и после прогрева полоса обусловлена одним и тем же взаимодействием AgNO_3 с желатином. Интенсивность люминесценции полосы на $\lambda_{\text{max}} = 610$ нм больше у засвеченного образца, чем у незасвеченного. Отсюда можно сделать заключение, что при взаимодействии желатина с AgNO_3 в рассмотренных случаях получаются центры типа Ag, а не Ag_2S .

Нашей задачей являлось выяснить причины различной длительности фосфоресценции желатина с разной активностью. В связи с этим мы провели следующий опыт: в раствор желатина типа ВаМ

вводили $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, либо CuCl_2 , и измеряли длительность фосфоресценции таких образцов. Полученные длительности достаточно близки к измеренным для ВаС и МаМ (рис. 7).

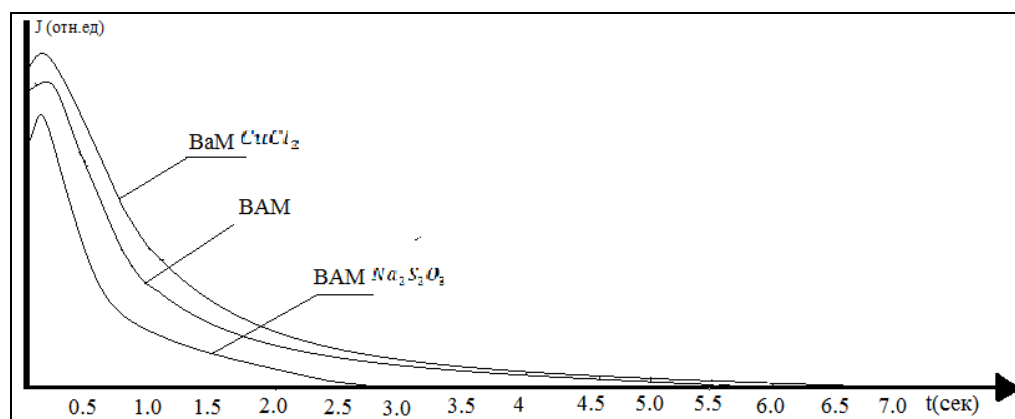


Рис. 7. Кинетика затухания желатина ВаМ с микропримесями (осциллограммы)

Кроме того, в растворы желатина МаМ, ВаМ и ВаС вводили AgCl -порошок, и эту суспензию доводили в течение часа до температуры 52°C . После этого образцы по интенсивности люминесценции распределялись следующим образом: самая меньшая J была у образца с желатином ВаС, несколько больше — у образца с желатином ВаМ и еще больше — у образца с желатином МаМ. Такое же распределение J свечения, как указано выше, мы получили и для образцов $\text{AgCl} + (\text{ВаМ} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ и $\text{AgCl} + (\text{ВаМ} + \text{CuCl}_2)$.

Выводы

1. При исследовании спектрального состава фосфоресценции желатина типов МаМ, ВаМ, ВаС установлено, что по мере увеличения активности желатина происходит перераспределение интенсивности коротковолновых и длинноволновых полос свечения. С ростом активности желатина уменьшается интенсивность коротковолнового свечения и растет интенсивность длинноволнового свечения. Кинетика затухания для отдельных длин волн в пределах спектра излучения не имеет аномалии, и затухание происходит по экспоненциальному закону, но с различными скоростями для каждой линии.

2. Измерение фосфоресценции желатина может послужить основой для практического метода быстрого определения фотографической активности желатина без химических или фотографических испытаний.

Библиография

1. Азизов И.К., Белимготов Б.А. Люминесценция галогенидов серебра при комнатной температуре // Вестник Дагестанского научного центра РАН. 2001. № 12. С. 42–46.
2. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: ИЛ, 1952. 304 с.
3. Azizov I.K., Belimgotov B.A., Kardanova Z.I., Khokonov Kh.B. Mechanical deformation of flat silver bromide microcrystals under illumination // Crystallography Reports. 2012.V. 57. P. 920–922.
4. Картужанский А.Л., Азизов И.К. Спектральные и кинетические различия люминесценции фотографических желатин разных типов // Журнал прикладной спектроскопии. 1973. Т. 19, № 5. С. 872–876.
5. Карданова З.И. Об аномальной фосфоресценции органического полупроводника // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. № 5. С. 8–9.

МАТЕРИАЛЫ
9-го Международного междисциплинарного симпозиума
«Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы»

УДК 532.6; 546.083; 669.871

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ
МЕТОДОМ ЛЕЖАЩЕЙ КАПЛИ: ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ
МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Алчагиров Б.Б.*, Хибиев А.Х., Канаметова О.Х., Латипов А.Л., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А.

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

*boris@alchagirov.ru

Изучено влияние нарушения условия механического равновесия большой лежащей капли жидкого металла на погрешность результатов измерения поверхностного натяжения. Показано, что небольшие механические колебания, возбуждаемые одиночным ударом, направленным вдоль вертикальной оси, проходящей через вершину осесимметричной капли, приводят к скачкообразным изменениям величины поверхностного натяжения, максимальная амплитуда которых превышает погрешность измерений в 5–6 раз.

Ключевые слова: галлий, лежащая капля, поверхности жидкостей, малые механические колебания, поверхностное натяжение, погрешность измерений.

DETERMINATION OF THE SURFACE TENSION OF LIQUID METALS
BY THE LYING DROP METHOD: THE INFLUENCE OF SMALL
MECHANICAL VIBRATIONS ON THE MEASUREMENT RESULTS

Alchagirov B.B., Khibiev A.Kh., Kanametova O.Kh., Latipov A.L., Dyshekova F.F., Kokov Z.A.

Kabardino-Balkarian State University

The influence of violation of the condition of mechanical equilibrium of a large lying drop of liquid metal on the error of the results of measuring the surface tension is studied. It is shown that small mechanical vibrations, excited by a single shock directed along the vertical axis passing through the top of an axisymmetric drop, lead to abrupt changes in the surface tension, the maximum amplitude of which exceeds the measurement error by 5-6 times.

Keywords: gallium, lying drop, liquid surfaces, small mechanical vibrations, surface tension, measurement error.

Введение. Поверхностное натяжение (ПН) является основным понятием физики межфазных явлений и относится к одним из важнейших характеристик поверхностей конденсированных фаз. Этим объясняется большое внимание, уделяемое проблемам разработки теоретических основ и созданию новых экспериментальных и расчетных методов определения ПН жидкостей и их растворов, а также их внедрению в научно-исследовательскую практику [1–6]. Из множества известных экспериментальных методов определения поверхностного натяжения [7–10] метод большой лежащей (сидячей, неподвижной и т.п.) капли (МБК) считается одним из наиболее простых и надежных, а потому и чаще используемых не только в научно-исследовательской, но и учебной практике студентов вузов [11–12].

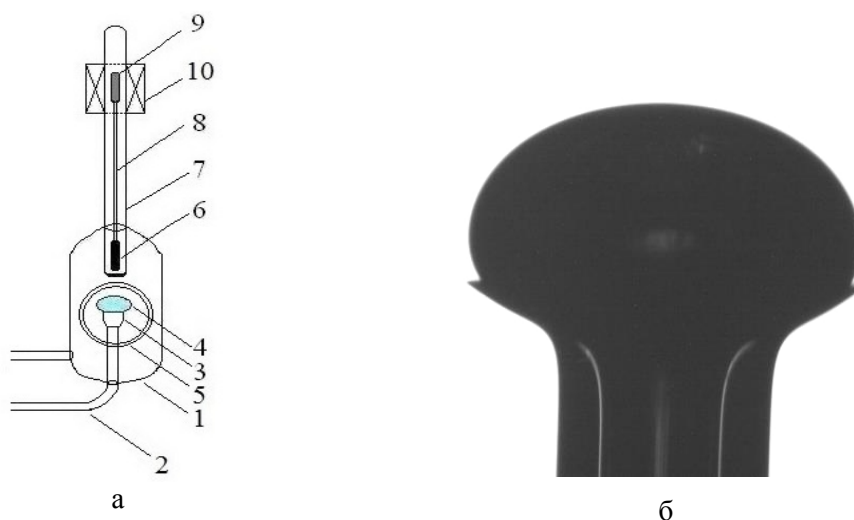
Суть этого метода состоит в определении поверхностного натяжения по размерам и форме покоящейся на горизонтальной подложке большой капли жидкости [11–12]. Форма (профиль) капли в

равновесном состоянии определяется действием сил поверхностного натяжения на границе раздела фаз 1 и 2 (σ_{12}), ускорением силы тяжести (g) и разностью плотностей $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$ граничных фаз. Мы не будем делать различие между часто встречающимися в литературе терминами «большая», «лежащая», «сидячая» или «неподвижная» капли, отметим лишь, что они связаны со способами практической реализации метода.

Но, как известно, на этапе подготовки к измерениям ПН жидких металлов и сплавов, обычно обладающих высокой текучестью и большой подвижностью, вопросы обеспечения «посадки» и формирования жидкометаллической капли на полированные подложки с гарантией последующей их механической устойчивости в течение многочасовых экспериментов, действительно, представляют значительные трудности. Самое же главное, в конечном итоге сформированная лежащая капля по своей форме обязательно должна оказаться строго осесимметричной относительно направления силы тяжести и представлять собой эллипсоидальную фигуру вращения [13–14].

Выполнение отмеченных требований к форме капли достигается различными приемами, но чаще всего путем принудительного формирования исследуемых капель использованием специальных подложек различной формы, например, чашек с верхними острозаточенными кромками строго кругового сечения, набором концентрических круговых канавок на плоских подложках и т.д. [15–16]. Для обеспечения полной неподвижности сформированной лежащей капли прибегают к использованию различных демпфирующих приспособлений экспериментальных установок, например, подвеской всей системы на толстых вакуумных шлангах (П. Пугачевич и др.).

В связи с этим целью настоящей работы является изучение влияния колебаний осесимметричной капли жидкого металла и отклонения ее формы от равновесной в результате малых механических воздействий на нее – одного из наиболее трудно-контролируемых источников составляющих суммарной погрешности измерений ПН расплавов методом большой лежащей капли – и оценить ее. Для решения поставленной задачи нами сконструирована измерительная ячейка (прибор), используемая для изучения быстрых изменений поверхностного натяжения металлических расплавов **методом большой лежащей капли**, схематически представленная на *рис. 1*.



*Рис. 1: а – измерительная камера прибора для изучения влияния механических колебаний капли на результаты измерений поверхностного натяжения жидких металлов методом большой лежащей капли: 1 – опорный узел (измерительный отсек прибора); 2 – коммуникационная трубка, соединяющая измерительный отсек с заправочным узлом подготовки и подачи исследуемых расплавов в чашку-подложку (не показан на *рис. 1*); 3 – чашка-подложка; 4 – большая капля металла (галлий); 5 – плоские окошки для фотографирования капли; 6 – ударник; 7 – лифт; 8 – спица; 9 – металлический стерженек, 10 – электромагнитная катушка; б – типичная фотография (видеокадр) большой капли металлического галлия, использованная в экспериментах по изучению влияния нарушения механического равновесия на поверхностное натяжение*

Прибор состоит из опорного узла 1, представляющего собой измерительный отсек, в котором смонтирована чашка-подложка 3 для формирования в ней большой осесимметричной капли 4 исследуемого жидкого металла или сплава. Подложка с каплей располагается на одной оптической оси,

направленной перпендикулярно плоскости листа к читателю, с плоскими окошками 5 для фотографирования, объективом видеокамеры и прожекторным осветителем (не показаны на *рис. 1*).

В верхней части основного узла 1 смонтирован ударник 6, позволяющий создавать контролируемые по амплитуде механические колебания лежащей капли вдоль вертикали в направлении «сверху вниз» вдоль оси, проходящей точно через вершину осесимметричной капли металла, а также лифт 7. Ударник 6, к верхнему концу которого жестко присоединен такой же стержень 8 посредством стальной спицы 9 длиной около 6–7 см, имеет форму гантели и размещен в лифте 7.

Электромагнит 10, надеваемый на верхний конец трубчатого стеклянного лифта 7, позволяет управлять нижним бойком 6, приподнимая его за верхний стержень 8 на определенную высоту и выключая магнит в необходимые моменты времени. Контроль высоты поднятия ударника со строго фиксированной высоты с последующим свободным падением на толстостенное плоское дно лифта позволяет регулировать силу удара и тем самым интенсивность возбуждаемых механических колебаний лежащей капли.

Прибор работает следующим образом. После тщательной юстировки катетометром В-670 верхнего среза (кромки) пустой чашки-подложки 3 вдоль горизонтальной плоскости производится ее фотографирование для последующего определения коэффициента увеличения изображения подложки. Необходимый для этого истинный размер диаметра чашки-подложки измеряется при изготовлении прибора с высокой точностью на измерительном микроскопе. После сборки цельнопаяный прибор проверяется на герметичность по вакууму, подвергая его «старению» в течение нескольких недель с напаянным манометрическим датчиком. Заправка прибора металлом, а также процедура измерений быстрых изменений поверхностного натяжения производится по стандартной схеме, разработанной и описанной в предыдущих наших работах [12, 17].

Описанный прибор использован нами для измерения ПН галлия в условиях высокого вакуума методом большой лежащей капли при температуре $T = 333$ К. В опытах использован металлический галлий с содержанием 99,99 % основного элемента. Вес ударника составил около 10 г. Общий вид блок-схемы установки для измерений быстрых изменений ПН методом большой лежащей капли показан на *рис. 2*. Он состоит из вращающегося воздушного термостата с расположенной внутри него измерительной ячейкой (прибор), программно-аппаратного комплекса «SigmaDrop» [18], катетометра В-630 и прожекторного осветителя. Контроль температуры осуществлялся хромель-алюмелевой термопарой с точностью 0,5 К.



Рис. 2. Блок-схема экспериментальной установки для измерения поверхностного натяжения жидких металлов методом большой лежащей капли

Измерения поверхностного натяжения осуществлялись в непрерывном режиме «нон-стоп» с частотой съемки 1 видеокادر в секунду в течение немногим более одного часа в условиях вакуума порядка 10^{-5} мм рт.ст. После формирования большой лежащей капли первые 24 мин с начала измерения ПН проводились с целью тестирования установки в условиях механического равновесия капли и надежности получаемых результатов. Они необходимы в качестве опорных данных для последующей оценки степени влияния малых механических колебаний капли на ПН галлия. Полученные данные проведенных нами экспериментов, математическая обработка которых дает для ПН галлия в вакууме величину $730,5 \pm 7$ мН/м, графически показаны на *рис. 3*. Сравнение их с наиболее надежными литературными и рекомендуемыми данными других исследователей о ПН чистого жидкого галлия в вакууме показывает вполне удовлетворительное согласие, в частности с данными, полученными в работах С. Задумкина и А. Карашаева и других исследователей [19–26]. Отметим лишь, что согласно рекомендуемым данным В. Ниженко [22], Б. Киине (Keene B.J.) [23], Б. Алчагирова и др. [24] ПН галлия вблизи температуры плавления составляет 714,5, 724 и 718 мН/м соответственно, а в последней (по хронологии) работе [27] для ПН галлия в вакууме было получено методом большой капли значение, равное 724 мН/м.



Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения большой лежащей капли чистого галлия в вакууме от времени в равновесном неподвижном состоянии и в момент вывода капли из механического равновесия на 25-й минуте с начала эксперимента

Непосредственно перед началом главной части экспериментов за одну минуту перед запуском ударника 6 для более детального изучения влияния механических колебаний на ПН жидкого галлия скорость видеосъемки была увеличена в четыре раза. Как видно на рис. 3, после срабатывания ударника, по плану эксперимента сброшенного с высоты 10 мм на 24-й минуте, возникшие механические колебания капли отчетливо отразились в виде «всплеска» величины ПН галлия на его зависимости от времени (максимальная амплитуда колебаний составила около 170 мН/м). Заметим, что эта величина превышает погрешность наших измерений ПН (2 %) в 5–6 раз и является свидетельством достаточно высокой чувствительности экспериментальной установки к изменениям поверхностного натяжения.

Отметим, что после нарушения механического равновесия лежащей капли изменение величины ПН галлия продолжалось около 10 секунд. Амплитуды изменений колебаний графически представлены на рис. 4 в зависимости от времени и частоты съемки видеок кадров.

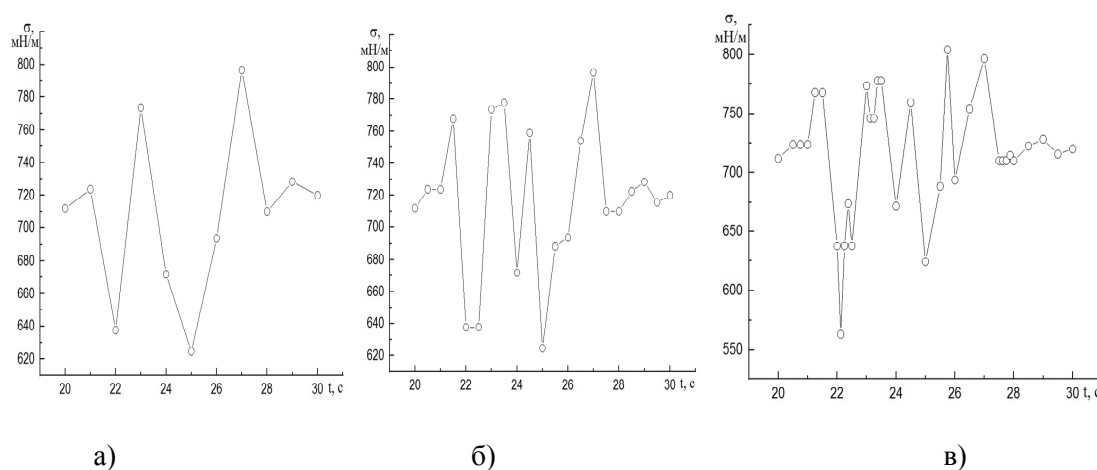


Рис. 4. Изменение величины поверхностного натяжения при небольших нарушениях механического равновесия лежащей капли галлия в зависимости от времени (секунды) при различных частотах съемки видеок кадров: а) с частотой съемки 1 видеок кадр в секунду; б) с частотой съемки 2 видеок кадра в секунду; в) с частотой съемки 4 видеок кадра в секунду

Из анализа результатов экспериментов по изучению степени изменения величины ПН галлия при небольших нарушениях механического равновесия лежащей капли в зависимости от времени и частоты съемки видеок кадров следует, что с увеличением частоты видеосъемки колеблющейся большой лежащей капли металла увеличивается «разрешение» между отдельными «пиками», т.е. картина изменения ПН в результате колебаний капли становится все более подробной. Из этого можно заключить, что частота съемок изображений исследуемой капли жидкости должна существенно превосходить частоту механических колебаний самой капли. Более того, частоту фото- или видеосъемок

капли желательно увеличивать до тех пор, пока экспериментальные точки, соответствующие ПН исследуемой жидкости, не станут «ложиться» на графики *рис. 4* «непрерывным» образом, образуя «сплошные» линии.

Итоги данной работы еще раз подтвердили, насколько актуальны проблемы учета и устранения источников возбуждения механических колебаний жидкометаллических капель, особенно вблизи собственных резонансных частот при измерениях ПН, а также необходимости обеспечения надежной амортизации экспериментальных установок.

Выводы

1. Небольшие механические колебания большой лежащей капли приводят к существенным скачкообразным изменениям величины ПН жидкого металла.

2. Максимальная амплитуда изменения поверхностного натяжения жидкого галлия достигает 170 мН/м, что значительно превышает погрешность определения ПН невозмущенной капли (в 5–6 раз) и свидетельствует о высокой чувствительности экспериментальной установки к изменениям поверхностного натяжения.

Библиография

1. Русанов А.И. Лекции по термодинамике поверхностей: учебное пособие. СПб: Лань, 2013. 240 с.
2. Задумкин С.Н., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С., Алчагиров Б.Б., Таова Т.М. Физика межфазных явлений в конденсированных средах // Нальчик: КБГУ, 2014. 246 с.
3. Семенченко В.К. Поверхностные явления в металлах и сплавах. М.: Гостехтеориздат, 1957. 491 с.
4. Русанов А.И., Прохоров В.А. Межфазная тензиометрия. СПб.: Химия, 1994. 400 с.
5. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Архестов Р.Х., Таова Т.М. Новые приборы для комплексных исследований поверхностных и теплофизических свойств многокомпонентных систем щелочных металлов // Мат. XIV Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14). Т. 1. Казань: Отечество, 2014. С. 44–48.
6. Горелов В.О. Разработка усовершенствованных методик измерения поверхностного натяжения жидкостей и растворов методом лежащей капли: дисс. ... канд. техн. наук. Ивано-Франковск: Ивано-Франковский НТУНГ, 2003. 150 с.
7. Иващенко Ю.Н., Еременко В.Н. Основы прецизионного измерения поверхностной энергии расплавов по методу лежащей капли. Киев: Наукова думка, 1972. 231 с.
8. Найдич Ю.В., Еременко В.Н. Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах // Физика металлов и металловедение. 1961. Т. 11, № 6. С. 883–888.
9. Иващенко Ю.Н., Богатыренко Б.Б., Еременко В.Н. К вопросу о расчете поверхностного натяжения жидкости по размерам лежащей капли // Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. Киев: АН УССР, 1963. С. 391–417.
10. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х. Метод большой капли для определения плотности и поверхностного натяжения металлов и сплавов. Нальчик: КБГУ, 2000. 94 с.
11. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Кясова О.Х. Внедрение в учебную практику новых изобретений и патентов: приборы и методы для измерения плотности и поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов // Семинар вузов по теплофизике и энергетике: мат. всерос. конф. СПб: 2019. С. 20–21.
12. Алчагиров Б.Б., Дадашев Р.Х., Хоконов Х.Б., Дышекова Ф.Ф., Кясова О.Х., Лесев В.Н., Таова Т.М. Внедрение в научные исследования и учебную практику новых изобретений и патентов. Ч. 2. Приборы и методы для измерения поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов // Известия КБГУ. 2019. Т. 9, № 3. С. 66–76.
13. Прохоров В. А., Русанов А. И. Осесимметричные мениски и методы определения равновесного поверхностного натяжения жидкостей // Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1988. 248 с.
14. Финн Р. Равновесные капиллярные поверхности // Математическая теория. М.: Мир, 1989. 312 с.
15. Озниева Д.Т. А.С. № 700824. Подложка для исследования политерма поверхностного натяжения металлических расплавов // Б.И. 1979. № 44.

16. Тавадзе Ф.Н., Хантадзе Д.В., Церцвадзе Т.Г. А.С. № 276509. Подложка // Б.И. 1979. № 23.
17. Алчагиров Б.Б., Хоконов Х.Б., Карамурзов Б.С. Методы и приборы для исследований в области физики межфазных явлений в конденсированных веществах. Нальчик: КБГУ, 2017. 152 с.
18. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Коков З.А. Автоматизированная экспериментальная установка для определения быстрых изменений поверхностного натяжения жидкометаллических расплавов и краевых углов смачивания ими поверхностей твердых тел // Приборы. 2017. № 2 (200). С. 18–28.
19. Карашаев А.А., Задумкин С.Н., Кухно А.И. О поверхностном натяжении галлия и его температурной зависимости // ЖФХ. 1967. Т. 41, № 3. С. 654–656.
20. Алчагиров Б.Б., Мозговой А.Г. Поверхностное натяжение расплавленного галлия при высоких температурах // ТВТ. 2005. Т. 43, № 5. С. 789–790.
21. Abbaschian G.J. Surface tension of liquid gallium // Journal of the Less Common Metals. 1975. V. 40, N 3. P. 329–333.
22. Ниженко В.И., Флока Л.И. Поверхностное натяжение жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1981. 208 с.
23. Keene B.J. Review of data for the surface tension of pure metals // Mater. Int. Rev. 1993. V. 38. P. 157–192.
24. Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B. Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended values // Transactions of JWRI (Joining and Welding Research Institute), Osaka University, Japan. 2001. V. 30. Special Issue. P. 287–291.
25. Mills K.C., Su Y.C. Review surface tension data for metallic elements and alloys. Part 1 – Pure metals // International Materials Reviews. 2006. V. 51, N 6. P. 329–351.
26. Ahmed Ayyad, Fathi Aqra. Theoretical consideration of the anomalous temperature dependence of the surface tension of pure liquid gallium // Theor. Chem. Acc. 2010. V. 127. P. 443–448.
27. Алчагиров Б.Б., Дышекова Ф.Ф., Дадашев Р.Х., Бетуганова Ф.М., Элимханов Д.З. К вопросу о температурной зависимости поверхностного натяжения чистого галлия // Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы: тр. IV Межд. симп. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2014. С. 213–214.

ХИМИЯ

УДК 541.64:542.954

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОПОЛИКОНДЕНСАЦИИ НА СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СОПОЛИЭФИРСУЛЬФОНКЕТОНОВ

Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А. *, Шокумова М.У.,
Гучинов В.А., Балаева С.М., Мукожева Р.А., Кумышева Ю.А.

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

*d.beeva@mail.ru

В работе исследована зависимость приведенной вязкости и некоторых свойств ароматических сополиэфирсульфонкетонов от химического строения дифенолов и активированных дигалогидных соединений от условий проведения процессов сополиконденсации. Показано, что на протекание процессов сополиконденсации и важные эксплуатационные характеристики продуктов существенное влияние оказывает химическое строение исходных мономеров и порядок их введения в реакцию.

Ключевые слова: сополиконденсация, сополиэфирсульфонкетон, 4,4'-дифторбензофенон, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-диоксидифенилсульфон, 4,4'-диоксидифенил, приведенная вязкость.

INFLUENCE OF COPOLYCONDENSATION CONDITIONS ON THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF AROMATIC COPOLYESULPHONKETONES

Beev A.A., Khashirova S.Yu., Beeva D.A., Shokumova M.U., Guchinov V.A.,
Balaeva S.M., Mukozheva R.A., Kumysheva Yu.A.

Kabardino-Balkarian State University

The paper investigates the dependence of the reduced viscosity and some properties of aromatic copolyethersulfone ketones on the chemical structure of diphenols and activated dihaloid compounds on the conditions of copolycondensation processes. It is shown that the course of copolycondensation processes and important performance characteristics of products are significantly influenced by the chemical structures of the starting monomers and the order of their introduction into the reaction.

Keywords: copolycondensation, copolyether sulfone ketone, 4,4'-difluorobenzophenone, 4,4'-dichlorodiphenylsulfone, 4,4'-dioxydiphenylsulfone, 4,4'-dioxydiphenyl, reduced viscosity.

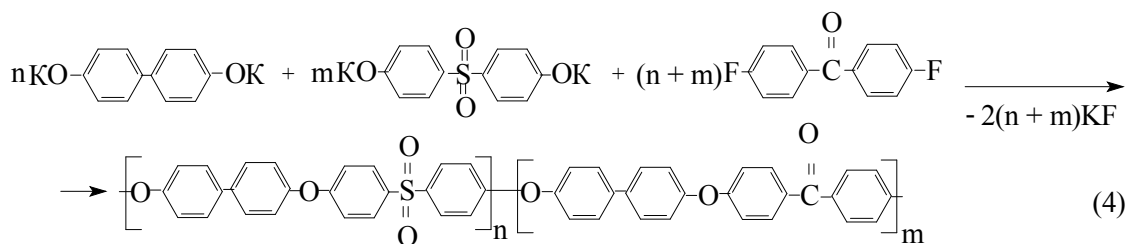
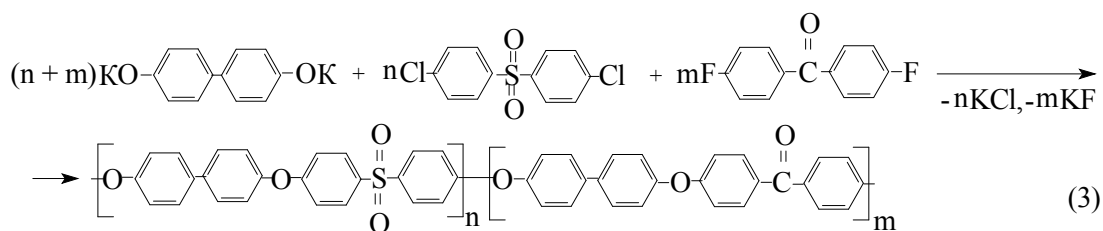
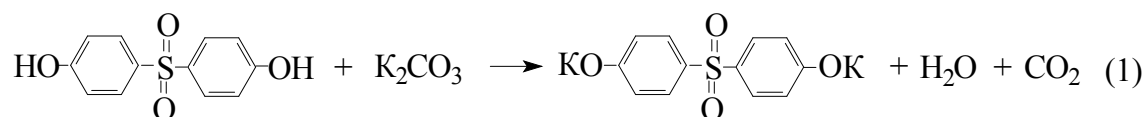
Введение. Сопolíмеры относятся к важнейшим высокомолекулярным соединениям, в которых путем изменения макромолекулярного дизайна можно удачно реализовать необходимые заданные эксплуатационные характеристики разных классов полимеров. К ним относятся, в частности, ароматические сополиэфирсульфонкетоны (АСПЭСК). Регулированием количественного соотношения сульфоновых и кетонных групп можно синтезировать сополимеры, сочетающие полезные свойства полисульфонов и полиэфиркетонов.

Такие показатели, свойственные полисульфонам, как: высокая стойкость к воздействию огня, влаги, кислотных и щелочных сред; малая плотность дымовыделения вкупе с превосходными физико-механическими характеристиками полиэфиркетонов делают АСПЭСК основой суперконструкционных инженерных пластиков, нашедших применение или перспективных во многих современных отраслях техники начиная от производства бытовой техники и заканчивая атомной и авиакосмической отраслями промышленности [1].

В ранее проведенных работах [2, 3], посвященных закономерностям синтеза полиариленэфиркетонов и полисульфонов, были обнаружены определенные зависимости молекулярно-массовых характеристик продуктов реакций от химического строения электрофильной составляющей в реакциях получения таких полимеров. Также было показано [4, 5], что в реакциях синтеза сополиэфирэфиркетонов на молекулярную массу и важные эксплуатационные свойства полимеров влияет характер мостиковой группы дифенолов и порядок их реагирования с электрофильным реагентом.

Представляет интерес выяснение влияния порядка введения мономеров на процессы получения сополиэфиров в реакции синтеза АСПЭСК в случае, когда используется несколько мономеров, имеющих различную химическую природу. В данной работе исследовано влияние порядка загрузки трех реагентов различного химического строения в реакционную емкость на процессы синтеза и свойства ароматических сополиэфирсульфонкетонов.

Экспериментальная часть. АСПЭСК получены реакциями высокотемпературного нуклеофильного замещения согласно приведенным ниже схемам:



Синтез ароматического сополиэфирсульфонкетона (3) из 4,4'-диоксидифенила, 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-дифторбензофенона (1 нуклеофил и 2 электрофила) при мольных соотношениях: ДОДФ:ДХДФС:ДФБФ = 1,0:0,1:0,9.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, усовершенствованной ловушкой Дина–Старка (позволяет следить за температурой отгоняемых паров) и приспособлением для ввода газообразного азота, загружают 27,932 г (0,15 моль, 100 %) ДОДФ, 4,308 г (0,015 моль) ДХДФС, 27 г (0,195 моль) карбоната калия, 400 мл N,N-диметилацетамида, включают подачу газообразного азота. Температуру поднимают до 170 °С, отгоняя воду в виде азеотропной смеси с ДМАА. После полной отгонки воды температура отгоняющихся паров принимает постоянное значение. Выдерживают 30 минут, и опускают температуру до 80 °С.

При постоянной подаче азота добавляют в колбу 29,458 г (0,135 моль) ДФБФ. Снова поднимают температуру до 170 °С и выдерживают в течение 3-х часов. Смесь разбавляют в горячем состоянии отогнанным в ходе реакции ДМАА и осаждают полимер, прикапывая к подкисленной воде при интенсивном

перемешивании. Осадок сополиэфирсульфонкетона отфильтровывают, промывают водой от ионов и N,N-диметилацетамида и сушат при 75 °С 2 часа, при 150 °С 3 часа, при 180 °С 4 часа.

Приведенные вязкости определены для 0,5 %-ных растворов СПАЭК в ДМАА или концентрированной серной кислоте. Температуры стеклования ($t_{\text{стекл.}}$) определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии («Perkin-Elmer»). Удельная ударная вязкость с надрезом $\bar{A}$ определена на образцах с размерами 4×6×10 мм на приборе «Динстат» по ГОСТ 4647-2015 (Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи).

Прочность на разрыв σ_p определена на лопатках тип 5 по ГОСТ 11262-80. Термогравиметрический анализ (ТГА) проведен на воздухе на дериватографе «Perkin-Elmer» при скорости подъема температуры 5 ° в минуту. Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ИИРТ-5. Для определения ПТР образец сополиэфирсульфонкетона загружали в экструзионную камеру прибора при 380 °С, выдерживали до расплавления полимера и под воздействием поршня выдавливали расплав через капилляр.

Обсуждение результатов. Из приведенных выше схем реакций видно, что в образовании АСПЭСК (3) принимают участие один нуклеофильный – 4,4'-диоксифенил (ДОДФ) и два электрофильных реагента – 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) и 4,4'-дифторбензофенон (ДФБФ). АСПЭСК (4) синтезирован из двух 2 нуклеофильных – 4,4'-диоксифенилсульфона (ДОДФС), 4,4'-диоксифенила (ДОДФ) и одного электрофильного соединений – 4,4'-дифторбензофенона.

Сополиэфирсульфонкетоны получены при мольных соотношениях дифенолов и активированных дигалоидпроизводных аренов 0,1÷0,9. Кроме химического строения мономеров и порядка введения реагентов в реакцию, было изучено влияние таких параметров, как температура, продолжительность процесса, начальная концентрация реагирующих веществ на результаты поликонденсации.

Синтезы проведены в среде трех растворителей: N,N-диметилацетамида (ДМАА), диметилсульфоксида (ДМСО) и дифенилсульфона (ДФС).

Было обнаружено, что при проведении реакций синтеза АСПЭСК со строгим соблюдением эквимолярного соотношения электрофильных и нуклеофильных реагентов получают сополиэфиры со слишком высокими молекулярными массами (приведенными вязкостями), что не позволяло их перерабатывать литьем под давлением, поэтому исследовали влияние избытка нуклеофила (ДФБФ) на приведенную вязкость сополиэфирсульфонкетонов. Из полученных данных (табл. 1) видно, что при избытке ДФБФ в 1,25 моль % получают продукты с более высокой термостойкостью и удобные для переработки.

Таблица 1

Зависимость некоторых свойств ароматических сополиэфирсульфонкетонов (3) от избытка ДФБФ

	Избыток ДФБФ, моль %					
	–	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25
$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	1,57	1,24	0,96	0,85	0,72	0,64
ПТР, г/10 мин	Не течет	Не течет	0,2	0,37	6,25	23,1
$T_{5\%}$ потери массы	505	507	506	509	512	510

Исходя из экономических соображений, доступности, приемлемой растворимости, простоты выделения и достигаемых свойств конечных продуктов в качестве реакционной среды предпочтение отдается N,N-диметилацетамиду. Процессы сополиконденсации в ДМАА проведены непрерывным методом как при одновременной, так и при постадийной загрузке мономеров, разбавлении реакционной смеси отогнанным в процессе синтеза сополиэфиров растворителем [6].

Полученные результаты зависимости приведенной вязкости от времени реакции в разных растворителях приведены на рис. 1.

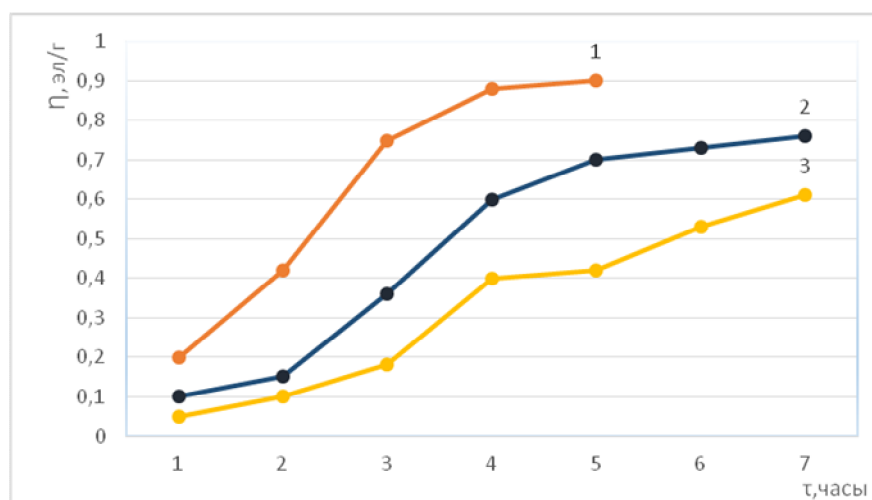


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости АСПЭСК (3) от времени реакции при одновременной загрузке мономеров в разных растворителях: 1 – ДМАА; 2 – ДМСО; 3 – ДФС

Исследование зависимости порядка введения электрофилов на приведенную вязкость при получении АСПЭСК (3) показало, что более высокие результаты получаются, если сначала провести реакцию между ДОДФ и ДХДФС, затем ввести более активный электрофильный реагент – 4,4'-дифторбензофенон. Ниже приведены (табл. 2, рис. 2) полученные значения приведенных вязкостей ароматических сополиэфирсульфонкетонов. Для сравнения, проведен сравнительный синтез (*СС) сополиэфирсульфонкетона с одновременной загрузкой всех мономеров.

Таблица 2

Зависимость приведенной вязкости ароматических сополиэфирсульфонкетонов (3) от соотношения реагентов и порядка их введения в реакцию

	Мольное соотношение ДОДФ:ДХДФС:ДФБФ				
	1,0:0,1:0,9	1,0:0,3:0,7	1,0:0,5:0,5	1,0:0,7:0,3	1,0:0,9:0,1
η _{прив.} , дл/г	0,75	0,85	0,87	0,91	0,98
					*СС
					0,62

*СС – сравнительный синтез, проведен одновременной загрузкой всех мономеров при мольных соотношениях ДОДФ:ДХДФС:ДФБФ = 1,0:0,1:0,9

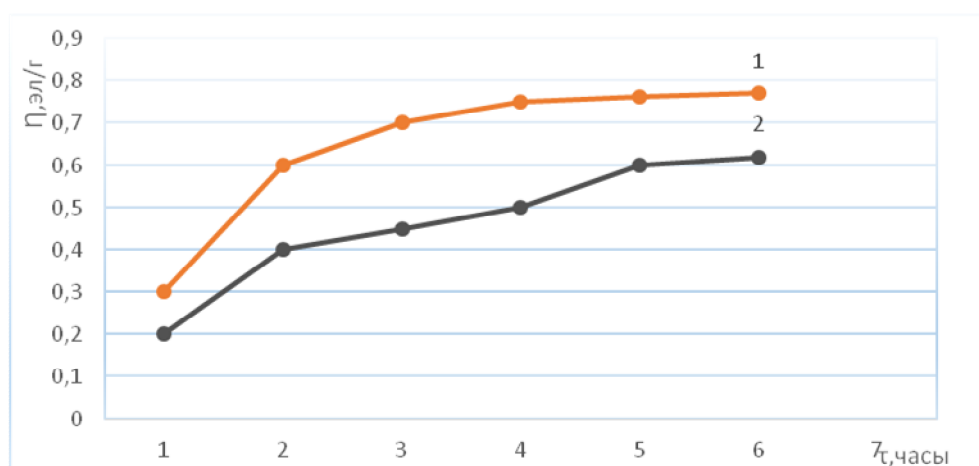


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости АСПЭСК (3) от времени реакции ДОДФ и ДХДФС при поэтапной (1), и одновременной загрузке электрофилов (2). Мольное соотношение ДОДФ:ДХДФС:ДФБФ = 1,0:0,1:0,9

Исследование зависимости приведенной вязкости АСПЭСК (3) от начальной концентрации ДОДФ в ДМАА показало, что оптимальными концентрациями синтеза сополиариленэфирсульфонкетонов являются начальные концентрации 0,5–0,5 моль/л (рис. 3).

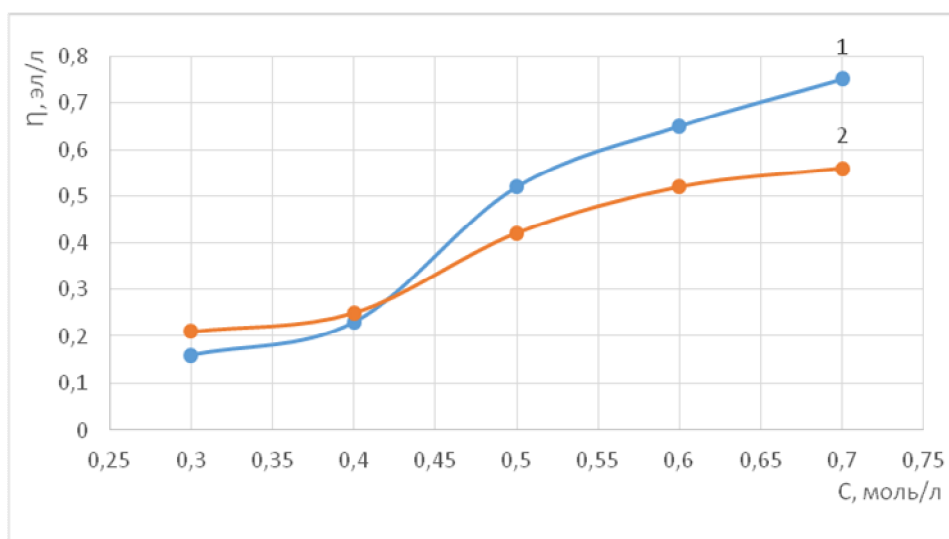


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости АСПЭСК (3) от начальной концентрации ДОДФ в ДМАА при поэтапной (1), и одновременной загрузке электрофилов (2). Время реакции – 2 часа

Из данных молекулярно-массового распределения, полученных методом турбидиметрического титрования (рис. 4) можно заметить, что разработанный метод синтеза АСПЭСК позволяет получать более однородные продукты.

Анализ полученных результатов зависимости приведенной вязкости АСПЭСК от мольного соотношения реагентов дает основание говорить, что постепенно наращивая количество менее активного электрофила с последующим введением более сильного (ДФБФ), можно синтезировать сополиэфиры с оптимальными значениями молекулярной массы. Из этих же сведений следует, что при проведении реакции с одновременной загрузкой всех трех реагентов получается АСПЭСК с более низкой приведенной вязкостью.

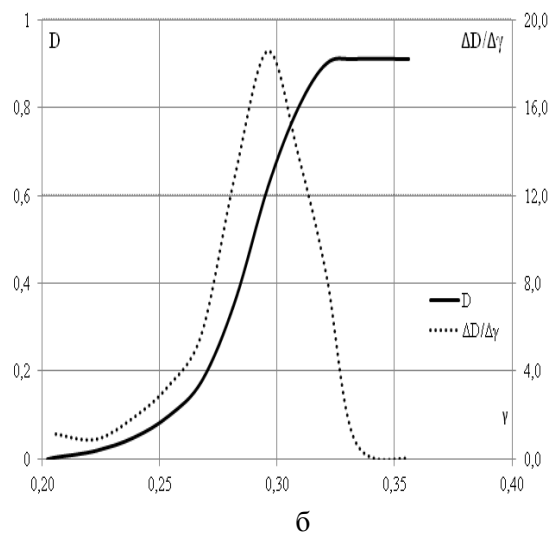
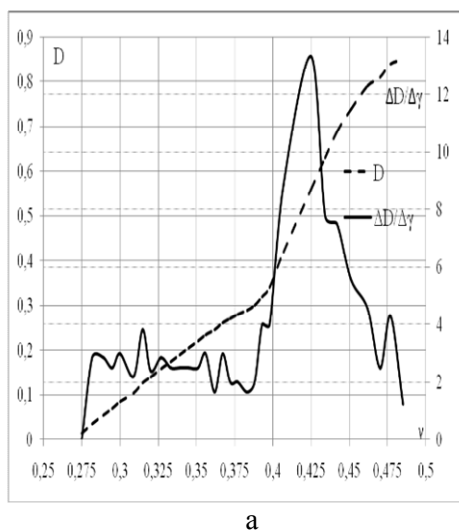


Рис. 4. Интегральная и дифференциальная кривые турбидиметрического титрования АСПЭСК (ДОДФ:ДХДФС:ДФБФ = 1:0,7:0,3): а – одновременная; б – постадийная загрузка электрофилов

Если говорить о температурных и физико-механических свойствах сополиэфирсульфонкетонов (3), с повышением содержания сульфоновых групп в образцах, полученных поэтапной загрузкой реагентов, наблюдается симбатное увеличение термостойкости (рис. 5), температуры стеклования (рис. 6), разрывной и ударной прочности образцов.

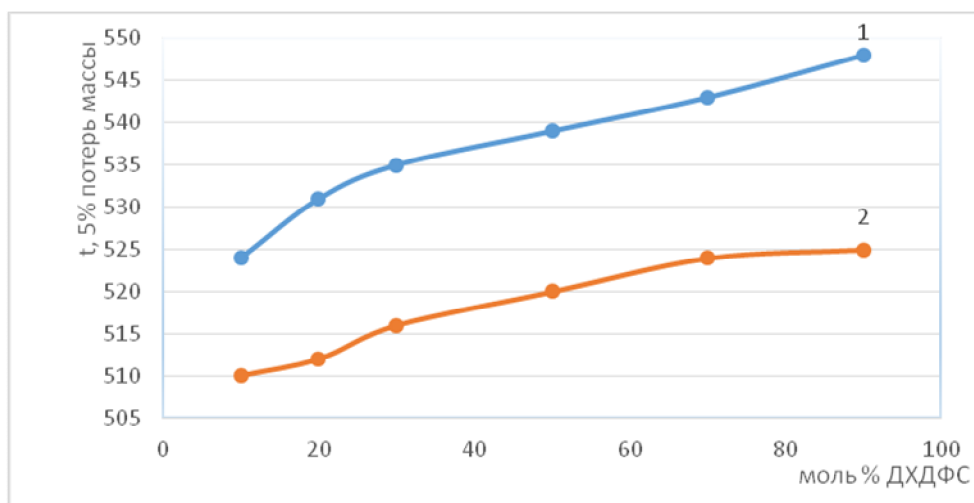


Рис. 5. Зависимость температур 5 % потерь массы АСПЭСК (3) от мольного содержания ДХДФС в смеси с ДФБФ: 1 – последовательная; 2 – одновременная загрузка электрофилов

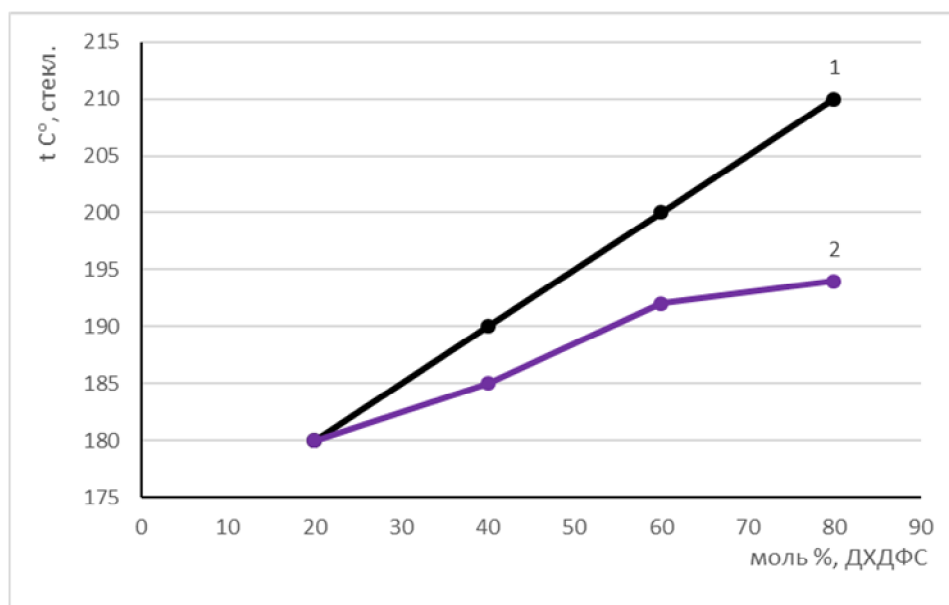


Рис. 6. Зависимость температур стеклования АСПЭСК (3) от мольного содержания ДХДФС в смеси с ДФБФ: 1 – последовательная; 2 – одновременная загрузка электрофилов

Ароматический сополиэфирсульфонкетон (4) по химическому строению аналогичен АСПЭСК (3), но синтезирован реакцией нуклеофильного замещения между двумя нуклеофильными и одним электрофильным реагентом. Как и в случае АСПЭСК (3), при его синтезе, исследовалось влияние времени, концентрации, мольного соотношения реагентов, порядка загрузки мономеров в реакционную колбу на приведенную вязкость конечного продукта реакции.

Постадийный синтез АСПЭСК (4) проводили одновременной загрузкой общего расчетного количества электрофила и менее активного нуклеофила – 4,4'-диоксифенилсульфона. На второй стадии добавляли более активный нуклеофил – 4,4'-диоксифенил. Также проводили сравнительный синтез (*СС) с одновременной загрузкой всех трех реагентов.

Интересно отметить, что при общей схожести характера изменения свойств АСПЭСК (3) и АСПЭСК (4) по термостойкости и температурам стеклования с ростом содержания сульфоновых

групп при синтезе АСПЭСК (4) наблюдается уменьшение значений приведенной вязкости, разрывной и ударной прочности АСПЭСК (табл. 3) при таком же увеличении концентрации сульфогрупп.

Таблица 3

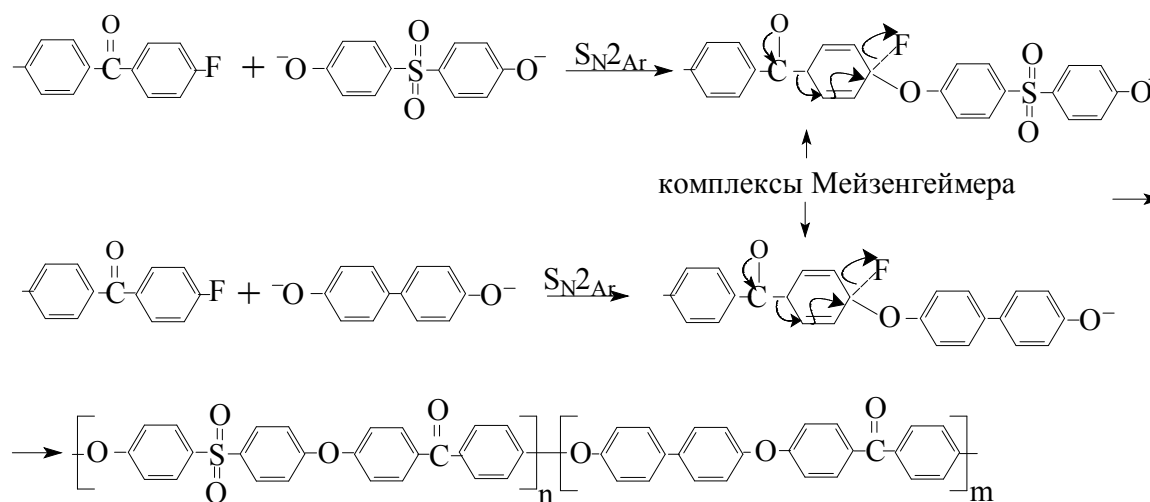
Зависимость некоторых свойств ароматических сополиэфирсульфонкетонов (4) от соотношения реагентов и порядка их введения в реакцию

	Мольное соотношение ДФБФ:ДОДФС:ДОДФ					
	1,0:0,1:0,9	1,0:0,3:0,7	1,0:0,5:0,5	1,0:0,7:0,3	1,0:0,9:0,1	*СС
$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	0,90	0,81	0,73	0,66	0,54	0,51
σ_r , МПа	97,3	86,4	84,7	84,9	83,8	84,4
A с надрезом, кДж/м ²	33	24	22	19	18	22

*СС – сравнительный синтез проведен одновременной загрузкой всех мономеров при мольных соотношениях ДФБФ:ДОДФС:ДОДФ = 1,0:0,1:0,9

Вероятно, такое различие в динамике свойств сополиэфирсульфонкетонов связано с различием скоростей реагирования мономеров на первых стадиях реакций при поэтапной загрузке реагентов. Для АСПЭСК (3) первая стадия – это реакция между 4,4'-диоксидифенилом и 4,4'-дихлордифенилсульфоном, где концевыми группами оказываются феноляты. В случае АСПЭСК (4), на первой стадии реагируют 4,4'-диоксидифенилсульфон и 4,4'-дифторбензофенон, где концевые группы – атомы фтора. Различие в реакционной способности этих групп в дальнейших реакциях сополиконденсации, видимо, приводит к формированию макромолекул разной молекулярной массы, а величина молекулярной массы должна определять и значения физико-механических характеристик сополимера.

Исходя из современных представлений об механизмах образования ароматических полисульфонов и ароматических полиэфиркетонов [7, 8] можно предположить, что реакции синтеза ароматических сополиэфирсульфонкетонов сопровождаются образованием комплексов Мейзенгеймера следующего строения:



Мостиковая сульфоновая группа ДОФС ввиду того, что она электроноакцепторная, понижает активность дифенола в реакциях нуклеофильного замещения.

В табл. 4 приведены, некоторые физико-химические свойства вступающих в реакции замещения приводимых нуклеофилов, такие, как относительные показатели кислотности (ΔpK_2) и суммарные сигма-константы Гаммета ($\sum \sigma(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{M})$), определяющие их активность в реакциях нуклеофильного замещения [7].

Таблица 4

Физико-химические свойства дифенолов

Дифенол	ΔpK_2	$\sum \sigma(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{M})$
ДОДФС	2,74	0,66
ДОДФ	5,14	-0,16

Из данных табл. 4 следует, что с повышением основности нуклеофила и уменьшением суммарной σ -константы Гаммета $\sum\sigma(\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{M})$ будет возрастать его активность в реакциях нуклеофильного замещения. В связи с изложенным ароматические полиэфирсульфонкетоны и полисульфоны основе ДОДФ имеют более высокую молекулярную массу, чем полимеры на основе ДОФС.

Синтезированные в работе ароматические сополиэфирсульфонкетоны обладают определенной кристалличностью, что подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 7). Это свойство вкупе с приведенными температурными и физико-механическими показателями определяет их перспективность для получения изделий специального назначения с ценным комплексом заданных свойств, перерабатываемых методами 3D-технологий.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Полимеры и композиты» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Библиография

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://polimerinfo.com/kompozitnye-materialy/polie-firefirketon.html>.
2. Мусаев Ю.И., Хараев А.М., Мусаева Э.Б., Тхазеплова Ж.С. Синтез и некоторые свойства новых гидроксилсодержащих ароматических мономеров и простых полиэфиров на их основе // Исследовано в России. 2006. Т. 207. С. 1962–1981.
3. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А. Закономерности реакции 4,4'-дифторбензофенона с калиевым дифенолятом 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана // Изв. АН. 1996. Т. 10. С. 2526–2530.
4. Bееv A.A., Khashirova S.Y., Bееva D.A., Shokumova M.U., Aloev V.Z. Some features of copoly(arylene ether ether ketone) synt hesis by nucleophilic substitution reaction // Key Engineering Materials. 2019. Т. 816. Р. 9–13.
5. Bееv A.A., Bееva D.A., Shokumova M.U., Khashirova S.Yu. On the synthesis of copolyarylene ether ketones by nucleophilic substitution reaction // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. Р. 532–537.
6. Пат. РФ № 2688142. Ароматические сополиэфирсульфонкетоны и способ их получения / Беев А.А., Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Микитаев А.К. Оpubл. 20.05.2019. Бюлл. № 14.
7. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дисс. ... д-ра хим. наук. Нальчик, 2004. 343 с.
8. Шапошникова В.В. Синтез полиарилэнэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств: дисс. ... д-ра хим. наук. М., 2013. 377 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНИЕВОЙ СОЛИ ЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Бесланеева А.Н. *, Шаов А.Х., Татрокова А.А.

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

*asya_beslaneeva@mail.ru

Рассмотрены возможности улучшения физико-механических характеристик полиолефинов, в частности термостабильности ПЭВП, магниевыми солями циклогексилфосфоновой кислоты.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, фосфорорганические соединения, термостабильность, стабилизация.

STUDY OF THE INFLUENCE OF MAGNESIUM SALT OF CYCLOHEX-SILPHOSPHONIC ACID ON THERMOSTABILITY OF PO-LYOLEFINS

Beslaneeva A.N., Shaov A.Kh., Tatrokova A.A.

Kabardino-Balkarian State University

Possible improvements in the physical and mechanical characteristics of polyolefins, in particular, thermal stability of HDPE, with cyclohexyl phosphonic acid salts are considered.

Keywords: polyethylene high density, organophosphorus compounds, thermal stability, stabilization.

Фосфорорганические соединения все чаще используют в качестве стабилизаторов и модификаторов полимеров. Они придают полимерам множество ценных свойств. Поэтому разработка новых композиционных материалов на основе полиэтилена высокой плотности, стабилизированных циклогексилфосфоновой кислотой и ее солями, является очень актуальной задачей. В этом аспекте важно отметить, что композиции на основе полиолефинов и органических производных пятивалентного фосфора обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками [1].

В настоящей работе для придания необходимых физико-химических свойств в качестве добавок к полимерным материалам использована магниевая соль циклогексилфосфоновой кислоты высокой плотности, а также сама кислота. Содержание каждого фосфорорганического соединения в полимере составляло 8 концентраций, а именно 0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 и 5,0 массовых процентов. Перед загрузкой в экструдер порошкообразные исходные компоненты были высушены и тщательно перемешаны.

Композиции готовились с использованием одношнекового экструдера без зоны дегазации [2].

Исследование термических характеристик этих композиций проводили по показателю текучести расплава. Для дополнительного анализа воспользовались отношениями значений показателя текучести расплава образцов после термостарения при различных временах экспозиции, который известен в литературе [3, 4] как коэффициент термостабильности, например, $K_{40/5} = \text{ПТР}_{40} / \text{ПТР}_5$, где 40 и 5 – время термостарения в минутах. Полимер считают термостабильным, если в течение времени (обычно 30 мин) показатель текучести расплава изменяется не более чем на 15–20 %, т.е. отношение $\text{ПТР}_{30} / \text{ПТР}_5$ лежит в интервале $0,85-0,8 \leq K \leq 1,15-1,2$.

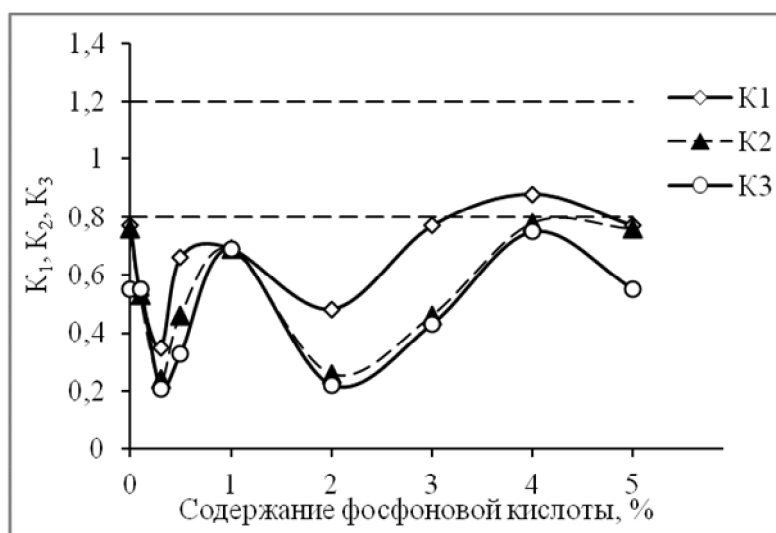
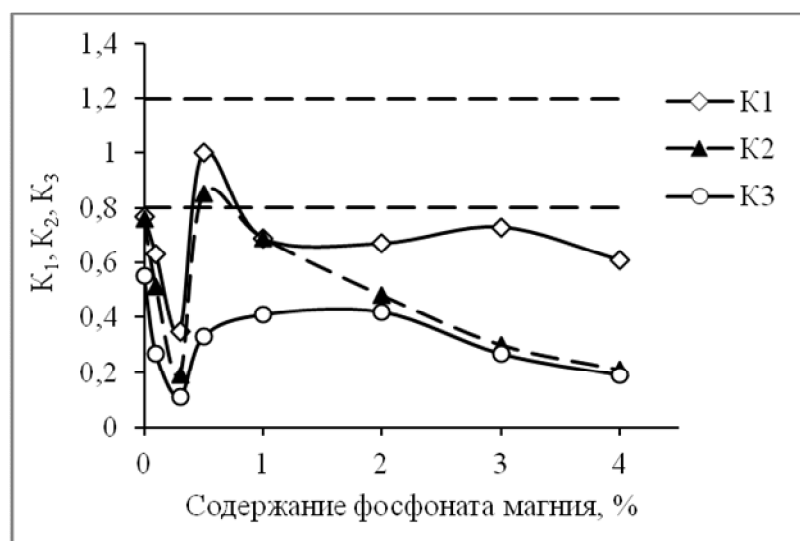
Время термостарения образцов в нашем исследовании 20, 40, 60, 80, 100 и 120 минут, поэтому для расчета коэффициента термостабильности мы использовали время экспозиции 40 минут. Также для сравнения мы приводим и другие отношения для показателя текучести образцов при других временах экспозиции: $\text{ПТР}_{80} / \text{ПТР}_5 = K_{80/5} = K_2$; $\text{ПТР}_{120} / \text{ПТР}_5 = K_{120/5} = K_3$, а «основной» коэффициент обозначили следующим образом: $\text{ПТР}_{40} / \text{ПТР}_5 = K_{40/5} = K_1$.

Полученные результаты приведены в таблице и на рис. 1, 2.

Таблица

Коэффициенты термостабильности ПЭВП и его композиций, содержащих фосфорорганические соединения

№ п/п	Состав композиций	K_1	K_2	K_3
1	ПЭВП	0,77	0,76	0,55
2	ПЭВП + 0,1 % фосфоновой кислоты	0,53	0,53	0,50
3	ПЭВП + 0,3 % фосфоновой кислоты	0,35	0,24	0,21
4	ПЭВП + 0,5 % фосфоновой кислоты	0,66	0,46	0,33
5	ПЭВП + 1,0 % фосфоновой кислоты	0,69	0,69	0,69
6	ПЭВП + 2,0 % фосфоновой кислоты	0,48	0,26	0,22
7	ПЭВП + 3,0 % фосфоновой кислоты	0,77	0,46	0,43
8	ПЭВП + 4,0 % фосфоновой кислоты	0,88	0,78	0,75
9	ПЭВП + 5,0 % фосфоновой кислоты	0,77	0,76	0,55
10	ПЭВП + 0,1 % фосфоната магния	0,63	0,51	0,27
11	ПЭВП + 0,3 % фосфоната магния	0,35	0,19	0,11
12	ПЭВП + 0,5 % фосфоната магния	1,00	0,85	0,33
13	ПЭВП + 1,0 % фосфоната магния	0,69	0,69	0,41
14	ПЭВП + 2,0 % фосфоната магния	0,67	0,48	0,42
15	ПЭВП + 3,0 % фосфоната магния	0,73	0,30	0,27
16	ПЭВП + 4,0 % фосфоната магния	0,61	0,21	0,19

Рис. 1. Зависимости K_1 , K_2 , K_3 от содержания в ПЭВП фосфоновой кислотыРис. 2. Зависимости K_1 , K_2 , K_3 от содержания в ПЭВП фосфоната магния

Как видно из *таблицы и рис. 1, 2*, термостабильные композиции можно получить при добавлении к ПЭВП больших концентраций циклогексилфосфоновой кислоты, а в случае с магниевой солью циклогексилфосфоновой кислоты еще лучший эффект достигается при малых концентрациях. Для сравнения с нашими результатами приведем литературные данные по определению коэффициента термостабильности для широко известного импортного термостабилизатора для полиолефинов (Ирганокса-1010), которые были рассчитаны [5] для двух времен экспозиций: $K_1 = (ПТР_{30}/ПТР_5) = 1,13$ и $K_2 = (ПТР_{60}/ПТР_5) = 1,08$.

Кроме того, технологический прием определения термостабильности полимеров по отношениям ПТР при разных временах термостарения не совсем корректен, если далее оценивать эффективность различных добавок по показателю изменения (повышения) молекулярной массы полиэтилена по причине сшивки за счет кратных связей, всегда образуемых при переработке полимера в расплаве.

Полученные результаты изучения реологических свойств полиэтилена и композиций на его основе с содержанием органического производного пятивалентного фосфора позволяют предполагать, что в зависимости от поставленной конкретной задачи среди полученных композиций можно подобрать стабилизированные составы, удовлетворяющие тем или иным практическим требованиям.

Библиография

1. Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Кармоков А.М., Шетов Р.А., Маршенкулов М.А. Исследование физико-механических свойств фосфорилированного полиэтилена высокой плотности // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2013. Т. 3, № 5. С. 41–46.
2. Бесланеева А.Н. Стабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислотой и ее солями: дис. ... канд. техн. наук. Нальчик. 2016. 125 с.
3. Паштова Л.Р. Фотостабилизация полибутилентерефталатов УФ-ад-сорберами различного механизма действия: дис. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2004. 120 с.
4. Микитаев М.А. Полибутилентерефталат, композитные и нанокompозитные материалы на его основе: автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. Нальчик, 2016. 45 с.
5. Фашмухова К.Х. Моделирование процесса утилизации полиэтилена с применением солей железа циклогексилфосфоновой кислоты. Выпускная квалификационная работа. Нальчик: КБГУ, 2016. 81 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ НА ВОЛЬФРАМОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ $T = 973$ К

Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А.* , Хасанов В.В.,
Кяров А.А., Кишева Ф.А., Бероева Л.М.

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

*karashaeva@mail.ru

Проведено исследование механизма электровосстановления ионов церия на фоне эквимольного расплава $KCl-NaCl$ при $T=973$ К. Процесс электровосстановления хлоридных комплексов церия на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве $KCl-NaCl$ при стационарных и нестационарных режимах поляризации до $V \leq 0,1$ В/с лимитируется стадией диффузионной доставки, а при более высоких скоростях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда. Рассчитаны кинетические параметры процесса электровосстановления ионов церия на вольфрамовом электроде.

Ключевые слова: трихлорид церия, галогенидный расплав, редкоземельные металлы, коэффициент диффузии, вольтамперометрия.

THE INVESTIGATION OF ELECTROREDUCTION CE-IONS ON TUNGSTEN ELECTRODE IN HALIDE MELTS AT 973 K

Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A.,
Khasanov V.V., Kyarov A.A., Kisheva F.A., Beroeva L.M.

Kabardino-Balkarian State University

The mechanism of electroreduction of cerium ions in the equimolar $KCl-NaCl$ melt at $T=973$ K has been studied. The electroreduction process of cerium chloride complexes on the tungsten electrode in the equimolar $KCl-NaCl$ melt under stationary and non-stationary polarization modes up to $V 0,1$ V/s is limited by the diffusion delivery stage and at higher polarization rates the delay of the charge transfer stage is observed. The kinetic parameters of the electroreduction process of cerium ions on the tungsten electrode were calculated.

Keywords: cerium trichloride, halide melt, rare-earth metals, diffusion coefficient, voltamperometry.

Введение. Редкоземельные металлы (РЗМ) играют ключевую роль в производстве материалов для высокотехнологичных сфер потребления, таких как электронная и электрооптическая отрасли, информационные технологии, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение. Церий и лантан применяются в катализаторах, содержащих цеолиты и используемых в процессе переработки нефти в нефтепродукты.

Возможность применения расплавленных солей для получения РЗМ и их сплавов подтверждена многими исследователями. Для совершенствования технологии получения РЗМ и их сплавов с другими металлами необходимы сведения о физико-химических свойствах, перспективных с точки зрения практического использования расплавленных солевых сред, и о взаимодействии компонентов расплавов между собой и с редкоземельными элементами, контактирующими с ними [1].

Группой авторов из Китая [2] было определено, что процесс электровосстановления ионов $Ce(III)$ в расплаве $LiCl-KCl$ протекает согласно уравнению $Ce^{3+} + 3e^- = Ce$, и коэффициент диффузии при 873 К равен $2,08 \times 10^{-5}$ см²/с. В работе испанских ученых Кастрилехо и др. [3] описываются химические и электрохимические свойства растворов хлоридов церия в эвтектическом расплаве $LiCl-KCl$ и эквимольной смеси $CaCl_2-NaCl$. Эксперименты проводились при 450–550 °С с использованием различных рабочих электродов. Электрохимическое поведение $Ce(III)$ было изучено на W и Mo-элект-

родах методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии. Были определены кинетические параметры k^0 и α электрохимической квазиобратимой системы Ce(III)/Ce(0) .

Электрохимическое поведение ионов церия(III) в расплаве NaCl-2CsCl при 873 К было исследовано в работе [4] различными методами. Было установлено, что катодный процесс электровосстановления ионов церия(III) в расплаве состоит из двух стадий ($\text{Ce}^{3+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{2+}$ и $\text{Ce}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ce}$), и коэффициент диффузии Ce(III) при 873 К составляет $8,05 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

В работе [5] исследован процесс электровосстановления ионов церия Ce(III) на молибденовом электроде в эвтектическом расплаве LiCl-KCl различными электрохимическими методами в интервале температур 673–783 К. Результаты свидетельствуют о том, что процесс электровосстановления $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^0$ протекает в одну стадию и контролируется диффузией церия (III). Предложена эмпирическая зависимость коэффициента диффузии от температуры в виде $\ln D_{\text{Ce(III)}} = -2,129 - 5704/T$. Методом хронопотенциометрии был найден формальный потенциал $E^0 \text{ Ce(III)/Ce(0)}$ относительно Ag/AgCl электрода сравнения при различных температурах: $-2,10 \text{ В}$ (673 К) и $-2,07 \text{ В}$ (733 К).

В работах [6, 7] приводятся результаты исследования механизма электровосстановления ионов церия на серебряном электроде в различных расплавах. Показано, что электровыделение металлического церия из галогенидных расплавов на серебряном электроде является первичным электрохимическим процессом и происходит при потенциалах, более положительных, чем при разложении фоновое электролита. Значение коэффициента диффузии ионов CeCl_6^{3-} , по данным [7], составляет $0,62 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$.

Электрохимическое поведение ионов Ce(III) также было исследовано во фторидных системах [8].

В настоящей работе методом вольтамперометрии исследован механизм электровосстановления ионов церия на вольфрамовом электроде в расплавленной эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия при $T=973 \text{ К}$.

Методика эксперимента. Исследование электрохимического поведения ионов церия проводилось вольтамперометрическим методом при стационарных и нестационарных режимах поляризации в трехэлектродной ячейке. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоглуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Вольтамперные кривые регистрировали на электроде из вольфрама (чистота $>99,95 \%$) диаметром 1 мм относительно квазиэлектрода сравнения (стержень СУ-2000 диаметром 2 мм).

Вольфрам был выбран как материал для рабочего электрода, поскольку церий не растворим в нем. Электроды с постоянной площадью обладают тем преимуществом, что остаточный ток при их использовании на порядок ниже, чем, например, на ртутном капаящем электроде (полярография). Недостатком электродов с постоянной площадью является то, что их поверхность может загрязняться продуктами электродной реакции, образующими на поверхности электрода нерастворимый слой, поэтому поверхность электрода обновляли перед каждым экспериментом полировкой [9].

Использование квазиэлектрода сравнения позволяло предотвратить контакт оксидов, входящих в диафрагму классического электрода сравнения, с хлоридно-фторидным расплавом [10, 11]. Однако квазиэлектрод сравнения не обладает определенной термодинамической функцией. Потенциал квазиэлектрода сравнения из стеклоглуглерода определяется редокс-потенциалом расплавленной системы, поэтому его значение зависит от состава расплава и температуры [12].

Вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT-30, сопряженного с компьютером. Было оценено значение омического падения IR в электролите при нестационарных режимах поляризации. Удельная электропроводность расплава хлоридов калия, натрия и цезия равна $0,5 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. При максимальном расстоянии 0,5 см между электродом сравнения и рабочим электродом и токе 10 мА при скорости сканирования потенциала 10 В/с омическое падение составляет не более 10–15 мВ. Кроме того, электрохимический комплекс Autolab PGST 30 позволяет провести съемку вольт-амперных кривых с учетом IR -компенсации.

Методика приготовления солей заключалась в следующем. Хлориды натрия и калия квалификации «ч.д.а.» подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, смешивали в необходимом соотношении (эквимольная смесь) и помещали в алундовый стакан. Ячейку со стаканом вакуумировали до остаточного давления 0,7 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 473, 673, 873 К. После этого ее заполняли инертным газом (аргоном) и расплавляли электролит.

Ион церия вводился в расплав в виде безводного трихлорида церия (99,9 %, ультрасухой, ООО «Ланхит»). Во избежание образования оксихлоридов эксперименты проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона в герметичной ячейке.

Результаты и обсуждения. В литературе имеются сведения о диаграмме состояния двойной металлической системы церий–вольфрам. Взаимодействие Ce с W исследовалось рядом авторов [13]. Рентгеновских данных, подтверждающих образование соединений, нет. Вблизи Ce наблюдается эвтектика. На основании термодинамических расчетов было сделано заключение о невозможности образования соединений в системе Ce–W.

Для подтверждения термодинамических расчетов индифферентности вольфрамового электрода к электроосаждению церия были изучены электродные процессы восстановления хлоридных комплексов церия в хлоридных расплавах. Поляризационные кривые процесса электровосстановления ионов церия, полученные на вольфрамовом электроде в расплаве KCl–NaCl относительно квазиобратимого стеклогуглеродного электрода сравнения приведены на *рис. 1а*. При добавлении в расплав трихлорида церия $C(\text{CeCl}_3) = 2,0 \times 10^{-4}$ моль/см³ при потенциалах $-(2,0 \div 2,2)$ В на циклических вольт-амперных зависимостях появляется только одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов Ce^{3+} (*рис. 1а*, кривые 2–5). На *рис. 1б* приводятся вольтамперные кривые, полученные при скоростях поляризации от 0,01 В/с до 0,1 В/с. Увеличение скорости поляризации приводит к смещению волны в область более отрицательных значений, а также к росту волны.

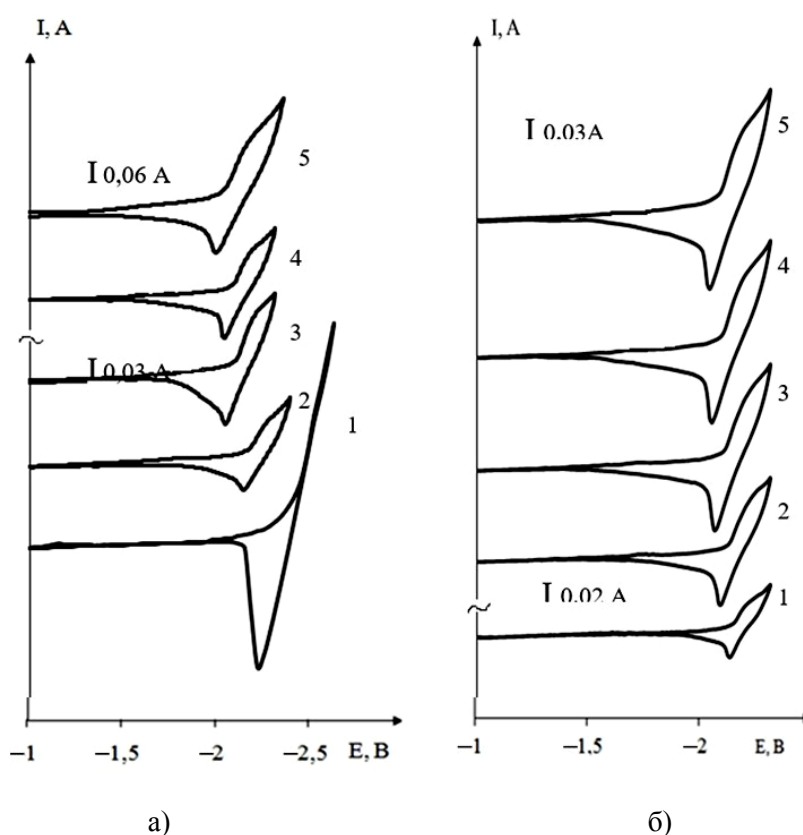


Рис. 1. Вольт-амперные зависимости расплава NaCl–KCl на вольфрамовом электроде: а) при последовательном добавлении трихлорида церия, $C(\text{CeCl}_3) \times 10^{-4}$ моль/см³: 1 – фоновый электролит; 2 – 2,33; 3 – 3,34; 4 – 4,30; 5 – 4,93. $V = 0,1$ В/с; б) при различных скоростях поляризации V , В/с: 1 – 0,01; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,1. $T = 973$ К. $C(\text{CeCl}_3) = 3,34 \times 10^{-4}$ моль/см³. $S = 0,21$ см²

Для выяснения механизма электровосстановления ионов церия в хлоридном расплаве нами были проанализированы вольт-амперные зависимости, полученные на вольфрамовом электроде по общеизвестным диагностическим критериям [14]. Для этого был проведен расчет тока, потенциалов пика и полупика, полуширины пика при различных концентрациях CeCl_3 и скоростях поляризации. Эти данные представлены в *таблице*.

С увеличением концентрации CeCl_3 наблюдается прямо пропорциональный рост тока восстановления ионов церия (*рис. 2*), что может свидетельствовать о диффузионном контроле процесса электровосстановления ионов церия при данных режимах поляризации.

Таблица

Электрохимические параметры электровосстановления CeCl_3 в расплаве NaCl-KCl (1:1) на W электроде при $T = 973 \text{ K}$

$V, \text{B/c}$	$V^{1/2}$ $(\text{B/c})^{1/2}$	$i_p,$ A/cm^2	$\frac{i_p V^{1/2}}{A c^{1/2}}$ $\frac{\text{A cm}^{1/2}}{\text{B}^{1/2} \text{ cm}^2}$	$-E, \text{B}$	$-E_{p/2},$ B	$\Delta E,$ B	n $(\Delta E = -\frac{2.2RT}{nF})$
$C_1 (\text{CeCl}_3)=2,3 \times 10^{-4} \text{ моль/см}^3$							
0,03	0,1732	0,379	2,191	2,237	2,178	0,059	3,1
0,05	0,2236	0,480	2,148	2,239	2,178	0,061	3,0
0,07	0,2646	0,552	2,087	2,242	2,179	0,063	2,9
0,1	0,3162	0,581	1,838	2,279	2,214	0,065	2,8
0,2	0,4472	0,754	1,686	2,280	2,213	0,067	2,7
0,5	0,707	1,0567	1,494	2,285	2,212	0,073	2,5
$C_2 (\text{CeCl}_3)=3,3 \times 10^{-4} \text{ моль/см}^3$							
0,03	0,1732	0,418	2,412	2,209	2,147	0,062	2,9
0,05	0,2236	0,533	2,384	2,219	2,161	0,065	2,8
0,07	0,2646	0,543	2,051	2,229	2,160	0,069	2,7
0,1	0,3162	0,596	1,883	2,245	2,182	0,073	2,5
0,2	0,4472	0,821	1,837	2,268	2,186	0,082	2,2
0,5	0,707	1,085	1,535	2,293	2,211	0,085	2,1
$C_3 (\text{CeCl}_3)=4,3 \times 10^{-4} \text{ моль/см}^3$							
0,03	0,1732	0,519	2,995	2,272	2,213	0,059	3,1
0,05	0,2236	0,668	2,986	2,360	2,294	0,066	2,8
0,07	0,2646	0,716	2,704	2,363	2,288	0,075	2,5
0,1	0,3162	0,831	2,628	2,365	2,278	0,087	2,1
0,2	0,4472	1,134	2,535	2,430	2,339	0,091	2,0
0,5	0,707	1,431	2,024	2,454	2,345	0,109	1,7

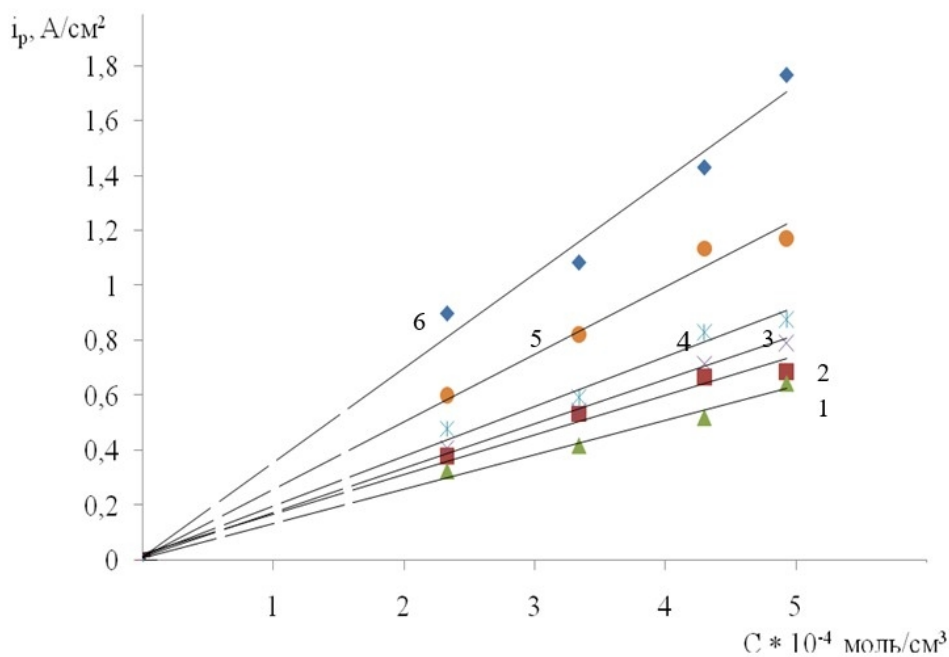


Рис. 2. Зависимость плотности тока электровосстановления от концентрации CeCl_3 в расплаве KCl-NaCl при различных скоростях поляризации $V, \text{B/c}$:
1 – 0,02; 2 – 0,03; 3 – 0,05; 4 – 0,07; 5 – 0,1; 6 – 0,2. $T=973\text{K}$

Значения соотношения $\frac{i_d}{nFC} = (1,2 \div 1,5) \times 10^{-3} \frac{\text{см}}{\text{с}}$ для стационарных условий поляризации, характеризующего способ доставки электрохимически активных частиц к поверхности электрода, соизмеримы с величиной диффузионной константы χ . Эти данные и приведенная выше прямо пропорциональная зависимость тока электровосстановления ионов церия от концентрации трихлорида церия свидетельствуют о том, что процесс контролируется диффузией.

Представленная на рис. 3 зависимость соотношения $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ свидетельствует о том, что значения $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ остаются постоянными до скоростей поляризации 0,1 В/с. При скоростях поляризации более 0,1 В/с соотношение $i_p/V^{1/2}$ уменьшается. При дальнейшем увеличении скорости развертки соотношение $i_p/V^{1/2}$ стремится к постоянному значению, но его значение меньше таковых при скоростях поляризации меньше 0,1 В/с. Такой ход зависимости $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ указывает на переход к необратимому характеру стадии переноса заряда, т.е. смена лимитирующей стадии (от 0,1 до 0,5 В/с) приводит к искривлению критериальной зависимости Рендлса – Шевчика. Область искривления на зависимости $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ соответствует квазиобратимому характеру процесса.

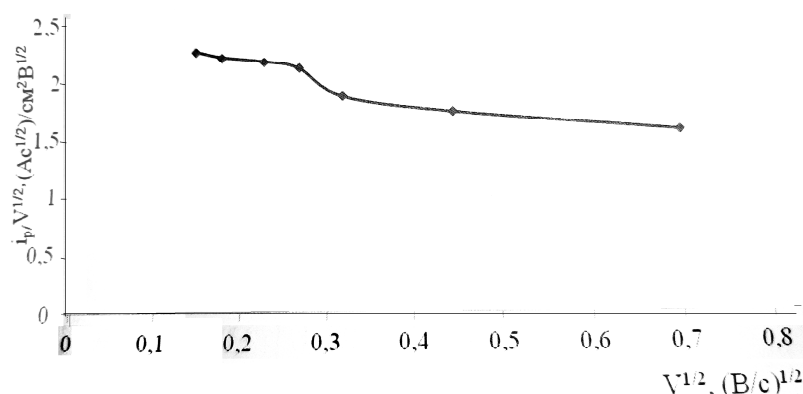


Рис. 3. Зависимость $i_p/V^{1/2}$ от $V^{1/2}$ для процесса электровосстановления CeCl_3 в хлоридном расплаве KCl-NaCl ; $C(\text{CeCl}_3) = 2,3 \times 10^{-4}$ моль/см³; $T=973\text{K}$

Анализ полуширин пиков нестационарных вольтамперограмм при скоростях поляризации $0,03 \div 0,1 \text{ В/с}$ по уравнению:

$$E_p^c - E_{p/2}^c = \frac{2.2RT}{nF}$$

дает число электронов $n = (3,0 \pm 0,1)$. Анализ стационарных вольт-амперных кривых по уравнению Гейровского – Ильковича (рис. 4):

$$\varphi = \varphi_{1/2} + 2,3 \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_p - i} \text{ также дает число электронов, равное 3.}$$

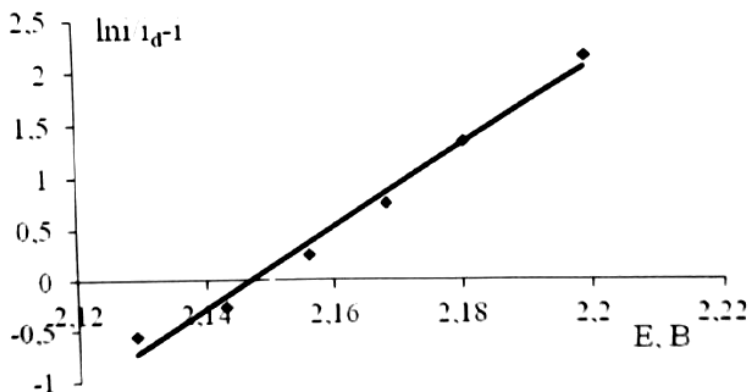
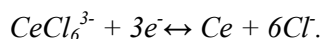


Рис. 4. Логарифмический анализ вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CeCl_3 на вольфрамовом электроде при скорости поляризации $V = 0,03 \text{ В/с}$ по уравнению Гейровского – Ильковича; $C(\text{CeCl}_3) = 3,3 \times 10^{-4}$ моль/см³

Таким образом, процесс электровосстановления хлоридных комплексов церия на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве KCl–NaCl при стационарных и нестационарных режимах поляризации до $V \leq 0,1$ В/с лимитируется стадией диффузионной доставки, а при более высоких скоростях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда.

На основании данных о строении хлоридных комплексов церия в хлоридных расплавах [15], по которым церий существует в расплаве в виде комплекса $CeCl_6^{3-}$, процесс электровосстановления можно представить так:



Нами рассчитано значение коэффициента диффузии ионов церия $CeCl_6^{3-}$ при температуре 973 К в хлоридном расплаве. Для расчета коэффициента диффузии использовалось уравнение Ренделса – Шевчика для случая электродного процесса, контролируемого скоростью массопереноса:

$$I_p = 0,4463F^{3/2} n^{3/2} C A D^{1/2} R^{-1/2} T^{-1/2} V^{1/2},$$

где I_p – ток катодного пика; C – концентрация исследуемого иона (моль/см³); A – площадь погруженной части катода (см²); D – коэффициент диффузии (см²/с); V – скорость поляризации (В/с); F – число Фарадея (96500 Кл); R – газовая постоянная (8,314 Дж/град×моль).

Расчет производили из значений соотношения $i_p/V^{1/2}$ (рис. 3) при скоростях поляризации $0,02 \div 0,1$ В/с, когда электродный процесс контролируется только диффузионной стадией. Значение коэффициента диффузии ионов церия $CeCl_6^{3-}$ равно $(1,3 \pm 0,5) \times 10^{-5}$ см²/с.

Расчет гетерогенной константы скорости k_h^0 производили по уравнению [14] из зависимости $E_p - f(\lg V)$ при скоростях поляризации выше 0,1 В/с, когда скорость переноса заряда лимитирует электродный процесс (рис. 5). Значения гетерогенной константы скорости k_h^0 при потенциале электрода сравнения составляют порядка $0,6 \times 10^{-20}$ см/с. Пересчет k_h^0 при потенциале восстановления ионов церия (–2,1) В дает значение гетерогенной константы скорости k_h равное $3,2 \times 10^{-13}$ см/с.

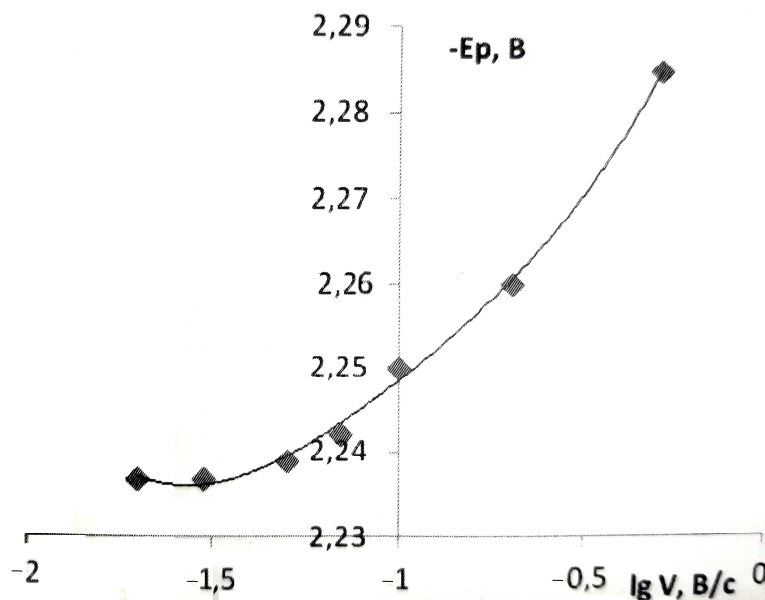
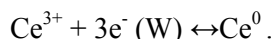


Рис. 5. Зависимость E_p от $\lg V$ для процесса электровосстановления трихлорида церия в расплаве NaCl–KCl. $T = 973$ К; $C(CeCl_3) = 2,3 \times 10^{-4}$ моль/см³

Таким образом, показано, что электровыделение металлического церия из галогенидных расплавов на вольфрамовом электроде является первичным электрохимическим процессом, и процесс электровосстановления ионов церия можно представить следующей схемой:



Выводы

1. Анализ вольт-амперных зависимостей процесса электровосстановления ионов церия на W электроде подтверждает предположение отсутствия процессов сплавообразования и индифферентности вольфрамового электрода к электроосаждению церия.
2. Установлено, что при стационарных и нестационарных условиях поляризации до скоростей $V=0,1$ В/с процесс электровосстановления хлоридных комплексов церия лимитируется стадией диффузионной доставки, а при более высоких скоростях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда.
3. Рассчитаны значения коэффициента диффузии ионов церия CeCl_6^{3-} и гетерогенной константы скорости k_{fh}^0 , k_{h}^0 при температуре 973 К в хлоридном расплаве.

Библиография

1. Ковалевский А.В. Физико-химические процессы в хлоридных расплавах, содержащих редкоземельные элементы // IX Всесоюзная конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов: тезисы докладов. Свердловск. 1987. Т. 1. С. 77–78.
2. Du S.L., Du F.Y., Li B.S., Lu L.Q., Tang D.X. Electrochemical behavior of CeCl_3 and SmCl_3 in fused chlorides // J. Chin. Soc. Rare Earths. 1986. V. 12 (4). P. 11–15.
3. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas D., Martinez A. M., Barrado E. Chemical and electrochemical behavior of cerium (III) in molten LiCl-KCl and $\text{CaCl}_2\text{-NaCl}$ // Progress in Molten Salt Chemistry. Elsevier. V. 1. 2000. P. 143–148.
4. Qi X., Zhu H.M. Reduction behavior of cerium (III) ions in NaCl-2CsCl melt // Rare Metals. 2005. V. 24 (1). P. 8–14.
5. Wang Changshui, Liu Yi et al. // Electrochemical behavior of cerium ion in molten LiCl-KCl // Journal of rare earths. 2013. V. 31 (4). P. 405–409.
6. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Карашаева Р.А. Исследование электровосстановления ионов церия на серебряном электроде в галогенидных расплавах при 973 К // Электрохимия. 2006. Т. 42, № 8. С. 924–930.
7. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Абазова А.Х. Электровосстановление ионов церия (III) на серебряном электроде в хлоридном расплаве при 823 К // Электрохимия. 2013. Т. 49, № 4. С. 411–415.
8. Lin R.S., Ye G.A., He H., Tang H.B., Ouyang Y. G. Electrochemical behavior of Ce (III) in LiF-BaF_2 melts // Rare Earths. 2012. V. 30 (2). P. 151–154.
9. Грилихес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование. Л.: Машиностроение, 1987. 232 с.
10. Kuznetsov S.A., Hayashi H., Minato K., Gaune-Escard M. Determination of uranium and rare-earth metals separation coefficients in LiCl-KCl melt by electrochemical transient techniques // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. 203–208.
11. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Kinetics of electrode processes and thermodynamic properties of europium chlorides dissolved in alkali chloride melts // J. Electroanal. Chem. 2006. V. 595 (1). P. 11–22.
12. Kuznetsov S.A. Electrochemical Techniques. Some Aspects of Electrochemical Behaviour of Refractory Metal Complexes // Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Norwell. MA. 2002. V. 52. 283 p.
13. Pandian S., Nagender Naidu S.V., Rama Rao P. Binary Alloy Phase Diagrams // J. Alloy Phase Diagrams. 1988. V. 4, N 2. P. 73–116.
14. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974. 552 с.
15. Papatheodorou G.N. et al. Vibrational modes and structure of rare earth fluorides and bromides in binary melts: $\text{LnX}_3 - \text{KX}$ ($X = \text{F}, \text{Br}$; $\text{Ln} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) // Electrochemical Society Proceedings. 1986. V. 96. P. 2601–2604.

СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРСУЛЬФОНОВ

Ржевская Е.В.^{*}, Слонов А.Л., Курданова Ж.И., Баразбиева С.М., Хаширов А.А., Маламатов А.Х.

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

^{*}elena.r-1382@mail.ru

В статье представлен обзор литературы, посвященной стеклонеполненным полиариленсульфонам. Приведены основные свойства полиариленэфирсульфонов и их применение. Показаны промышленные марки стеклонеполненных композитов и их свойства. Рассмотрена проблема низкого межфазного взаимодействия между полимером и стекловолокном и пути его увеличения. Также приведены результаты разработки стеклонеполненных композитов на основе полифениленсульфона для использования в аддитивных технологиях, в частности 3D-печати методом FDM.

Ключевые слова: полиариленэфирсульфон, композитный материал, стеклянное волокно, 3D-печать, высокотемпературный полимер.

GLASS-FILLED COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYARYLENE ETHER SULFONES

Rzhevskaya E.V., Slonov A.L., Kurdanova J.I., Barazbieva S.M., Khashirov A.A., Malamатов A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

The article provides a literature overview of glass-filled polyarylene sulfones. The main properties of polyarylene ether sulfones and applications are given. The industrially produced brands of glass-filled composites and their properties are shown. A problem of low interfacial interaction between polymer and fiber-glass and the ways to increase was considered. Also the results of development of glass-filled composites based on polyphenylene sulfone for using in additive technologies, in particular 3D printing by FDM method are shown.

Keywords: polyarylene ether sulfones, composite material, glass-filled, 3D printing, high performance polymers.

Введение. В последние годы высокоэффективные термостойкие термопластичные полимеры, такие как полиариленэфирсульфоны (ПАЭС), были признаны в качестве матриц современных композиционных материалов для авиационно-космической техники, включая военные самолеты и ракеты [1]. Растущий мировой спрос на такие полимеры и композиты на их основе обусловлен активной заменой металлов полимерными материалами в таких отраслях промышленности, как строительство, автомобилестроение, электротехника и электроника, а также динамичным развитием аддитивных технологий [2–5].

Полиариленэфирсульфоны представляют собой гетероцепные полимеры, содержащие повторяющиеся группы $-\text{SO}_2$ в основной цепи. Существует три типа ароматических полиэфирсульфонов, производимых в промышленности под следующими традиционными названиями: полисульфон (ПСФ, продается под торговыми марками Udel, Ultrazon S), полиэфирсульфон (ПЭС, Ultrazon E) и полифениленсульфон (ПФС, Radel) [6].

ПАЭС (PAES) – твердые аморфные прозрачные термопластичные полимеры от светло-желтого до коричневого цвета с молекулярной массой 30000–60000 г/моль. ПАЭС растворяются в некоторых хлорированных углеводородах, диметилформамиде, диметилацетамиде, диметилсульфоксиде, N-метилпирролидоне, диоксане, тетраметилеоксиде, сульфолане. Они устойчивы к радиоактивному излучению к щелочным растворам, слабым растворам минеральных кислот, слабым и насыщенным растворам минеральных солей, алифатических углеводородов, моторных и дизельных топлив, расти-

тельных и нефтяных масел, поверхностно-активных веществ. Частично набухают в карбоновых кислотах, простых и сложных эфирах, кетонах, альдегидах, ароматических углеводородах [7]. ПАЭС негорючий материал. Они также характеризуются низким водопоглощением, высокой размерной стабильностью (низкий коэффициент линейного теплового расширения, отсутствие деформации, низкая ползучесть даже при высокой температуре).

ПАЭС используются в качестве конструкционных материалов для изготовления изделий машиностроения, которые долгое время работают в экстремальных условиях (при температурах от -100 до $+200$ °С, под нагрузкой, в агрессивных средах) без ущерба для физических, механических и электрических характеристик. Основные свойства ПАЭС приведены в *табл. 1* [8].

Таблица 1

Свойства ПАЭС [8]

Свойства	ПСФ	ПЭС	ПФС
Плотность, г/см ³	1,25	1,37	1,29
Температура стеклования, °С	190	230	220
Предел прочности при растяжении, МПа	75	84	82
Модуль упругости при растяжении, МПа	2480	2410	2140
Удлинение при разрыве, %	50-100	40-80	6,5
Ударная вязкость, кДж/м ²	69	85	85
Термостойкость, °С	174	200	204
Коэффициент линейного расширения, °С ⁻¹	$5,6 \times 10^{-5}$	$5,5 \times 10^{-5}$	$4,9 \times 10^{-5}$
Удельное электрическое сопротивление, Ом·см	$5,0 \times 10^{16}$	$5,6 \times 10^{16}$	$7,7 \times 10^{16}$
Кислородный индекс, %	30	38	34

Следует отметить, что температура начала термического разрушения выше 400 °С, то есть на 40–60 °С выше температуры обработки. ПАЭС обрабатывается методом экструзии и литья под давлением, реже – прессованием при 300–380 °С. Однако из-за ускоренных темпов развития аддитивных технологий ПФС в настоящее время используется в качестве полимерного материала для обработки 3D-печатью методом послойного нанесения (FDM) [9].

Области применения ПАЭС очень разнообразны. В частности, они используются в качестве газоразделительных и протонообменных мембран [10-16], покрытий [17–19], микроэлектронных устройств [20, 21], тонких пленок [22, 23] и топливных элементов [24–27]. ПЭС широко используются в качестве матрицы в термопластичных композитах, которые демонстрируют механические и термические свойства, сравнимые со свойствами полиэфирэфиркетонного композита [28, 29]. Однако его более жесткая цепь и более высокая цена ограничивают его использование. Полисульфон является популярным полимерным материалом благодаря его термостойкости, механической прочности и химической инертности. Это один из немногих биосовместимых материалов, который выдерживает все методы стерилизации (пар, этиленоксид, гамма-излучение и т.д.).

Стеклонаполненные композиционные материалы на основе полиариленэфирсульфонов

Стекланные полимерные композиты использовались в различных отраслях промышленности в течение достаточно длительного времени. Стеклопластиковые композиты имеют более высокую ударную вязкость по сравнению с другими армированными волокном композитными материалами, и поэтому они широко используются в промышленности. Основными компаниями по производству стеклонаполненных композитных материалов на основе ПАЭС являются Solvay, Basf, SABIC. Свойства стеклонаполненных композитов приведены в *табл. 2* [30–32].

Таблица 2

Свойства стеклонаполненных композитов на основе ПАЭС [32]

Марка	Фирма	$\sigma_{изг}$, МПа	$E_{изг}$, ГПа	Ударная вязкость, кДж/м ²
Udel ПСФ GF-110 10% CB	Solvay	128	3,79	48
Udel ПСФ GF-120 20 % CB		148	5,52	53
Udel ПСФ GF-130 30 % CB		154	7,58	69
Thermocomp ПСФ GF003 15% CB	SABIC Innovative Plastics	–	4,8	45
Thermocomp ПСФ GF004 20 % CB		153	6,5	10
Thermocomp ПСФ GF006 30% CB		165	8,9	8
Thermocomp ПЭС JF002 10% CB		155	4,08	10
Thermocomp ПЭС JF004 20% CB		175	5,9	5
Thermocomp ПЭС JF006 30% CB		192	8,2	9
Victrex ПЭС 430P 30 % CB	Victrex	137	8,4	8
Ultrason S 2010 G6 ПСФ 30 % CB	Basf	125	8,9	8

Основной проблемой, связанной с созданием стеклонаполненных композитов, является проявление низкой межфазной адгезии между волокном и термопластичной матрицей, что отрицательно влияет на свойства композитов. Для решения этой проблемы используются различные связующие агенты.

Так, авторы [33] с целью повышения адгезии волокна к полимерной матрице предложили способ обработки волокон 3-аминопропилтриэтоксисилановым связующим. Результаты исследования показывают, что использование силановых связующих приводит к повышению прочностных характеристик и снижению ударной вязкости ПЭС.

Несмотря на то, что стеклонаполненные композиты на основе ПЭС имеют много преимуществ, их основным недостатком является увеличение вязкости расплава по сравнению с чистым полимером, что ухудшает их технологичность. Для решения этой проблемы было предложено использовать жидкокристаллические полимеры, которые способствуют снижению вязкости расплава, усиливают стекловолокна, предотвращают их разрушение и повышают физико-механические характеристики [34–36]. Термопластичные матрицы, армированные как жидкокристаллическими полимерами (LCP), так и неорганическими волокнами, называются «гибридными композитами *in situ*».

В [37] представлены данные по изучению свойств тройных композитов на основе полиэфирсульфона, армированного стекловолокном и модифицированного жидкокристаллическим сополиэфиром. Композиты были получены литьем под давлением при различных температурах (295, 305 и 330 °C) и с содержанием LCP до 20 %. На *рис. 1* представлены результаты исследования всех образцов методом СЭМ. Как видно из рисунка, поверхность разрушения смесей была неровной, поскольку когезионные и адгезионные трещины сосуществовали в дополнение к деформированным и недеформированным зонам в матрице.

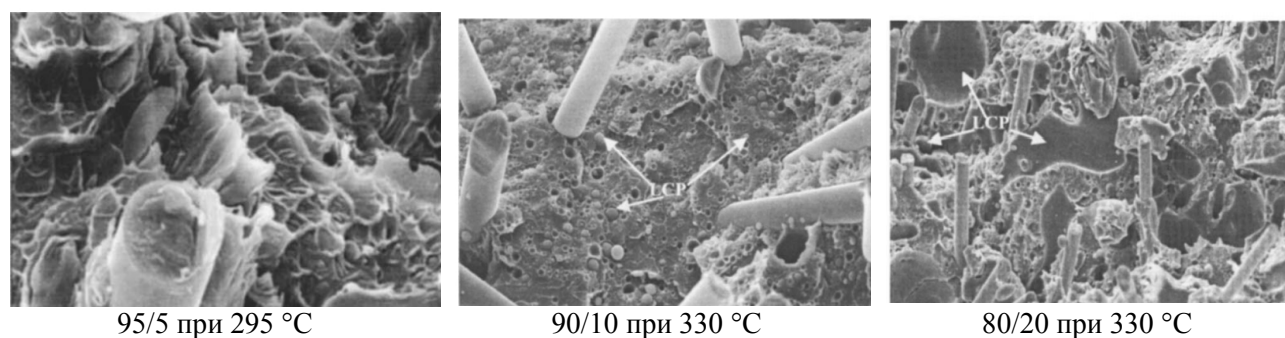


Рис. 1. Микрофотографии композитов СЭМ [37]

Наиболее широко используемыми связующими для производства стекловолокна являются различные эпоксидные полимеры. Такие характеристики, как высокая прочность, низкая усадка при отверждении, низкая вязкость способствуют хорошей совместимости с волокнами. Эпоксидные полимеры широко используют в качестве связующих для высокопрочных армированных пластиков [38].

В работе [39] представлено исследование трехкомпонентных композиционных материалов полисульфон/эпоксидная смола/стекловолокно. Было показано, что наиболее оптимальным препаратом является эпокси-10 % ПСФ/СВ. Более того, разработанный композиционный материал имеет минимальное количество микродефектов (*рис. 2*) и приводит к увеличению механических свойств на 10 %.

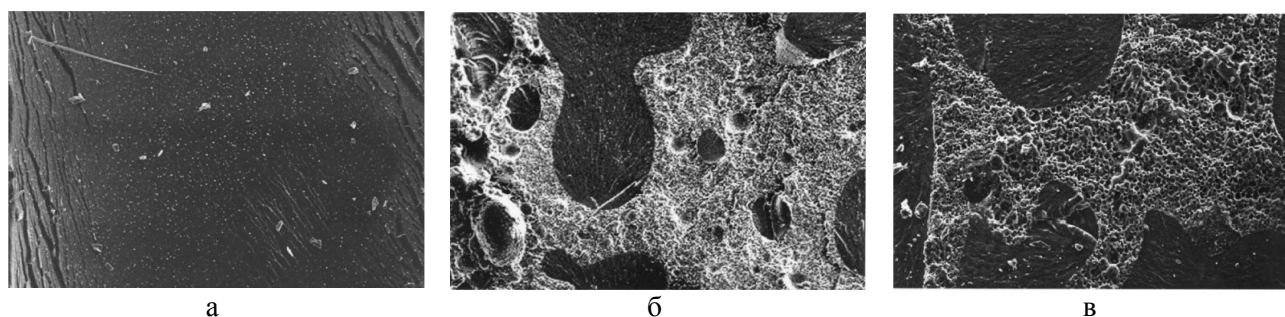


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии эпокси – 5 % ПСФ/СВ (а); эпокси – 10 % ПСФ/СВ (б); эпокси – 15 % ПСФ/СВ (в) [39]

В работе [40] авторы представили результаты исследования по повышению устойчивости ПЭС к растворителям путем добавления наночастиц и результаты изучения возможности использования нанонаполненного ПЭС в качестве матрицы в непрерывных композитах из стекловолокна. Диоксид кремния (Aerosil R380) и графит (TG-741) были использованы в качестве нанонаполнителей для матрицы ПЭС. СЭМ-анализ поверхностей композитов показал хорошую межфазную адгезию; было показано, что после разрушения образца тонкий полимерный слой все еще покрывал стекловолокно (рис. 3а).

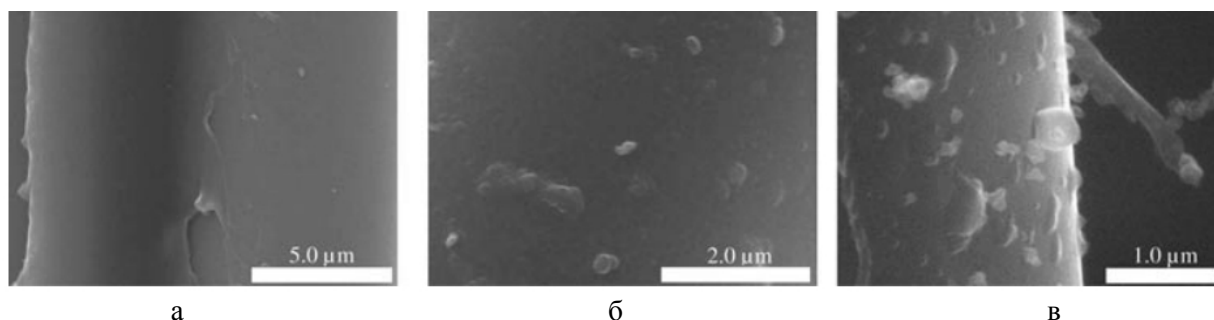


Рис. 3. СЭМ микрофотографии композитов:
ПЭС (а); ПЭС + 1 % R380 (б); ПЭС + 1 % TG-741 (в) [40]

Поверхность волокон в композите также имела слой полимерного покрытия, в который были встроены агломераты частиц диоксида кремния и графитовые пластины (рис. 3б и 3в). Было обнаружено [40], что присутствие частиц диоксида кремния или графита на границах раздела волокно/матрица не приводит к снижению адгезионных свойств на границе раздела, поскольку механические свойства композитов были улучшены (табл. 3). Во всех стеклопластиковых композитах, приготовленных с нанонаполненной матрицей ПЭС (благодаря высокой вязкости матрицы), была достигнута хорошая пропитка, за исключением композитов с матрицами ПЭС + 1% R380 и ПЭС + 2,5% R380.

Таблица 3

Механические свойства композитов из непрерывного стекловолокна [40]

Образец	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Предел прочности при изгибе, МПа
ПЭС	309,2±13,4	15,353±0,760
ПЭС+0,5 % R380	319,4±16,4	17,392±1,313
ПЭС+1,0 % R380	308,9±20,0	17,075±1,197
ПЭС+2,5 % R380	295,9±42,5	17,232±1,696
ПЭС+0,5 % TG-741	316,1±21,5	18,020±1,036
ПЭС+1,0 % TG-741	318,6±19,4	18,423±1,210
ПЭС+2,5 % TG-741	358,5±22,6	17,380±0,652

Использование стеклонанонаполненных композитов в 3D-печати

Аддитивные технологии все чаще внедряются в высокотехнологичные отрасли промышленности: оборонная, аэрокосмическая, медицинская, машиностроительная и электротехническая [41–45]. По данным Wohlers Associates, к 2020 году мировой рынок аддитивных технологий достиг 21 миллиарда долларов, а к 2025 году 52 миллиарда долларов. Благодаря аддитивным технологиям стало возможным получать объекты любой степени сложности и геометрии, одновременно сокращая продолжительность производственного цикла изделия, трудоемкость, расход материала и энергоемкость, повышая экологичность производства [46].

Усилия российских ученых и технологов в основном направлены на разработку аддитивных технологий с использованием металлических порошков. В то же время только 1,4 % металлических порошков от общего объема используемых в мире материалов используется для 3D-печати, а для термопластов – более 40 %. Это требует разработки высокопрочных и высокомодульных полимерных композиционных материалов для 3D-печати, способных заменить металлы [47].

В то же время промышленно выпускаемые композитные нити для 3D-печати получают в основном на основе стандартных пластиков, термические и механические свойства которых не позволяют использовать их для деталей, работающих при повышенных температурах и нагрузках. Тем не менее существует

высокий рыночный спрос на разработку высокопрочных отечественных высоконаполненных композиционных материалов, которые могут быть использованы в аддитивных технологиях.

Большая часть общедоступных публикаций посвящена подготовке композиционных материалов для 3D-печати на основе таких полимеров, как акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС) [48], полилактид (ПЛА) [49] и др., а также описанию способов получения волокнистых нитей для печати на основе стандартных и инженерных пластиков, некоторые из которых также упоминаются как высокотемпературные.

На сегодняшний день три типа нитей для 3D-печати, содержащие стекловолокно, производятся из высокотемпературных термопластов: полиэфирэфиркетон (ThermaX™ ПEEK + СВ 20) и два на основе полиэфиримида (ThermaX™ ПЭИ + СВ 30 и ThermaX™ ПЭИ + СВ 10, изготовленные с использованием ULTEM™ ПЭИ) [49]. HiFill® ПСФ/АБС 1000 СВ 10 представляет собой смесь полисульфона/акрилонитрил-бутадиен-стирола (ПСФ/АБС), армированную 10 %-ным стекловолокном, которая используется на рынке 3D-печати и в производстве крупногабаритных добавок [50]. Однако, насколько нам известно, не существует промышленно выпускаемых сортов наполненных стеклом полисульфонов для 3D-печати. Работы [51–56] посвящены разработке стеклонаполненных композитов на основе полифениленсульфона для использования в 3D-печати (рис. 4). В табл. 4 приведены свойства печатных композитов со стекловолокном на основе ПФС с модификатором. Как видно из таблицы, отпечатанные образцы композиционных материалов оптимизированных составов характеризуются повышенными механическими свойствами, которые значительно превосходят свойства незаполненного ПСФ. Они также имеют высокие значения огнестойкости и теплостойкости.

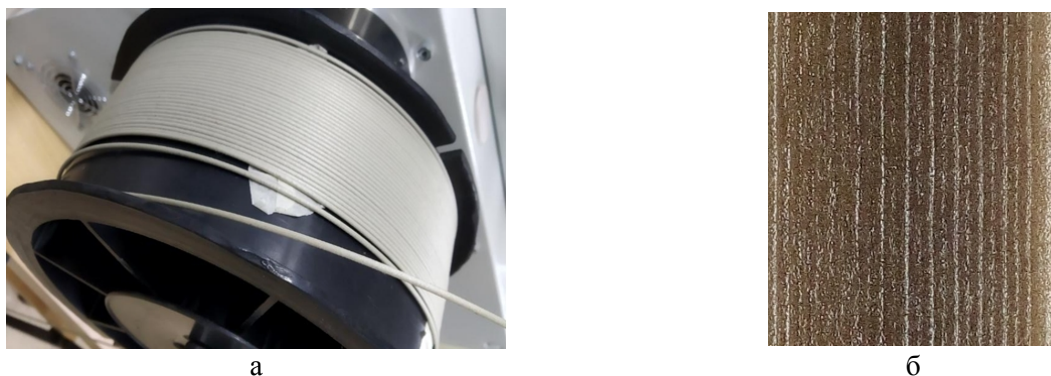


Рис. 4. Стеклонаполненный ПФС филамент (а) и печатный образец (б) [6]

Таблица 4

Механические свойства напечатанных образцов [53]

Свойства	ПФС	ПФС + СВ
Ударная вязкость, кДж/м ²	н/р	32
Модуль упругости при изгибе, ГПа	2,5	7,1
Предел прочности при изгибе, МПа	78,6	115,1
Предел прочности при растяжении, МПа	79,0	73,8
Удлинение при разрыве, %	9,0	3,0
Кислородный индекс, %	48,7	50,0
Плотность, г/см ³	1,28	1,34
Температура начала деструкции, °С	535	538

Выводы

Обзор посвящен наполненным стекловолокном полиариленэфирсульфонам, их основным свойствам и областям применения. Рассмотрены промышленно выпускаемые марки полиариленэфирсульфонов и композитов на их основе, наполненных стекловолокном. Обсуждены проблемы плохой адгезии между стекловолокном и полимерной матрицей и способы ее увеличения. Показаны разработки стеклонаполненных полифениленсульфоновых композитов для аддитивных технологий, в частности 3D-печати, методом FDM.

При подготовке работ было применено оборудование Центра коллективного пользования «Полимеры и композиты» Кабардино-Балкарского государственного университета.

Библиография

1. Garcia M., Eguiazaball J.I., Nazabal J. Processability, morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced poly(ether sulfone) modified by a liquid crystalline copolyester // *Journal of Polymer composites*. 2003. V. 24, N 6. P. 686–96.
2. Бюллер К.-У., Болотина Л.М. Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. 245 с.
3. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. Л.: Химия, 1977. 368 с.
4. Коршак В.В. Технология пластических масс. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
5. Штейнберг Е.М., Сергеева Е.А., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Применение и производство полисульфона. Обзор // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, № 20. С. 168–171.
6. Ржевская Е.В. Разработка углеродных и стеклонанополненных композиционных материалов для 3D-печати на основе полифениленсульфона: дисс. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2019.
7. Polysulfone chemical compatibility chart URL: <https://www.industrialspec.com>.
8. Salamone J.C., Ticktin A., Elbel-Wiser K. Poly(ether sulfone)s (properties, applications and trends) // *Polymeric Materials Encyclopedia*. 1996. P. 5936–5946.
9. Курданова Ж.И. Синтез и свойства полифениленсульфона и его сополимеров для применения в аддитивных технологиях: дисс. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2017.
10. Le-Clech P., Jefferson B., Judd S.J. Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor // *Journal of Membrane Science*. 2003. V. 218. P. 117–129.
11. Ueda T., Hata K., Kikuoka Y., Seinoet O. Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor // *Water Research*. 1997. V. 31. P. 489–494.
12. Saleem A., Frommann L., Iqbal A. High performance thermoplastic composites: Study on the mechanical, thermal, and electrical resistivity properties of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone and polyethersulphone // *Journal of Polymer Composites*. 2007. V. 28. P. 785–796.
13. Tyszler D., Zytner R.G., Batsch A. et al. Reduced fouling tendency of ultrafiltration membrane in wastewater treatment by plasma modification // *Desalination*. 2006. V. 189. P. 119–129.
14. Kochana J., Wintgens T., Wongb J.E., Melina T. Polyelectrolyte-modified polyethersulfone ultrafiltration membranes for wastewater treatment applications // *Desalination and Water Treatment*. 2009. V. 9. P. 175–180.
15. Riggs D.M., Shuford R.J., Lewis R.W., Lubin G. Graphite fibers and composites // *Handbook of Composites*. Boston: Springer, 1982. P. 196–271.
16. Barth C., Gonclaves M.C., Pires A.T.N. et al. Asymmetric poly-sulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance // *Journal of Membrane Science*. 2000. V. 169. № 2. P. 287–299.
17. Locatelli F., Filippo S.Di, Manzoni C. Efficiency in hemodialysis with polyethersulfone membrane (DIAPES) // *Contributions to nephrology*. 2003. № 138. P. 55–58.
18. Mocé-Llivina L., Jofre J., Muniesa M. Comparison of polyvinylidene fluoride and polyether sulfone membranes in filtering viral suspensions // *Virological Methods*. 2003. V. 109, N 1. P. 99–101.
19. Hunter A., Archer C.W., Walker P.S., Blunn G. Attachment and proliferation of osteoblasts and fibroblasts on biomaterials for orthopaedic use // *Biomaterials*. 1995. V. 16, N 4. P. 287–295.
20. Hutmacher D.W., Scaffolds in tissue engineering bone and cartilage // *Biomaterials*. 2000. V. 21, N 24. P. 2529–2543.
21. Rose F.R., Oreffo R.O. Bone tissue engineering: hope vs. hype // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2002. V. 292, N 1. P. 1–7.
22. Ho J.Y., Matsuura T., Santerre J.P. The effect of fluorinated surface modifying macromolecules on the surface morphology of polyethersulfone membranes // *Journal of Biomaterials Science*. 2000. V. 11, N 10. P. 1085–1104.
23. Gupta S., Chowdhury J.R. Therapeutic potential of hepatocyte transplantation // *Seminars in Cell and Dev. Biology*. 2002. V. 13, N 6. P. 439–446.
24. Kinasiewicz A., Kawiak J., Werynski A. 3D Matrigel culture improves differentiated functions of HepG2 cells in vitro // *Biocybernetics and Biomedical Engineering*. 2006. V. 26, N 4. P. 47–54.

25. Flynn L., Dalton P.D., Shoichet M.S. Fiber templating of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) for neural tissue engineering // *Biomaterials*. 2003. V. 24, N 23. P. 4265–4272.
26. Blacher S., Maquet V., Schils F. et al. Image analysis of the axonal ingrowth into poly(D,L-lactide) porous scaffolds in relation to the 3D-porous structure // *Biomaterials*. 2003. V. 24, N 6. P. 1033–1040.
27. Dodla M., Bellamkonda R. Anisotropic scaffolds facilitate enhanced neurite extension in vitro // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2006. V. 78, N 2. P. 213–221.
28. Searle O.B., Pfeiffer R.H. Victrex® poly(ethersulfone) (PES) and Victrex® poly(etheretherketone) (PEEK) // *Journal of Polymer Engineering & Science*. – 1985. V. 25, N 8. P. 474–476.
29. Saleem A., Frommann L., Iqbal A. High performance thermoplastic composites: Study on the mechanical, thermal, and electrical resistivity properties of carbon fiber-reinforced polyetheretherketone and polyethersulphone // *Journal of Polymer Composites*. 2007. V. 28, N 6. P. 785–796.
30. Bader M.G., Smith W., Isham A.B. Delaware composites design encyclopedia, Delawa, 1990.
31. Ultrason® S 2010 G6 Polysulfone (PSU) URL: <http://iwww.plasticsportal.com>.
32. LNP™ THERMOCOMPT™ Compound Plastic Materials Supplied by SABIC URL: <https://www.sabic.com>.
33. Пат. Великобритания № 1371686. High modulus poly(ether sulfone) compositions with improved impact. / Gallucci R.R. 2002.
34. Aciemo D., La Mantia F.P. Processing and properties of liquid crystalline polymers and LCP based blends // Toronto: ChemTec Publishing, 1993. 229 p.
35. Aciemo D., Comer A.A. Rheology and processing of liquid crystal polymers // London: Chapman & Hall, 1996. V. 2. 317 p.
36. Schultz D.H., Glass J.E. Polymers as Rheology Modifiers // Washington: ACS Symposium. 1991. V. 462. 505 p.
37. Garcia M., Eguiaz J.I., Nazbal J. Processability, morphology and mechanical properties of glass fiber reinforced poly(Ether Sulfone) modified by a liquid crystalline copolyester // *Journal of Polymer Composites*. 2003. V. 24, N 6. P. 686–696.
38. Zhang K., Zhang G., Liu B. et al. Effect of aminated polyphenylene sulfide on the mechanical properties of short carbon fiber reinforced polyphenylene sulfide composites // *Journal of Composites Science and Technology*. 2014. V. 98. P. 57–63.
39. Brantseva T.V., Gorbatkina Yu.A., Dutschk V. et al. Modification of epoxy resin by polysulfone to improve the interfacial and mechanical properties in glass fibre composites: III. Properties of the cured blends and their structures in the polymer/fibre interphase // *Journal of Adhesion Science Technology*. 2004. V. 18, N 11. P. 1309–1323.
40. Aurilia M., Sorrentino L., Sanguigno L., Iannace S. Nanofilled polyethersulfone as matrix for continuous glass fibers composites // *Mechanical Properties and Solvent Resistance Advances in Polymer Technology*. 2010. V. 29, N 3. P. 146–160.
41. Kroll E., Artzi D. Enhancing aerospace engineering students' learning with 3D-printing wind-tunnel models // *Rapid Prototyping Journal*. 2011. № 17. P. 393–402.
42. Anitha R., Arunachalam S., Radhakrishnan P. Critical parameters influencing the quality of prototypes in fused deposition modeling // *Journal of Materials Processing Technology*. 2001, N 118. P. 385–388.
43. Публичный аналитический доклад по развитию новых производственных технологий. Сколтех, 2014. – 203 с. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://isicad.ru/ru>.
44. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. М., 2015. 220 с.
45. Котельников Г.П., Колсанов А.В., Николаенко А.Н., и др. Применение 3D-моделирования и аддитивных технологий в персонализированной медицине [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://eesg.ru>.
46. Ahn S., Montero M., Odell D. et al. Anisotropic material properties of fused deposition modeling ABS // *Rapid Prototyping Journal*. 2003. N 8. P. 248–257.
47. The main trends of the russian market of metal powders for additive technologies. URL: <https://additiv-tech.ru/publications>.
48. Tian X., Liu T., Yang Ch., Wang Q., Li D. Interface and performance of 3D printed continuous carbon fiber reinforced PLA composites // *Journal of Composites: Part A*. 2016. V. 88. P. 198–205.

49. Ultra-Performance 3D-printing filament. URL: <http://www.3dxtech.com>.
50. RTP 4300 S-1010. URL: <https://omnexus.specialchem.com>.
51. Slonov A.L., Khashirov A.A., Zansitov A.A. at al. The influence of the 3D-printing technology on the physical and mechanical properties of polyphenylene sulfone // *Rapid Prototyping Journal*. 2018. V. 24, N 7. P. 1124–1130.
52. Slonov A.L., Khashirov A.A., Zansitov A.A. at al. Mechanical propertis of polyphenylen sulfone obtained by the 3D-printing method // *Material Science Forum*. 2018. V. 935. P. 21–26.
53. Слонов А.Л., Хаширов А.А., Жанситов А.А. и др. Физико-механические свойства образцов полифениленсульфона, полученного по технологии 3D-печати // *Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIV Международной научно-практической конференции*. Нальчик, 2018. С. 203–208.
54. Ржевская Е.В., Слонов А.Л., Мусов Х.В. и др. Исследования механических свойств волоконнонаполненных материалов на основе полифениленсульфона // *Известия КБГУ*. 2018. Т. 8, № 2. С. 49–54.
55. Патент РФ № 2686916. Композиционный материал / Слонов А.Л., Мусов И.В., Жанситов А.А., и др. 06.05.2019. Бюл. № 13.
56. Слонов А.Л., Жанситов А.А., Ржевская Е.В. и др. Влияние длины и концентрации углеродных и стеклянных волокон на свойства полифениленсульфона // *Химические волокна*. 2018. № 4. С. 98–102.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДОВ

Такова Д.Х.^{*}, Ламашвили Л.С., Микитаев М.А., Малкандуев Ю.А., Башоров М.Т.

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

**d.tackova@yandex.ru*

В статье приведен обзор литературных данных о способах получения полифениленсульфидов.

Ключевые слова: полифениленсульфид, суперконструкционные термопласты, дипольные апротонные растворители, синтез, механизмы реакций.

METHODS FOR THE PRODUCTION OF POLYPHENYLENE SULFIDES

Takova D.Kh., Lamashvili L.S., Mikitaev M.A., Malkanduev Yu.A., Bashorov M.T.

Kabardino-Balkarian State University

The article provides an overview of the literature data on the methods of obtaining polyphenylene sulfides.

Keywords: polyphenylene sulfide, superconstructive thermoplastics, dipolar aprotic solvents, synthesis, reaction mechanisms.

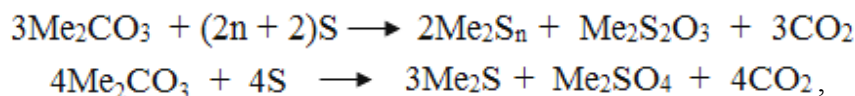
Основной тенденцией мировой полимерной отрасли последних десятилетий является широкое применение высокотермостойких термопластов. В связи с этим повышение требований к технологичности, эксплуатационным габаритно-массовым характеристикам разрабатываемых изделий современной техники обусловило потребность в высокотехнологичных пластмассах с широким диапазоном температур эксплуатации, что предопределило разработку и производство композиционных материалов на основе высокотермостойких термопластов, иногда называемых суперконструкционными термопластами, таких как полиэфиркетоны, полиэфиримиды, полифениленсульфиды [1, 2]. Несмотря на накопленный большой экспериментальный материал по синтезу и исследованию свойств различных олиго- и полифениленов с функциональными группами область их практического применения только расширяется, и интерес к ним с каждым годом возрастает. Одним из наиболее применяемых полиариленсульфидов является полифениленсульфид (ПФС) [3, 4].

Полифениленсульфид (PPS, ПФС) – высокомолекулярный термоотверждающийся термопласт, который обладает рядом свойств: повышенной термостойкостью, хорошей адгезией к металлам, стойкостью к различным агрессивным средам и высокой совместимостью с фтороуглеродными полимерами [5, 6]. На мировом рынке в настоящее время уже действует целый ряд производителей частично кристаллического полифениленсульфида. К ним можно отнести следующих крупных производителей: компанию Fortron Industries LLC (г. Уилмингтон, штат Северная Каролина, США), являющуюся совместным предприятием компаний Ticona Technical Polymers (г. Кельстербах, Германия) и Kureha Chemical Industries Co., Ltd (Токио, Япония). Продукция выпускается под маркой Fortron [7].

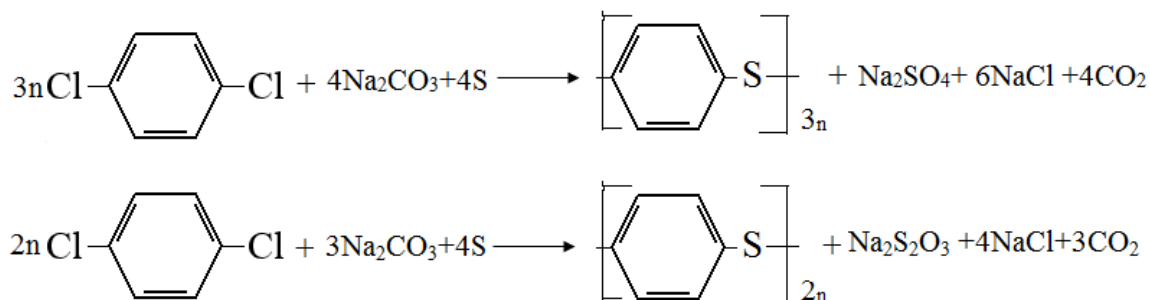
Впервые ПФС был получен в 1897 г [8], но из-за низкой текучести не был использован. В 1947 г. синтез ПФС был проведен в Канаде [9]. Отмечена высокая химическая стойкость и высокая термостабильность полимера, полученного в реакции смеси п-дихлорбензола, серы и углекислого натрия. Реакцию проводили при температуре 300–340 °С в запаянной трубке. Она носила ярко выраженный экзотермический характер, и поэтому было довольно трудно осуществить контроль за реакцией. Более тщательное изучение строения и свойств ПФС началось в 1948 г. после открытия Макаллумом нового способа получения ПФС путем высокотемпературной поликонденсации полигалогенбензолов в присутствии смеси серы и карбонатов щелочных металлов.

В настоящее время одним из наиболее известных и простых способов получения ПФС является способ, основанный на высокотемпературной (275–360 °С) поликонденсации полигалогенбензолов в

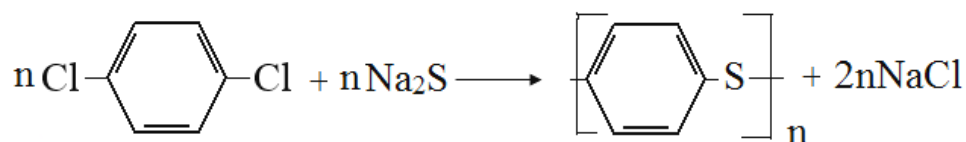
присутствии смеси серы и карбонатов щелочных металлов [10]. По мнению авторов, на первой стадии происходит образование сульфидов щелочных металлов:



и только затем протекает поликонденсация галогенпроизводных бензолов и сульфидов щелочных металлов с образованием ПФС. Схему реакции на примере 1,4-дихлорбензола и смеси серы с карбонатом натрия можно представить в общем виде:



В промышленности ПФС получают поликонденсацией дихлорбензола с девятиводным сульфидом натрия в инертной атмосфере в среде диполярного апротонного растворителя при температуре 225–350 °С в течение 8–20 ч. Отсутствие кислорода и окислителей повышает разрывную прочность ПФС и позволяет увеличить молекулярную массу полимера. Обычно применяют избыточное давление 1,5 МПа с целью удержания всех компонентов реакционной системы в жидкой фазе при температуре процесса. В качестве растворителя предпочтителен N-метилпирролидон, так как в его среде образуются полимеры с большей молекулярной массой.



Для этого метода обычно используют безводный сульфид щелочного металла или его кристаллогидрат, из которого удаляют кристаллизационную воду путем предварительной отгонки из реакционной массы при нагревании до температуры 160 °С. При этом будут получены ПФС с выходом до 85 %. Это светло-серые порошки, ограниченно растворимые в высококипящих органических растворителях при температуре выше 235 °С [11, 12]. Для уменьшения индекса распада полимера предлагается вводить в реакционную смесь карбоксилат щелочного металла.

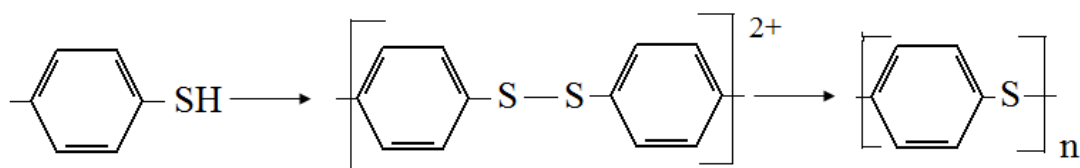
Известен способ получения полифениленсульфида поликонденсацией серосодержащих соединений, например, галоидтиофенолятов щелочных металлов (при 220–250 °С) в присутствии порошкообразной меди. Однако исходные галоидтиофенолы легко окисляются. С целью упрощения процесса и получения полимеров определенного молекулярного веса с идентичными реакционноспособными концевыми группами предлагается в качестве серосодержащего соединения использовать 4,4'-дибромдифенилсульфид и проводить поликонденсацию в присутствии регулятора роста цепи n-дибромбензола. Полученный полимер имеет на концах макромолекулы атомы брома, что позволяет использовать его для дальнейших превращений [13].

В работе [14] представлен способ получения полифениленсульфидов, которые могут быть использованы в качестве термостойких конструкционных материалов, антикоррозионных покрытий по металлу, стеклонаполненных литьевых изделий для электротехники. Изобретение позволяет повысить выход полимера до 91–99 % от теоретического, при этом сохраняется его высокая устойчивость к термоокислению (410–500 °С). Поликонденсацию осуществляют при 190–200 °С в среде гексаметилфосфорамиды n-дихлорбензола элементарной серы и гидроксида натрия, взятых в молярном соотношении 1:1,5 – 2,2:3-4,4. При этом в исходную смесь вводят формамид в количестве 1,39–3,01 об. % от гексаметилфосфорамиды. Изобретение относится к способам получения полифениленсульфидов,

которые могут быть использованы в качестве термостойких конструкционных материалов, антикоррозионных покрытий по металлу, стеклонаполненных литевых изделий для элетротехники.

Известен способ получения полифениленсульфида нагреванием дигалогенбензолов, в частности *p*-дихлорбензола с элементарной серой и оксидом кальция при температуре около 360 °С и под давлением [15]. Согласно другому способу проводят самоконденсацию бром-(или хлор) тиофенолятов щелочных металлов в растворе пиридина в атмосфере аргона при температуре около 250 °С [16]. Оба этих способа не применялись: первый из-за технических трудностей (перемешивание густой массы в условиях высокой температуры плавления), а второй – очевидно, из-за малодоступности исходного сырья.

Известен способ получения ПФС электроокислительной полимеризацией тиофенола [17, 18], при котором электролиз тиофенола проводят в растворе нитрометана при напряжении 2В. В качестве катализатора можно использовать трифторуксусную кислоту или хлорное олово. Конверсия составляет 77 %, а молекулярная масса ПАС – более 100. Полученный полимер не содержит хлорида натрия. Реакция протекает по схеме:



Фирмой Ticona разработан модифицированный способ получения ПФС с $M_w = 10000\text{--}200000$ г/моль из сульфида щелочного металла и ароматического дигалогенароматического соединения с конверсией 50–80 (до 98 %).

В настоящее время ряд фирм производят ПФС и композиты на его основе. В частности, до 1997 г. ведущим производителем ПФС и наполненных композитов на его основе (Fortron) была фирма Hoechst AG, которая в 1997 г. преобразована в холдинг стратегического менеджмента с выделением промышленной химии в отдельное предприятие Celanese AG. Объединив свои возможности, Ticona и Kureha создали совместное производство ПФС с модернизированным оборудованием мощностью 2000 т/год, повышающим производительность на 30 % [19].

Основным недостатком процесса получения ПФС является его длительность, которая иногда может достигать 20 часов. В последние годы есть ряд работ, в которых предприняты попытки подобрать катализаторы, которые ускоряют реакцию поликонденсации. Так, авторы предложили использовать монтмориллонит (ММТ) в качестве перспективного катализатора в реакциях поликонденсации [20].

Катализаторы на основе монтмориллонита обладают высокой реакционной способностью, сопоставимой с катализаторами на основе солей щелочных и щелочноземельных металлов, но вместе с тем они значительно дешевле и нетоксичны. Катализирующие системы на основе ММТ проявляют более высокую вязкость расплава, что, на взгляд авторов, связано продуктивностью каталитических систем [20].

ПФС примечателен тем, что обладает рядом следующих свойств [21, 22]:

- температура стеклования аморфной фазы составляет 85–90 °С, кристаллическая фаза плавится при температуре 280–290 °С;
- высокий уровень теплостойкости (изделия из ПФС способны без вреда для себя выдерживать температурные перепады в диапазоне –60...+220 °С; можно кратковременно нагревать до 270 °С);
- стандартные марки ПФС и композитов на его основе отличаются уникальной жесткостью, ударопрочностью и стабильностью своих параметров даже при наличии длительных нагрузок;
- исключительная химическая стойкость материала (ПФС стоек к действию щелочей, детергентов, кислот, горюче-смазочных материалов, авиационного и автомобильного топлива, моющих средств, а также устойчив к гидролизу);
- повышенная огнестойкость (изделия из ПФС используют при производстве авиационно-космической техники, в автомобилестроении, в сфере газовой и нефтехимической промышленности);
- минимальный уровень водопоглощения (до 0,02 %);
- химическая стабильность при повышенном температурном режиме;
- отличные диэлектрические свойства, которые сохраняются при любых температурах, при любом уровне влажности.

Как видно, в силу своих уникальных характеристик в настоящее время изделия из ПФС находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Им великолепно заменяют различные пластики, металлы и реактопласты при получении различных ответственных изделий. Поэтому разработка доступных и масштабируемых методов синтеза полифениленсульфида остается актуальной.

Библиография

1. Бюллер К.У. Тепло-термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
3. Новые полимеры: Полифениленсульфид // Евразийский химический рынок. 2008. № 3. С. 14–21.
4. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. 2012. № 2. С. 40–44.
5. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Григорьева Л.Г. Синтез и свойства олиго- и полифениленов с функциональными группами // Успехи химии. 1976. Т. 45. С. 1842–1850.
6. Сергеев В.А., Шитиков В.К., Неделькин В.И. Полиариленсульфиды: способы получения, строение и свойства // Успехи химии. 1978. Т. 47. С. 2065–2070.
7. Саламов А.Х., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю. Полифениленсульфид: свойства, применение, переработка // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XIII Международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт-Центр, 2017. С. 208–211.
8. Hawkins R.T. Chemistry of the Cure of Poly(p-phenylene sulfide) // Macromolecules. 1976. V. 9. P. 189–194.
9. Патент США 2513188. Смешанные фениленсульфидные смолы // Macallum A.D. 1950. V. 3. P. 260.
10. Macallum A.D. A dry synthesis of aromatic sulfides: phenylene sulfide resins // The Journal of Organic Chemistry. 1948. V. 13, N 1. P. 154–159.
11. Патент США 3862095. Полиариленсульфиды // Campbell R.W., Moberly C.W. 1976. V. 1. P. 343.
12. Йохэннинг Ф. Полифениленсульфид: производство, применение, перспективы // Полимерные материалы. 2012. № 2. С. 40–44.
13. А.с. № 376417. Способ получения полифениленсульфида // Э.С. Панкова Е.Л. Марценицена, А.А. Берлин (СССР) ИХФ АН СССР. Опуб. 06.07.73. Бюл. № 17. 2 с.
14. А.с. № 1407017. Способ получения высокотермостойких полифениленсульфидов / Л.М. Антоник, В.З. Анненкова, В.В. Одинцов, М.Г. Воронков (СССР) ИХФ АН СССР опуб. 20.02.95. 4 с.
15. Патент США 2538941. Process for producing aromatic sulfide and the resultant products / Macallum A.D. 1948. № 13. P. 154–159.
16. Патент США 3274165. Method for preparing linear polyarylene sulfide / Carrington W.K., Handlovits C.E., Lenz R.W. 1966. V. 41. P. 333–358.
17. Патент США № 3354129. Production of polymers from aromatic compounds / Jr. James Edmonds T., Jr. Harold Wayne Hill. 1968. P. 406–410.
18. Патент США 3786035. Alkalimetalsulfide-arylenesulfide polymer process / Scoggin J.S. 1974. № 23. P. 451–456.
19. Патент США 3919177. Поли-п-фениленсульфиды // Campbell R.W. 1976. № 3. P. 368.
20. Мамхегов Р.М. Совершенствование технологии получения полифенилен-сульфида с использованием каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита: автореф. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2019. 24 с.
21. Михайлин Ю.А. Полифениленсульфид // Полимерные материалы. 2007. № 10. С. 6–7.
22. Михайлин Ю.А. Полифениленсульфид // Полимерные материалы. 2000. № 9. С. 4–5.

**РЕОЛОГИЧЕСКИЕ, ТЕРМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИМИ АНТИОКСИДАНТАМИ**

***Хакяшева Э.В., Шетов Р.А., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А., Башоров М.Т.**

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

***ek_kbsu@mail.ru**

Методами спектроскопического, термического и физико-механического анализа исследовано влияние различных концентраций выбранных фосфорсодержащих стабилизаторов на свойства стабилизированного и нестабилизированного полиэфирэфиркетона; определен наиболее эффективный стабилизатор; выявлено положительное воздействие определенных концентраций фосфорсодержащих стабилизаторов на термостабильность полиэфирэфиркетона.

Ключевые слова: полиэфирэфиркетон, фосфорсодержащие стабилизаторы, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, показатель текучести расплава, приведенная вязкость, деформационно-прочностные характеристики.

**RHEOLOGICAL, THERMAL AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES
OF POLYETHERETHERKETONE MODIFIED WITH PHOSPHOROGENIC ANTIOXIDANTS**

Khakyasheva E.V., Shetov R.A., Khashirova S.Yu., Mikitaev M.A., Bashorov M.T.

Kabardino-Balkarian State University

The influence of various concentrations of the selected phosphorus-containing stabilizers on the properties of stabilized and unstabilized polyetheretherketone has been investigated by the methods of spectroscopic, thermal and physical-mechanical analysis. The most effective stabilizer was determined, the positive effect of certain concentrations of phosphorus-containing stabilizers on the thermal stability of polyetheretherketone was revealed.

Keywords: polyetheretherketone, organophosphorus stabilizers, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, melt flow rate, reduced viscosity, deformation and strength characteristics.

Введение. В настоящее время одна из актуальных задач полимерной химии – продление «жизни» полимеров и расширение областей их применения в экстремальных условиях эксплуатации. Большой интерес для исследования представляют высокотермостойкие полимеры, к которым относится полиэфирэфиркетон, перспективный для использования в различных отраслях (областях) науки и техники [1–3]. Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полимер, отличающийся рядом ценных эксплуатационных характеристик – характеризуется жесткими условиями экструзионной переработки (температура экструдирования составляет 380–400 °С), которые могут существенно повлиять на структуру полимерной матрицы и долговечность изделий из ПЭЭК. В связи с этим актуально получение адекватной информации в следующих аспектах.

Во-первых, это влияние окружающей среды на устойчивость полимера к термо- и термоокислительной деструкции. В литературе чаще всего приводятся данные прямой оценки термостойкости полимеров по результатам термогравиметрического анализа (ТГА и ДТГА) [4–6], т.е. температурной зависимости потери массы и скорости потери массы полимерного образца при нагреве с постоянной скоростью. Также может быть информативно изучение фазовых и релаксационных переходов, характеристики которых могут быть прямо связаны с изменением структуры полимерной матрицы [7]. Для разработчиков важна и непосредственная оценка технологичности полимера, оцениваемой по его реологическим характеристикам: вязкости расплава и/или его текучести [8] и возможности ее сохра-

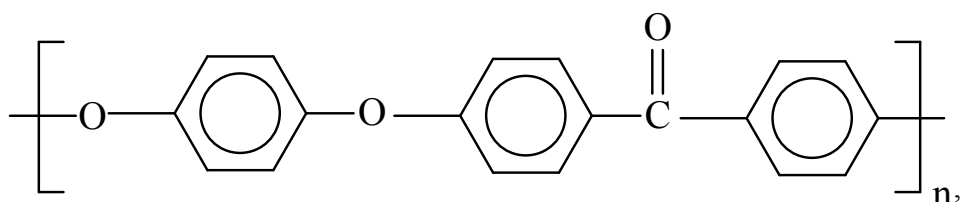
нения без ущерба для структуры и эксплуатационных свойств. К эксплуатационным характеристикам следует отнести прежде всего важнейшие для конструкционных полимеров деформационно-прочностные свойства.

Существует много методов улучшения стабилизации полимеров при переработке в расплаве [9], и чаще всего для этой цели применяются антиоксиданты, уменьшающие окислительную деструкцию. А среди антиоксидантов наиболее известными и широко используемыми являются фенольные и фосфорные, комбинация которых при определенных обстоятельствах может дать хороший эффект. Такие результаты (сочетание фенольных и фосфорных антиоксидантов) приводятся в литературе относительно расплава полиолефинов [10–12].

В свете вышеуказанного в настоящее время актуальна проблема модернизации структуры ПЭЭК, в частности, его стабилизация соединениями различной природы. Известно, например, что для повышения термической устойчивости высокотермостойких полимеров высокую эффективность демонстрируют фосфорсодержащие стабилизаторы [13]. Цель настоящей работы – исследование воздействия некоторых фосфорорганических стабилизаторов на реологические и физико-механические свойства полиэфирэфиркетона.

Экспериментальная часть

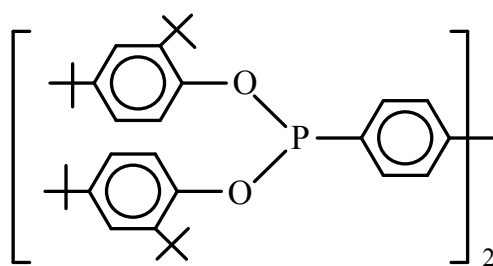
Объектом исследования служил *полиэфирэфиркетон на основе 1,4-дигидроксibenзола и 4,4'-дифторбензофенона*:



синтезированный в Центре прогрессивных материалов и аддитивных технологий КБГУ [7, 14]. Температура стеклования 147 °С; температура плавления 342,4 °С; $T_{10\%}$ 567,7 °С; приведенная вязкость 0,55 дл/г (25 °С, 0,5 % раствор в концентрированной серной кислоте).

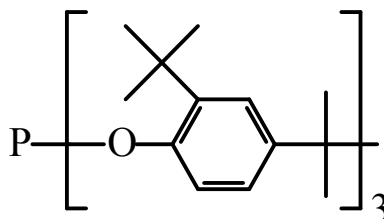
В качестве *стабилизаторов* использовано 3 фосфорсодержащих вещества:

– тетракис (2,4-ди-трет-бутилфенил)-4,4'-бифенилдифосфонит (Hostanox «P-EPQ»)



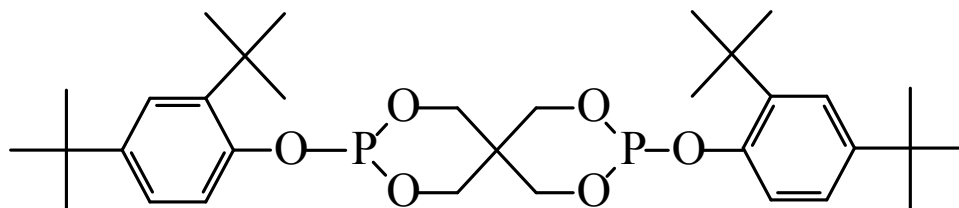
(молекулярная масса – 1035 г/моль; термостойкость, $T_{10\%}$ 242 °С; растворимость при 20 °С (в г/100 г): вода: <0,01; толуол: > 50; этилацетат: > 50; этанол: 10);

– трис (2,4-ди-трет-бутилфенил)фосфита (торговая марка Ethaphos 368):



(молекулярная масса 646,9 г/моль; термостойкость, $T_{10\%}$ 267 °С; растворимость при 20 °С (в г/100 г): ацетон 1; метилхлорид 36; этанол 0,1; метанол <0,01; вода <0,01);

– бис (2,4-ди-трет-бутилфенил) пентаэритритол дифосфита (торговая марка Chinox 626):



(молекулярная масса 604 г / моль; термостойкость, °C: $T_{2\%}$ 116; $T_{5\%}$ 143; $T_{10\%}$ 162; растворимость при 20 °C (в г/100 г): ацетон 8,5; метанол 1,9; вода 0; толуол 35,7).

После предварительной сушки порошка ПЭЭК в вакуумно-сушильном шкафу при 150 °C в течение 12 ч, порошки полимера и стабилизатора, предварительно смешанные в высокоскоростном смесителе «VLM-02B», экструдировали в расплаве на лабораторном двухшнековом экструдере марки «Twin Tech Screw 10 mm» (Великобритания). Температура переработки ПЭЭК 380 °C; средняя скорость вращения шнеков экструдера при переработке 55–120 об/мин.

Образцы ПЭЭК для исследований физико-механических свойств были изготовлены методом литья под давлением с применением термопласт-автомата SZS-20 (Китай) при следующих условиях: температура материального цилиндра 390 °C; температура формы 150 °C; давление запыриания 8 бар. Перед испытанием отлитые образцы выдерживались по ГОСТ 12423-66 не менее 16 ч при 23±2 °C и относительной влажности 50±5 %.

Для исследования структуры полимеров методом ИК-спектроскопии в частотном диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹ использован ИК-спектрометр «Spectrum Two» фирмы Perkin Elmer.

Термогравиметрический анализ на воздухе и в атмосфере азота выполнен согласно ГОСТ 29127-91 на приборе ТГА 4000 фирмы «Perkin Elmer». Скорость подъема температуры 5 °C/мин; температурный диапазон от 30 до 750 °C.

Анализ образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводился согласно ГОСТ Р 55135-2012 на приборе ДСК 4000 фирмы Perkin Elmer в воздушной среде в диапазоне от 25 до 370 °C. Скорость сканирования составляла 5 °C/мин. За результат анализа принимали значения, полученные при втором нагревании образца в соответствии с государственным стандартом [15].

Для испытаний на ударную вязкость по Изоду использованы стандартизированные полимерные бруски размерами 4×10×80 мм, изготовленные литьем под давлением. Испытания проведены с использованием прибора – маятникового копра Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника 11 Дж.

Модуль упругости при изгибе, деформационно-прочностные характеристики при растяжении определяли с использованием универсальной испытательной машины Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань), согласно ГОСТ 4648-71. Стандартизированные образцы для определения модуля упругости при изгибе в виде брусков, имеющих размеры 4×10×80 мм, изготовлены методом литья под давлением. Для определения предела текучести, предела прочности и относительного удлинения при растяжении использованы стандартизированные образцы согласно ГОСТ 11262-80 в виде лопаток длиной 75 мм; шириной рабочей части 5 мм; толщиной 2 мм, полученные также литьем под давлением.

Для измерения показателя текучести расплава (ПТР) использовали прибор ИИРТ-5 (температура экструзионной камеры ИИРТ-5 380 °C; время выдержки 5 минут; нагрузка поршня 5 кг, диаметр капилляра 2,095 мм). Последовательно отбирались отрезки экструдированного полимера, отсекаемые через каждые 10 секунд. Затем отрезки взвешивались каждый в отдельности с погрешностью не более 0,0001 г. Масса отрезка определялась как среднее арифметическое результата взвешивания всех отрезков. ПТР определялся по соотношению:

$$ПТР = \frac{600 \cdot m}{t}, \text{ г/(10 мин)},$$

где m – средняя масса экструдированных отрезков, г; t – интервал времени между двумя последовательными отсечениями, с. За окончательный результат испытаний принимали среднее арифметическое двух определений на трех отрезках материала, расхождение по массе между которыми не превышает 5 %.

Значения приведенной вязкости ПЭЭК определяли на вискозиметре Уббелюде с диаметром капилляра 0,34 мм в концентрированной серной кислоте ($\rho = 1,83$ г/мл) при 25 °C для 0,5 % раствора.

Результаты и их обсуждение. Эффективность приведенных выше фосфорорганических стабилизаторов оценивалась по их воздействию на поведение полимера в условиях, как используемых в методах анализа, так и близких к переработке экструзией.

Как указывалось выше, термогравиметрический анализ – один из эффективных методов прямой оценки термостойкости полимера, т.е. устойчивости к воздействию высокой температуры и агрессивной среды. На *рис. 1* представлены термогравиметрические и дифференциальные термогравиметрические кривые потери массы на воздухе образцов ПЭЭК с содержанием 0,5 % каждого из указанных выше фосфорорганических стабилизаторов.

Термогравиметрический анализ на воздухе стабилизированных образцов ПЭЭК показал, что начало потери массы соответствует температурам выше 500 °С (*рис. 1*). Сравнение термогравиметрических кривых и результатов ТГА (*рис. 1* и *табл. 1*) позволяет обнаружить очевидные отличия как между стабилизированными и нестабилизированным образцами ПЭЭК, так и в эффективности использованных стабилизаторов.

Видно, что для всех исследованных стабилизированных образцов ПЭЭК температуры деструкции на всех этапах выше, чем у нестабилизированного полимера. Исключение составляет температура потери 2 % массы для образца с содержанием 0,5 % Chinox 626.

Отметим, что полученные нами результаты ТГА для ПЭЭК в температурном интервале $T \geq 500$ °С достаточно хорошо соответствуют приводимым в литературе [13, 16]. Отметим также, что в работах [4, 5] использование ТГА в сочетании с последующим анализом продуктов разложения ПЭЭК методом пиролитической газовой хроматографии и масс-спектрометрии позволило авторам сделать выводы как о составе продуктов разложения, так и о механизмах термоокислительной деструкции на разных этапах разложения до температур вплоть до 1000 °С и выше.

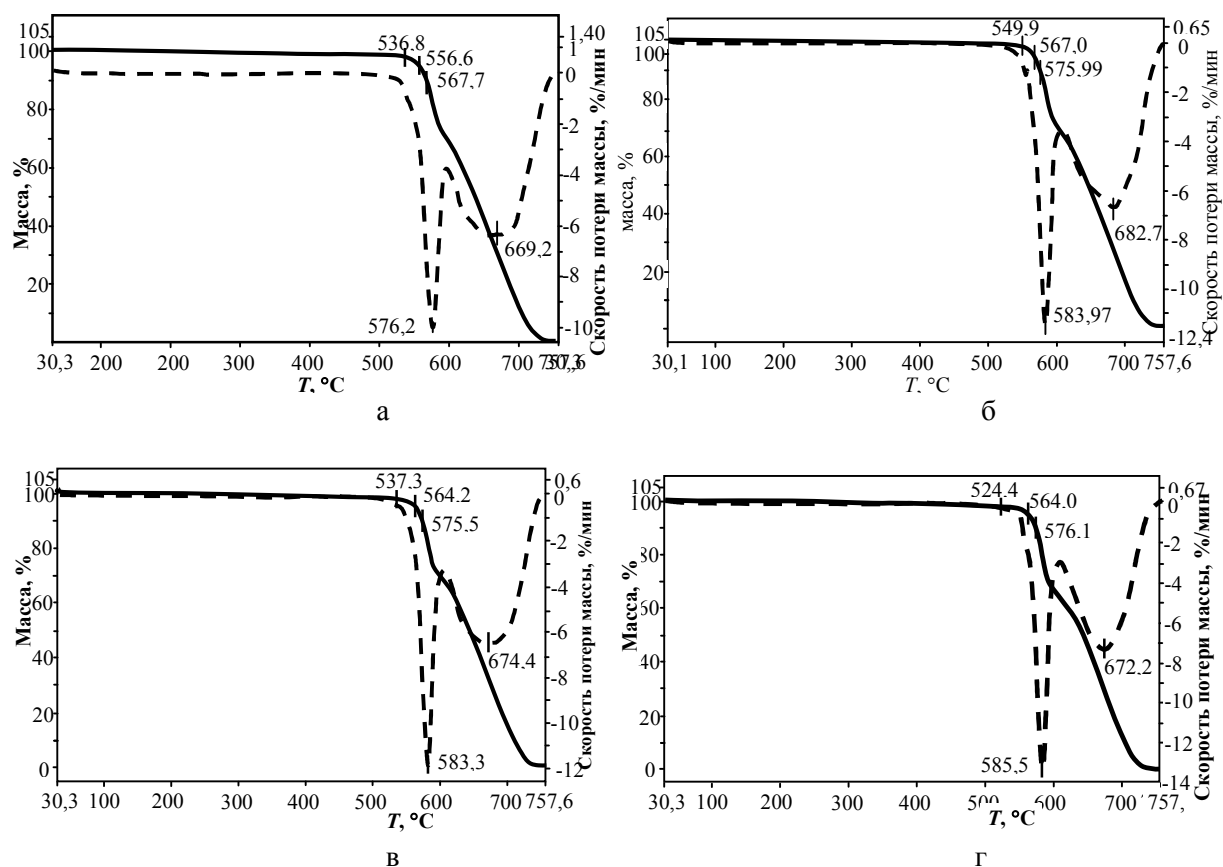


Рис. 1. Термогравиметрические и дифференциальные термогравиметрические кривые потери в весе на воздухе: а) ПЭЭК; б) ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «P-EPQ»; в) ПЭЭК + 0,5% Ethaphos 368; г) ПЭЭК + 0,5% Chinox 626

Таблица 1

Термостойкость нестабилизированного и стабилизированного ПЭЭК

Потеря массы, %	Температура, °С			
	ПЭЭК	ПЭЭК + 0,5 % Hostanox «Р-EPQ»	ПЭЭК + 0,5 % Ethaphos 368	ПЭЭК + 0,5 % Chinox 626
2 %	536	550	538	525
5 %	556	568	565	564
10 %	568	576	575	576

Выбранный нами температурный интервал исследования обусловлен следующими факторами.

Ранее [17] с использованием газовой хроматографии показано, что термо- и термоокислительная деструкция ПЭЭК имеет место при температурах ниже приведенных выше, а именно соответствующих режиму экструзионной переработки 380–400 °С. Анализ газообразных продуктов разложения позволил определять интенсивность процессов деструкции на воздухе и в инертной среде, а также сравнивать эффективность стабилизаторов ПЭЭК по отношению к термо- и термоокислительной деструкции и выбирать оптимальные концентрационные интервалы их содержания.

Отметим также, что близкий температурный интервал использован для сравнения влияния на реологические и механические свойства ПЭЭК фенольного и фосфорсодержащего стабилизаторов [13]. Было изучено изменение вязкости расплава исходного и стабилизированного ПЭЭК и показано, во-первых, что фосфорсодержащий стабилизатор эффективнее обеспечивает стабильность вязкости расплава, и во-вторых, найдено оптимальное его содержание в ПЭЭК (~0,07 %). Авторы [13] предположили, что фенольный антиоксидант при высокой температуре генерирует свободные радикалы, которые действуют как агент или инициатор реакции сшивания ПЭЭК. Фенольный антиоксидант, таким образом, не может улучшить стабильность ПЭЭК при плавлении, но приводит к более высокому уровню вязкости. Фосфорный антиоксидант, по мнению авторов [13], эффективно сдерживает реакцию сшивания ПЭЭК во время процесса плавления.

Далее в настоящей работе с учетом особенностей и на основании анализа данных газохроматографического анализа [16, 17] и результатов, приведенных в [13], была проведена оценка термической стабильности расплава образцов ПЭЭК с различным содержанием стабилизаторов (0,5–2,0 масс. %) при помощи прибора ИИРТ при температуре 380 °С по изменению показателя текучести расплава (ПТР) и приведенной вязкости.

Полученные результаты показывают, что исходный ПЭЭК характеризуется некоторым уменьшением ПТР в интервале времени экспозиции до 60 с, что согласуется с литературными данными относительно фосфорорганических антиоксидантов [13] (слабый рост значений вязкости).

Стабилизатор Hostanox «Р-EPQ» при его содержании в 0,5 % вначале снижает показатель текучести расплава ПЭЭК, однако дальнейшее повышение содержания стабилизатора выраженно увеличивает показатель текучести расплава. Практически стабильными со временем экспозиции остаются значения ПТР образцов ПЭЭК с 1 % стабилизатора; введение 1,5 и 2,0 % Hostanox «Р-EPQ» приводит к закономерному росту значений ПТР (на 38–50 % при $t = 60$ мин). Критерию термостабильности расплава (изменение ПТР не более ± 15 %) строго соответствуют образцы с 0,5–1,0 % стабилизатора, а абсолютные значения ПТР всех составов (35–60 г/(10 мин)) укладываются в интервал вполне приемлемых с технологической точки зрения.

По данным результатам можно сделать предположение о том, что данный стабилизатор при увеличении его содержания уменьшает влияние сшивания на вязкость расплава ПЭЭК.

Отличие концентрационной зависимости ПТР образцов ПЭЭК, стабилизированных Ethaphos 368, состоит в том, что вначале имеет место увеличение вязкости расплава до содержания стабилизатора 1–1,25 %, «обращение» хода зависимости происходит при более высоком (на 1 %) содержании стабилизатора. Отметим, что начальное значение ПТР для образцов с содержанием 1,5 % Ethaphos 368 почти в 1,5 раза ниже, чем у исходного ПЭЭК.

Менее однозначны временная и концентрационная зависимости ПТР образцов, стабилизированных Chinox 626, при его концентрациях, не превышающих 1 %. Снижение ПТР может быть связано с процессами разветвления и сшивки [13, 18, 19], которые могут оказать влияние на тепловые характеристики полимера, в частности, на температуру стеклования, плавления, а также кристаллическую структуру. Это влияние подтверждается результатами ДСК-анализа (табл. 2). Там же приведены свойства ПЭЭК, стабилизированного 1 % Hostanox «Р-EPQ».

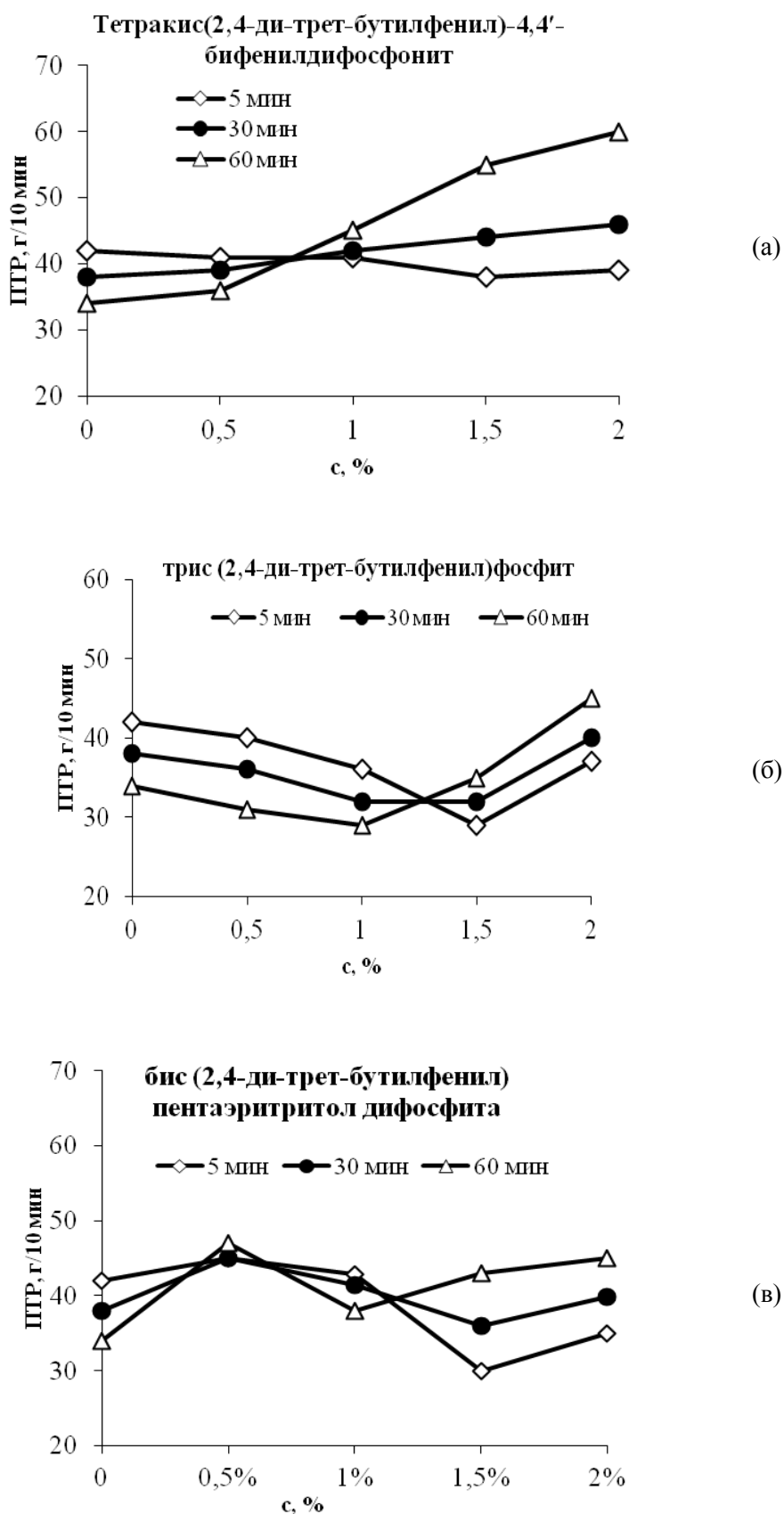


Рис. 2. Влияние содержания стабилизаторов Hostanox «Р-ЕРQ» (а), Ethaphos 368 (б) и Chinox 626 (в) на термостабильность расплава ПЭЭК

Таблица 2

Термические свойства нестабилизированного ПЭЭК и ПЭЭК+1% Hostanox «P-EPQ»

№ п/п	Состав образца	Температура стеклования, °С	Температура плавления, °С	Степень кристалличности, %
1	ПЭЭК (до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	147	342,4	31
2	ПЭЭК (после 30-минутной экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	150	340,9	25
3	ПЭЭК+1% Hostanox «P-EPQ» (до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	148,2	340,2	32
4	ПЭЭК+1% Hostanox «P-EPQ» (после 30-минутной экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	148,6	340,2	31

Как видно из таблицы, повышение температуры стеклования нестабилизированного ПЭЭК с одновременным снижением температуры плавления и степени кристалличности позволяет судить о протекании и интенсивности процессов сшивки и разветвления в полимере при его термообработке. Из данных таблицы очевидна высокая стабильность указанных характеристик образца ПЭЭК, содержащего Hostanox «P-EPQ».

Стабилизатор Hostanox «P-EPQ», по нашему мнению, по совокупности приведенных выше результатов и данных газохроматографического анализа [17] является наиболее эффективным стабилизатором по отношению к термоокислительной деструкции ПЭЭК.

Противоположный указанному эффект уменьшения вязкости расплава полимера может быть обусловлено двумя факторами: деструкцией полимерной матрицы и уменьшением молекулярной массы, так и пластификацией без существенного изменения конфигурации. Признаком протекания деструкционных процессов может служить их последствие – уменьшение молекулярной массы полимера. Поэтому далее представляла интерес оценка молекулярно-массовых характеристик стабилизированного ПЭЭК в сравнении с исходным. Для этого была определена вязкость ПЭЭК и его стабилизированных образцов. Сравнение вязкостных характеристик исходных образцов и образцов, выдержанных при температуре переработки полимера (380 °С) в канале прибора для измерения ПТР, приведено в табл. 3.

Таблица 3

Приведенная вязкость исходных образцов и образцов, выдержанных при 380 °С в экструзионном пластометре в течение 30 мин

№ п/п	Состав образца	$\eta_{\text{прив.}}$, дЛ/г
1	ПЭЭК (до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	0,55
2	ПЭЭК (после экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	Не растворяется
3	ПЭЭК+1% Hostanox «P-EPQ» (до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	0,65
4	ПЭЭК+1% Hostanox «P-EPQ» (после экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ)	0,6

Нестабилизированный ПЭЭК после такой термообработки не растворяется в серной кислоте, что свидетельствует о прошедших процессах его структурирования. При этом хорошо растворяются после термообработки стабилизированные образцы. Более того, наблюдается некоторое увеличение вязкости ПЭЭК, стабилизированного 1 % Hostanox «P-EPQ», что может служить свидетельством сохранения молекулярно-массовых характеристик и уменьшения дефектности структуры стабилизированного ПЭЭК после термообработки.

Для обнаружения и сравнения дефектности исходного и стабилизированного ПЭЭК использована ИК-спектроскопия. Оказалось, что ИК-спектры исходного и стабилизированного ПЭЭК, подвергнутых термообработке, обнаруживают существенное различие (рис. 3).

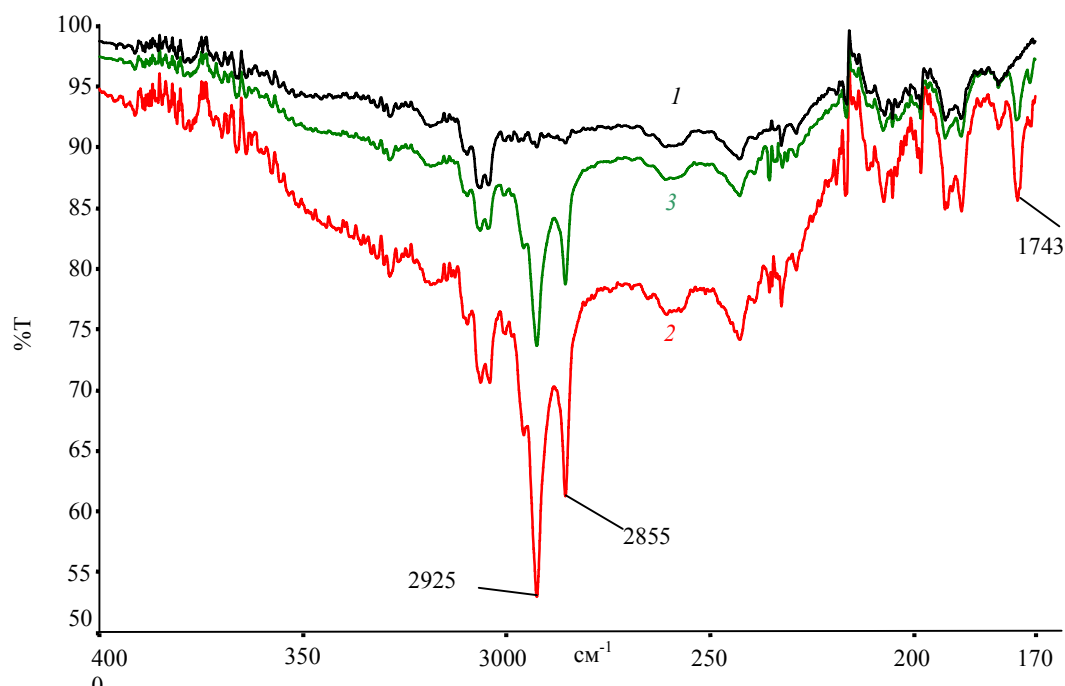


Рис. 3. ИК-спектры ПЭЭК и его стабилизированных образцов: 1 – ПЭЭК до экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ; 2 – ПЭЭК после 30-минутной экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ; 3 – ПЭЭК + 1 % Hostanox «Р-EPQ» после 30-минутной экспозиции в камере нагрева прибора ИИРТ

О протекании процессов деструкции в ПЭЭК свидетельствует появление полос поглощения карбонильной группы ($C=O$) в области $1540\text{--}1870\text{ см}^{-1}$ и повышение интенсивности алифатических групп (в области $2854\text{--}2925\text{ см}^{-1}$). В ИК-спектре ПЭЭК после выдержки в камере нагрева прибора ИИРТ в течение 30 минут при 380 °C появляются пики при частотах 1743 ; 2855 ; 2925 см^{-1} , которые практически не заметны в спектре исходного ПЭЭК. Как видно из рис. 3, глубина указанных пиков поглощения существенно ниже у ПЭЭК, стабилизированного 1 % Hostanox «Р-EPQ», что подтверждает его эффективность в подавлении процессов термоокислительной деструкции ПЭЭК.

Одна из конечных целей стабилизации конструкционных полимеров, к которым относится ПЭЭК – сохранение и/или улучшение эксплуатационных деформационно-прочностных характеристик. В настоящей работе эффективность стабилизатора оценивалась и по влиянию на физико-механические характеристики полимера: при трехточечном изгибе, одноосном растяжении (квазистатические испытания) и ударная вязкость в испытаниях по Изоду.

Как видно из табл. 4, по значениям модуля упругости при изгибе и растяжении, напряжения разрушения и предела текучести при растяжении стабилизированный ПЭЭК не уступает исходному полимеру или превосходит его.

Таблица 4

Физико-механические свойства исходного и стабилизированного ПЭЭК

№ п/п	Параметр	ПЭЭК	ПЭЭК +1 % Hostanox
1	Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,70	3,74
2	Термическая усадка, %	1,8	1,9
3	Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	3 144,0	3 031,0
4	Прочность при разрыве, МПа	85,0	86,0
5	Предел текучести при растяжении, МПа	97,2	94,7
6	Относительное удлинение, %	23,3	36,0
7	Ударная вязкость, кДж/м^2 (без надреза)	21,9	38,3

Более того, эффект стабилизации ярко проявляется в увеличении пластичности стабилизированного ПЭЭК более пластичен (относительное удлинение стабилизированного ПЭЭК при разрыве выше более чем в 1,5 раза), а его ударная вязкость выше на 75 %.

Выводы

Концентрационные зависимости и характер изменения со временем ПТР исходного и стабилизированного ПЭЭК позволяют считать, что фосфорсодержащий стабилизатор существенно уменьшает степень сшивания полимера и сохраняет молекулярную массу полимера после воздействия тепловых нагрузок при экструзии (не уменьшается приведенная вязкость полимера).

Эффективность фосфорорганического стабилизатора подтверждается ИК-спектроскопическим анализом и результатами исследования термических, деформационно-прочностных свойств исходного и стабилизированного ПЭЭК.

Библиография

1. May R., Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., Menges G., Kroschwitz J.I. (Eds.) Polyetheretherketones // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. 1988. P. 313–32.
2. Najeeb S., Zafar M.S., Khurshid Z., Siddiqui F. Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics // Journal of prosthodontic research. 2016. V. 60, N 1. P. 12–19.
3. Shakhmurzova, K., Kurdanova, Z., Zhansitov, A., Balagova, M., Khashirova, S. Synthesis of aromatic polyether ketones by electrophilic substitution // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. P. 456–465.
4. Patel P., Hull T.R., McCabe R.W., Flath D., Grasmeder J., and Percy M.e. Mechanism of Thermal Decomposition of Poly(Ether Ether Ketone) (PEEK) // Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95, N 5. P. 709–718.
5. Patel P. Investigation of the Fire Behaviour of PEEK based Polymers and Compounds: a thesis submitted in partial fulfilment for the requirements of the degree of Doctor of Philosophy. – February 2011. – 211 p.
6. Day M., Cooney J.D., Wiles D.M. The thermal stability of poly (aryl-ether-ether-ketone) as assessed by thermogravimetry // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 38, N 2. P. 323–337.
7. Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shetov R.A., Baikaziev A.E., Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu. Synthesis and properties of polyetheretherketones for 3D-printing // Fibre Chemistry. 2018. V. 49, N 6. P. 414–419.
8. Шаов А.Х., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В., Моллаева Ж.М., Шогенов Р.Р., Абрегов Р.А., Гажев И.З. Исследование термостабильности полиэтилена высокой плотности, содержащего фосфорорганические соединения, как инструмент мониторинга возможности рециклинга полимера // Известия КБГУ. 2017. Т. VII, № 1. С. 54–58.
9. Ambrogi V., Cerruti P., Carfagna C., Malinconico M., Marturano V., Perrotti M., Persico P. Natural antioxidants for polypropylene stabilization // Polym. Degrad. Stab. 2011. V. 96. P. 2152–2158.
10. Kriston I., Orbán-Mester A., Nagy G., Staniek P., Földes E., Pukánszky B. Melt stabilisation of Phillips-type polyethylene. Part I: the role of phenolic and phosphorous antioxidants // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94, N 4. P. 719–729.
11. Kriston I., Orbán-Mester A., Nagy G., Staniek P., Földes E., Pukánszky B. Melt stabilisation of Phillips-type polyethylene. Part II: correlation between additive consumption and polymer properties // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94, N 9. P. 1448–1456.
12. Földes E., Maloschik E., Kriston I., Staniek P., Pukánszky B. Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips-type polyethylene // Polym. Degrad. Stab. 2006. V. 91, N 3. P. 479–487.
13. Zhou Zheng, Zhou Fu-gui, Zhang Shu-ling, Mu Jian-xin, Yue Xi-gui and Wang Gui-bin. Evaluation of stabilization performances of antioxidants in poly(ether ether ketone) // Chem. Res. Chinese Universities. 2012. V. 28, N 5. P. 907–911.
14. Shakhmurzova K., Kurdanova Z., Zhansitov A., Balagova M., Khashirova S. Synthesis of aromatic polyether ketones by electrophilic substitution // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. P. 456–465.
15. ГОСТ 56724-2015, Р 55134. «Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Ч. 3. Определение температуры и энтальпии плавления и кристаллизации».

16. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Kurdanova Z.I., Kuchmenova L.K., Khashirova S.Y. Investigation of thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ether ether ketone) by gas chromatography // Chinese Journal of Chromatography (Se Pu). 2018. V. 36, N 4. P. 395–399.

17. Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Khakyasheva E.V., Khashirova S.Yu. Study of thermo-oxidative transformations of unstabilized and stabilized poly(ether ether ketone) // Polymer Science. Series B. 2019. V. 61, N 5. P. 582–588.

18. Niu Y.M., Wang G., Zhang S., Na Y. Thermal crosslinking behavior of poly (aryl ether ketone) copolymers containing naphthalene moieties // Polymer International 2005. V. 51, N 1. P. 180–184.

19. Zhou Z., Zhang S.L., Mu J.X., Jiang Z.H., Wang G.B. Effect of antioxidants on the stability of poly (ether ether ketone) and the investigation on the effect mechanism of the antioxidants to poly (ether ether ketone) // J. Macromol. Sci. Part A. 2012. V. 49. P. 571–577.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРБИЯ В КОМПЛЕКСЕ С НОЛИЦИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Хасанов В.В.^{*}, Шетов Р.А., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Бегиева М.Б., Гошокова М.М.

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

**vlad.khasanov.2017@mail.ru*

В работе получен не описанный ранее в литературе комплекс тербия с нолицином – синтетическим антибиотиком группы фторхинолонов. С помощью методов люминесцентной спектроскопии изучены его не характерные для соединений лантанидов люминесцентные свойства. Подобраны оптимальные условия комплексообразования и разработана высокочувствительная методика определения тербия в различных объектах люминесцентным методом.

Ключевые слова: лантаноиды, нолицин, антибиотик, комплексные соединения, люминесценция.

LUMINESCENT DETERMINATION OF TERBIUM IN THE COMPLEX WITH NOLICINE IN THE PRESENCE OF SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES

Khasanov V.V., Shetov R.A., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Begieva M.B., Goshokova M.M.

Kabardino-Balkarian State University

In the work a complex of terbium with nolicin, a synthetic antibiotic of the fluoroquinolone group, which was not previously described in the literature, was obtained. Using luminescence spectroscopy methods, its luminescent properties, which are not typical for lanthanide compounds, have been studied. The optimal conditions for complexation were selected and a highly sensitive method for the determination of terbium in various objects by the luminescent method was developed.

Keywords: lanthanides, nolicine, antibiotic, complex compounds, luminescence.

Введение. Исследование люминесцентных свойств координационных соединений лантаноидов с органическими лигандами является одним из быстро развивающихся направлений современной аналитической и координационной химии. Научные достижения в технологии получения и очистки соединений редкоземельных элементов обуславливают их широкое применение в различных областях науки, техники и промышленности, в том числе в сфере высоких технологий. Уникальные фотофизические и магнитно-релаксационные характеристики делают лантанид-ионы перспективными кандидатами для создания на их основе люминесцентных сенсоров и парамагнитных зондов для применения в биоаналитических и медицинских целях.

В частности, использование люминесцентных комплексов лантанид-ионов обеспечивает высокое соотношение «сигнал:шум». Кроме того, в отличие от чисто органических хромофоров, для таких комплексов становится возможным создание и оптимизация их сенсорной функции за счет смешанно-лигандного комплексообразования и перелигандирования [1–7]. Такие возможности и характеристики лантанидов ставят перед учеными химиками-аналитиками проблему разработки новых, более совершенных, дешевых и экспрессных методов их определения, новых технологий получения и очистки их соединений.

Электронные спектры ионов лантаноидов обусловлены f-f-переходами в 4f-слое, экранированном от воздействия полей замкнутыми электронными 5s- и 5p-оболочками, что обеспечивает сужение линии испускания до 10 нм, недостижимое для других люминофоров. В то же время запрет по четности на переходы внутри одной и той же электронной конфигурации приводит к эффективности люминесценции свободных ионов. Частичное снятие запрета по четности может быть достигнуто в ре-

зультате «подмешивания» к состояниям $4f^n$ -электронной конфигурации состояний возбужденных электронных уровней лиганда. Вследствие этого интенсивность люминесценции ионов лантаноидов резко увеличивается при образовании комплексов с органическими лигандами определенного типа.

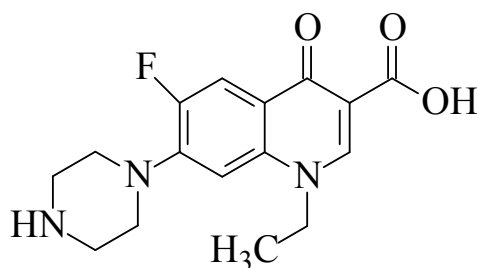
Разделение смеси различных лантанидов осложняется близостью химических свойств последних. Химические методы анализа лантанидов используются в основном либо для определения их общего содержания, либо для раздельного определения смеси элементов цериевой и иттриевой подгрупп [8–10]. Для определения индивидуальных лантанидов общепризнанными и универсальными являются спектрофотометрические и люминесцентные методы анализа, которые отличаются от других физических и физико-химических методов простотой выполнения и низкими пределами обнаружения редкоземельных элементов (РЗЭ) [10–14].

В настоящей работе изучены люминесцентные свойства тербия в комплексе с антибиотиком широкого спектра действия из группы фторхинолонов – нолицином в отсутствие и в присутствии ПАВ, проведен поиск способов повышения чувствительности и селективности реакции тербия с нолицином с целью разработки нового люминесцентного метода определения тербия в различных природных и промышленных объектах.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Раствор хлорида тербия готовили из соответствующего оксида тербия Tb_4O_7 (чистотой не ниже 99,5–99,9 %). Предварительно оксид прокаливали в течение 1 ч в муфельной печи при температуре 700 °С и охлаждали в эксикаторе. Соответствующую навеску оксида обрабатывали соляной кислотой HCl (1:1), непрерывно перемешивая и при этом параллельно добавляя в раствор по каплям концентрированный раствор H_2O_2 ; затем выпаривали, а сухой остаток растворяли в дистиллированной воде для получения концентрации 1 мг/мл или 1,1 М. Растворы с меньшей концентрацией готовили их разбавлением. Концентрацию растворов хлорида тербия контролировали трилонометрическим методом. Титрование проводили в присутствии индикаторов тимолового синего и арсенazo, а также уротропина (рН).

Растворы органического реагента нолицина готовили из точной навески коммерческого образца препарата. Для приготовления $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора брали навеску нолицина, равную 0,007975 г, растворяли в подогретом этиловом спирте, затем переносили в мерную колбу на 25 мл и доводили до метки этиловым спиртом.



Перед использованием органические реагенты подвергали трехкратной перекристаллизации. Растворы с меньшей концентрацией готовили соответствующим разбавлением. Используемые в работе растворы ПАВ – этоний, хлорид децилпиридиния (ДЦПСи), бромид цетилпиридиния (ЦПВг) готовили растворением точной навески в дистиллированной воде. Водные растворы ПАВ имели 0,1 %-ную или $1 \cdot 10^{-2}$ М концентрацию. Для создания различных значений рН использовали растворы аммиака, хлористоводородной кислоты, уротропина, гидроксида калия и натрия из коммерческих образцов.

Измерение рН растворов комплексов, реактивов, хлоридов РЗЭ производили на рН-метре InoLab-PH-720 с рН-электродом Sen TiX(WTW). Ошибка измерения составляла не более 0,01 ед. в термостатирующей ячейке при 298 К. Калибровку рН-метра проводили и использованием стандартных буферных растворов.

Спектры люминесценции регистрировали с помощью люминесцентной установки, собранной из спектрометра ДФС-24 с самописцем КСП-4.

Методика работы. В пробирки вместимостью 20 мл помещали раствор хлорида РЗЭ и нужные количества реагентов. Создавали необходимые значения рН растворов. Объем доводили до 10 мл и измеряли оптическую плотность (А) в кювете с $l = 10$ мм относительно раствора холостого опыта. Для измерения $I_{\text{люм}}$ растворы комплексов готовили таким же образом. Для измерения интенсивности полос спектра люминесценции ионов РЗЭ в комплексах шкалу барабана длин волн устанавливали на

20–30 нм до положения максимума полосы люминесценции, открывали затвор перед осветителем и одновременно включали развертку длин волн и лентопротяжный механизм самописца. По окончании записи барабан шкалы длин волн возвращали в исходное положение, и таким образом записывали спектры люминесценции растворов. Относительная интенсивность полос измерялась линейкой с миллиметровыми делениями. Основание начала и конца полосы люминесценции соединяли линией, и из вершины пика опускали перпендикуляр до пересечения с этой линией.

Результаты и их обсуждение. При добавлении к раствору тербия раствора нолицина, доведении pH до 6,0 и облучении УФ-светом наблюдается яркая люминесценция зеленого цвета, характерная для ионов тербия. На *рис. 1* представлена запись спектра люминесценции в интервале длин волн 510–580 нм хлорида тербия, реагента нолицина и комплекса Tb с нолицином. Раствор хлорида тербия не дает никаких пиков. С чистым реагентом нолицином наблюдается еле заметный и улавливающийся с трудом из-за низкой интенсивности свечения пик при $\lambda = 554$ нм.

В интервале длин волн от 540 до 560 нм наблюдается два максимума люминесценции комплекса тербия с нолицином: один при $\lambda = 522$ нм, по всей видимости связанный с переходом $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ и второй – при $\lambda = 545$ нм, с большой долей вероятности соответствующий переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$. Максимум свечения комплекса Tb с нолицином ярко-зеленого цвета наблюдается при $\lambda = 545$ нм.

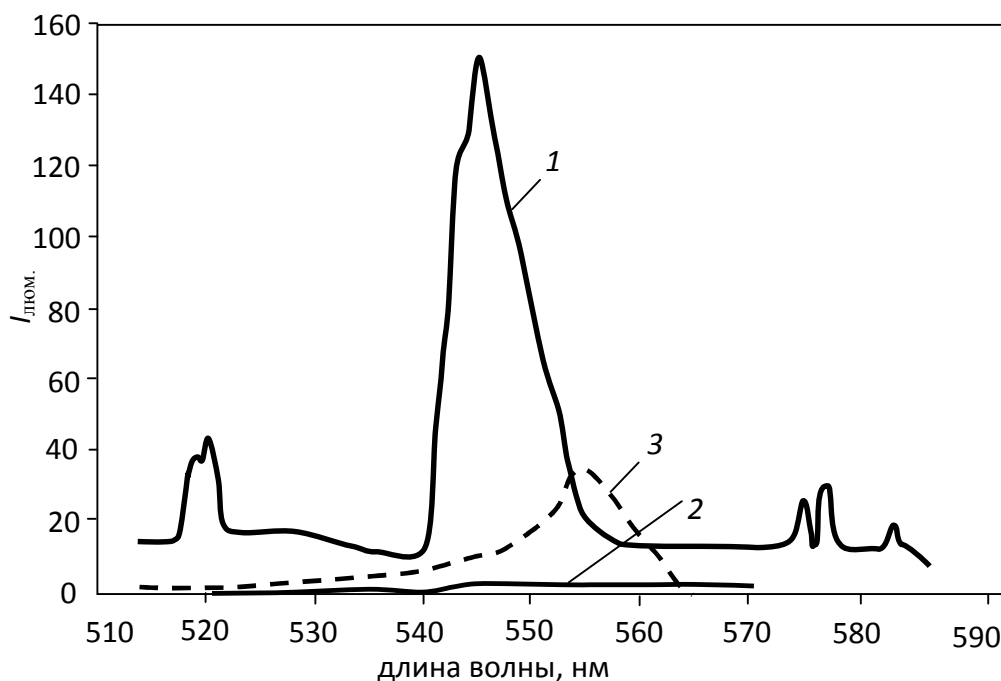


Рис. 1. Спектры люминесценции комплекса тербий:нолицин (1), раствора нолицина (2), тербия (3)

Как известно, одним из важных параметров, характеризующим влияние окружения на 4f-оболочку иона лантанида, является соотношение интенсивностей двух полос (ξ) спектра люминесценции иона лантанида – 1) соответствующей «сверхчувствительному» переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, 2) соответствующей магнитно-дипольному переходу $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$. Учитывая эту важность, нами был рассчитан этот параметр (ξ) на основании записи интенсивности люминесценции растворов комплексов тербия с нолицином при длинах волн 522 нм и 545 нм. Он оказался равным:

$$\xi = \frac{I_{^5D_4 \rightarrow ^7F_6}}{I_{^5D_4 \rightarrow ^7F_5}} = 3,48. \quad (1)$$

Сравнивая значение $\xi = 3,48$ с раствором аква-иона тербия $\xi = 3,02$, можно сделать вывод о влиянии поля лиганда в данном комплексе.

Соотношение компонентов в комплексе тербия было определено методом изомолярных серий и молярных отношений. Для этого брали растворы хлорида тербия и нолицина в антибатных соотношениях от 0:10 до 10:0, сохраняя неизменным общий объем раствора при оптимальных значениях pH: $V_{Me} + V_R = V = \text{const}$. Полученные данные (*рис. 2*) свидетельствуют о том, что соотношение компонен-

тов в комплексе Tb с нолицином составляет 1:1. Учитывая существенное влияние pH раствора на комплексообразование, исследовали зависимость интенсивность люминесценции $I_{\text{люм.}}$ тербия от pH раствора, создаваемого добавлением разбавленных растворов HCl (1:10) и NH_4OH (1:10). Максимальная $I_{\text{люм.}}$ раствора комплекса тербия с нолицином наблюдается в интервале pH = 5,8–6,0 с максимумом pH = 5,9 (рис. 3). Для раствора, содержащего 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М Tb, достаточным является добавление 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора нолицина. Согласно результатам исследования, комплекс Tb с нолицином в растворе созревает за 40 мин после сливания всех реагентов, затем происходит некоторый спад, и уже на 80-й минуте интенсивность остается стабильной и постоянной в течение 8 часов.

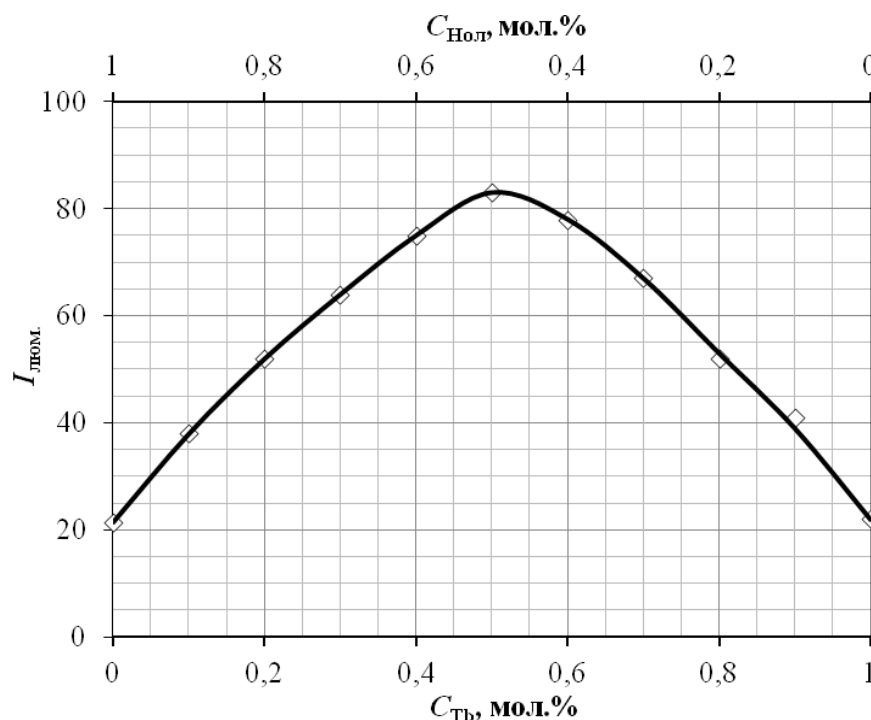


Рис. 2. Состав комплекса Tb:нолицин (методом изомолярной серии)

Изучено влияние различных растворителей на $I_{\text{люм.}}$ комплекса Tb с нолицином: воды, этилового спирта, ацетона, толуола, четыреххлористого углерода, изопропилового спирта, хлороформа и др. Как показали опыты, наибольшая интенсивность люминесценции растворов комплекса Tb с нолицином наблюдается в водно-спиртовых растворах.

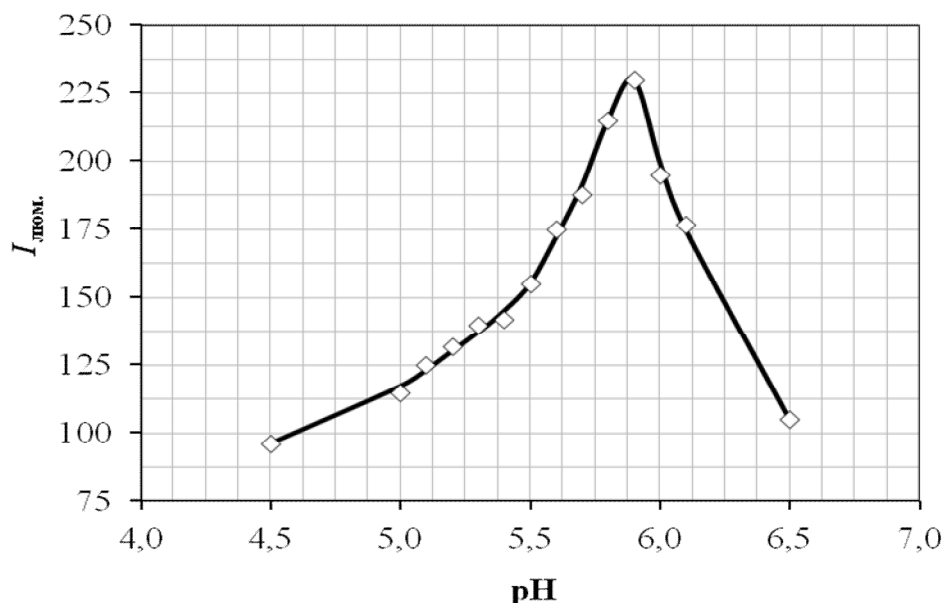


Рис. 3. Зависимость $I_{\text{люм.}}$ от pH раствора

Изучено влияние посторонних лантанидов на интенсивность люминесценции раствора образующегося комплексного соединения Tb с нолицином. Для этого брали 1 мл 10^{-3} М раствора тербия, 1 мл 10^{-3} М раствора нолицина, создавали pH = 5,9. Через 40 мин измеряли $I_{\text{люм.}}$ растворов комплекса Tb с нолицином при $\lambda = 545$ нм. Результаты исследования влияния индивидуальных РЗЭ на интенсивность свечения раствора комплекса тербия с нолицином представлены на рис. 4. Как видно из диаграммы, разные РЗЭ по разному влияют на интенсивность люминесценции – уменьшают следующие элементы: Pr, Nd, Tm, Sm, Cd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu и увеличивают La на 23 %, Eu на 11 %. Таким образом, сильным гасителем является Lu, а сенсibilизатором – лантан. Нижний предел обнаружения Tb в комплексе с нолицином равен $7,51 \cdot 10^{-8}$ мг/мл Tb.

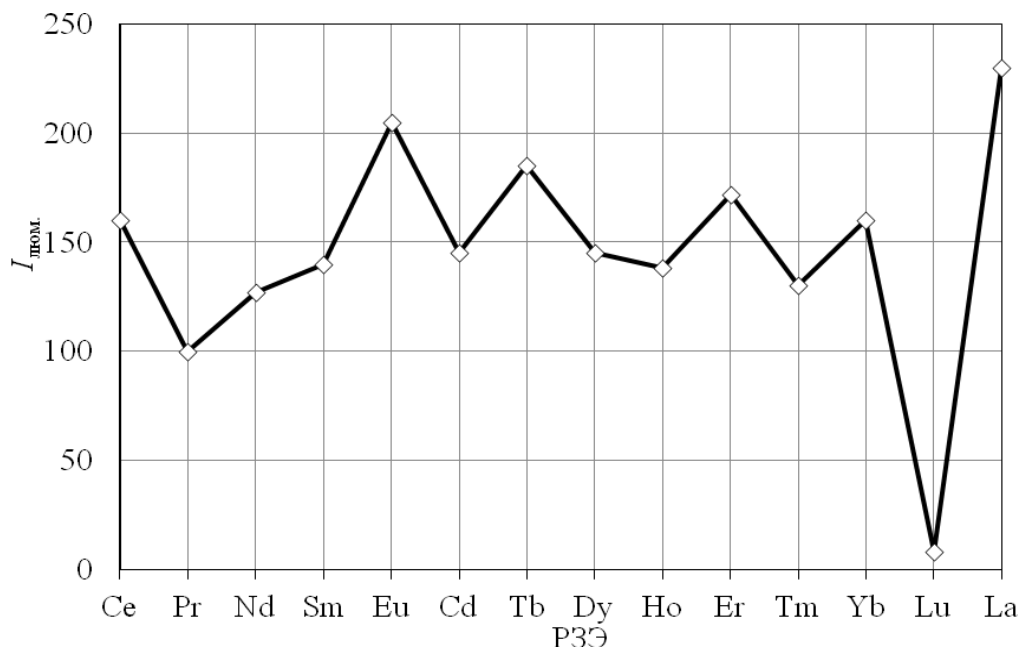


Рис. 4. Влияние посторонних РЗЭ на $I_{\text{люм.}}$ раствора комплекса

Результатом проведенного нами в работе эксперимента по исследованию влияния ПАВ (этоний, хлорид децилпиридиния (ДЦПЦИ), бромид цетилпиридиния (ЦПБр)) на интенсивность люминесцентного свечения ионов Tb в растворах комплексов с нолицином установлено увеличение интенсивности квантового выхода люминесценции ионов тербия при введении в раствор бромид цетилпиридиния (ЦПБр).

Соотношение компонентов в комплексе в мицеллярной среде равно Tb:нолицин:ЦПБр = 1:1:13. Максимальное значение $I_{\text{люм.}}$ раствора комплекса Tb с нолицином в мицеллярной среде проявляется в интервале pH = 5,9–6,5. Максимум свечения раствора комплекса достигается через 40 мин после сливания всех реагентов и далее остается постоянным более 8 часов. При облучении УФ-светом раствора соли Tb с нолицином в присутствии ДЦПХ и этония $I_{\text{люм.}}$ снижается за 40 мин на 45%. Нижний предел обнаружения Tb в комплексе с нолицином в присутствии бромидцетилпиридиния (ЦПБр) снижается на два порядка в мицеллярной среде и составляет $7,5 \cdot 10^{-11}$ г/мл Tb.

Выводы. Получен не описанный ранее в литературе комплекс тербия с нолицином – синтетическим антибиотиком группы фторхинолонов; изучены его не характерные для соединений лантанидов люминесцентные свойства с помощью методов люминесцентной спектроскопии; установлено существование новой яркой люминесцентной реакции зеленого цвета тербия с нолицином.

Согласно полученным закономерностям установлено, что при содержании фторхинолиновой группы в молекуле органического лиганда наблюдается высокая интенсивность люминесценции ионов тербия зеленого цвета, увеличение растворимости, устойчивости комплекса и снижение предела обнаружения искомого элемента.

Подобраны оптимальные условия комплексообразования тербия с нолицином; разработана высокочувствительная методика определения тербия и анализ их смесей по люминесценции комплексов этого элемента в мицеллярных средах в различных объектах с нижним пределом обнаружения $7,5 \cdot 10^{-8}$ мг/мл Tb.

Библиография

1. Смирнова Т.Д., Штыкова С.Н., Парашенко И.И. Флуориметрическое определение европия, основанное на переносе энергии возбуждения в организованных средах // Цветные металлы. Химия. 2009. № 11. С. 55–58.
2. Калиновская И.В., Мамаев А.Ю., Карасев В.Е. Люминесценция неодима(III) в разнолигандных соединениях с β -дикетонами // Журн. орг. химии. 2011. Т. 81, вып. 7. С. 1057–1061.
3. Reddy M.L., Diviya V., Pavithran R. Visible-light sensitized luminescent europium(III)- β -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 15249–15262. DOI: 10.1039/c3dt52238e.
4. Quici S., Barigelletti F., Armelao L. Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials // Coord. Chem. Rev. 2010. V. 2. P. 487–505. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.07.025.
5. Werts M.H.V., Woudenberg R.H., Emmerink P.G., Gassel R. van. Horstraat J.V., Verhoeven J.W. A near-infrared luminescent label based on Yb(III) Ions and its application in a fluoroimmunoassay // Angew. Chem. Intern. – Ed. 2000. – V. 39. – No. 24. – P. 4542–4544. DOI: 10.1002/1521-3773(20001215)39:24<4542:AID-ANIE4542>3.0.CO;2-C.
6. Bakhmetyev V.V., Lebedev L.A., Masenko I.B., Bogdanov S.P., Sovestnov A.E., Minakova T.S., Minakova L.YU., Sychoy M.M. Luminescent Materials on the Basis of Yttrium Oxide and Yttrium Aluminum Garnet Used for Photodynamic Therapy // Key Eng. Materials. 2015. V. 670. P. 232–238. – DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.670.232.
7. Hyoung Sun Yoo, Ho Seong Jang, Won Bin Im, Jong Hyuk Rang, Duk Young Jeon. Particle size control of a monodisperse spherical $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor and its photoluminescence properties // J. Mater. Res. 2007. V. 22, N 7. P. 2017–2024. DOI: 10.1557/jmr.2007.0257.
8. Liu Xingwang, Wang Na, Suo Quanling. Synthesis and luminescence of rare earth ternary complexes consisting of Eu(III), β -diketones and 1,10-phenantroline // J. RE. 2009. V. 26. P. 778–781. DOI: 10.1016/S1002-0721(09)60004-1.
9. Reddy M.L., Diviya V., Ravithran R. Visible-light sensitized luminescent europium(III)- β -diketonate complexes: bioprobes for cellular imaging // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 15249–15262. DOI: 10.1039/c3dt52238e.
10. Чернова О.В., Жуковин С.В. Кинетика восстановления ионов тербия в эквимольном расплаве хлоридов натрия и калия // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63, вып. 1. С. 58–63. DOI: 10.6060. ivkkt.20206301.605.
11. Белоусов Ю.А., Дроздов А.А. Люминесцентные комплексы лантанидов // Природа. 2012. № 8. С. 39–45.
12. Алакаева Л.А., Тхамоков А.К. Эфиры производных сульфосалициловой кислоты как новые люминесцентные реагента на тербий // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 16–19.
13. Алакаева Л.А., Ульбашева Р.Д. Люминесцентные методы исследования комплексных соединений. Нальчик: КБГУ, 2003. 58 с.
14. Матюшкина Ю.И., Шабарин А.А. Изучение анионообменной экстракции некоторых анионных комплексов железа (III) органическими растворами четвертичных аммониевых солей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62, вып. 2. С. 25–30. DOI: 10.6060. ivkkt.20196202.5782.

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГУАНИДИНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРОВ АКРИЛОВОГО РЯДА
И ПРОИЗВОДНЫХ ДИАЛКИЛДИАЛЛИЛАММОНИЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ
РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ В МЕДИЦИНСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ**

Хаширова С.С., Виндижева А.С., Барокова Е.Б., Блиева Л.З., Хараева З.Ф.*

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

* irafe@yandex.ru

*Исследованы образцы новых дезинфицирующих веществ на основе сополимеров ДАДМАХ и метилакрилатгуанидина (МАГ). Изучено наличие прямого антибактериального эффекта и эффективности обработки различных поверхностей новыми дезинфицирующими веществами в отношении штаммов *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Выявлено, что полимерные материалы способны проявлять бактерицидные свойства на различных поверхностях и сохранять их на протяжении определенного промежутка времени, что открывает широкие возможности для направленного конструирования новых дезинфектантов и использования их в профилактике внутрибольничных инфекций.*

Ключевые слова: гуанидинсодержащие полиэлектролиты, устойчивость к дезинфектантам, бактерицидный эффект, профилактика внутрибольничных инфекций.

**PROSPECTS FOR THE USE OF GUANIDINE-CONTAINING POLYELECTROLYTES BASED
ON ACRYLIC MONOMERS AND DIALKYLDIALLYLAMMONIUM DERIVATIVES FOR
THE TREATMENT OF VARIOUS SURFACES IN MEDICAL INSTITUTIONS**

Khashirova S.S., Vindizheva A.S., Barokova E.B., Blieva L.Z., Kharaeva Z.F.

Kabardino-Balkarian State University

*Samples of new disinfectants based on copolymers of DADMAC and methyl acrylate guanidine (MAG) were studied. The presence of a direct antibacterial effect and the effectiveness of treatment of various surfaces with new disinfectants against strains of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* was studied. It was revealed that polymeric materials are capable of exhibiting bactericidal properties on various surfaces and retaining them for a certain period of time, which opens up wide opportunities for the targeted design of new disinfectants and their use in the prevention of nosocomial infections.*

Keywords: guanidine-containing polyelectrolytes, resistance to disinfectants, bactericidal effect, prevention of nosocomial infections.

Повышенная устойчивость патогенных и условно-патогенных микроорганизмов к противомикробным препаратам привела к увеличению заболеваемости и смертности от инфекционных заболеваний во всем мире [1]. Особенно остро проблема резистентности к дезинфицирующим средствам и антибиотикам стоит в случае госпитальных инфекций [2, 3]. Штаммы возбудителей внутрибольничных инфекций приспосабливаются к новым антимикробным средствам, выживают на поверхностях приборов, мебели, инструментария несмотря на регулярную санитарную обработку и становятся возбудителями нозокомиальных инфекций у ослабленных пациентов, особенно у длительно находящихся в условиях стационаров [3, 4]. Дезинфицирующие средства, применяемые в настоящее время, могут иметь различную эффективность при обработке поверхностей из стекла, пластика, металла [5]. В связи с этим актуальна разработка новых антимикробных средств широкого спектра применения, к которым нет резистентности у микробов.

Полимеры с желаемыми биоцидными свойствами, способные конъюгировать с другими противовирусными и противомикробными соединениями, являются перспективными для замены малоэф-

фективных или вовсе неэффективных препаратов. Многолетние исследования в области химии открыли возможности для разработки и синтеза соединений, обладающих антибактериальной и анти-вирусной активностью.

Противомикробный препарат нового типа должен быть не только эффективным против бактерий, но и противостоять возможному развитию устойчивости бактерий. Одними из таких выступают гуанидиновые соединения, однако использование гуанидиновых соединений в качестве самостоятельных препаратов не вызывают нужного эффекта. Целесообразным является использование гуанидиновых соединений совместно с веществами, содержащие в своем составе химически активные функциональные группы.

Из области научных исследований известно, что кислоты акрилового ряда, содержащие химически активные функциональные группы, представляют перспективный ряд мономеров, поскольку полученные на их основе полимеры и сополимеры могут сохранять потенциал активности, являясь удобными носителями, в том числе и биологически активных веществ [6]. В частности использование гомо- и сополимеров на основе известного катионогенного мономера N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ДАДМАХ) является актуальным, традиционным для многих отраслей промышленности [7].

Присутствие в элементарном звене полимеров гуанидиновой группы способно придавать высокую биоцидную активность [8]. Хорошо известно, что соединения, содержащие в своем составе гуанидиновую группу, обладают широким спектром бактерицидного действия и используются в качестве лечебных препаратов, в том числе антибиотиков [9]. Такие полимеры, как показали исследования - последних лет, могут оказывать комбинированное воздействие на бактериальную клетку, являясь при этом более эффективными и менее опасными по сравнению с низкомолекулярными биоцидными веществами, традиционно используемыми для защиты от микроорганизмов [8].

Исходя из вышесказанного, целью исследования было изучение наличия прямого антибактериального эффекта и эффективности обработки различных поверхностей новыми гуанидинсодержащими полиэлектролитами на основе мономеров акрилового ряда и производных диалкилдиаллиламмония на штаммы *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Материалы и методы. Исходный МАГ синтезировали по известной методике, разработанной авторами [6, 7]. Второй сомономер был получен по модифицированной авторами методике, приведенной в работе [8].

Синтез сополимеров производили по типичной методике радикальной полимеризации в ампулах. Предварительно приготовленные растворы мономеров и инициатора на основе аммония персульфата (ПСА) переносили в ампулы, которые вакуумировали, трижды замораживая и дегазируя, после чего ампулы оттаивались и помещались в термостат для проведения сополимеризации при 60 °С. В табл. 1 представлены количественные соотношения сополимеров и используемого инициатора реакции.

Таблица 1

Количественное соотношение сополимеров и используемого инициатора реакции

Наименование	ДАДМАХ:МАГ, (моль·л ⁻¹)	ПСА, (моль·л ⁻¹)
Пример 1	10:90	5·10 ⁻³
Пример 2	20:80	
Пример 3	90:10	
Пример 4	80:20	
Пример 5	30:70	
Пример 6	40:60	
Пример 7	70:30	
Пример 8	60:40	
Пример 9	50:50	
Пример 10	0,5:95	

Полученные образцы биоцидных материалов подвергались исследованию на антибактериальную активность. Проведено исследование минимальной подавляющей концентрации бактериологической культуры исследуемыми бактерицидными образцами полимера, а также определена степень эффективности обработки различных видов поверхностей образцами полимеров.

Для оценки прямого антибактериального действия полимеров были использованы штаммы золотистого стафилококка (№ 242, 545, 643) и кишечной палочки (№ 131, 132), выделенных с различных поверхностей в хирургических стационарах многопрофильных больниц. Жидкие бактериальные культуры с концентрацией 10⁷ б/мл были нанесены на поверхность питательной среды (мясо-

пептонный агар, Биотехновация, РФ) и равномерно распределены по всей поверхности. В заранее обозначенные сектора были нанесены образцы полимеров по 10 мкл. Чашки инкубировали при 37 °С в течение 24 ч. Наличие прямого антибактериального эффекта оценивали по появлению и величине зоны лизиса в месте нанесения образца полимера. Для определения минимальной подавляющей концентрации образцов полимеров использовали метод, аналогичный методу разведений [10, 11]. Для оценки антипротеазной активности использовали качественную биуретовую реакцию.

В качестве образцов поверхностей для обработки полимерами было выбрано стекло, полипропиленовый пластик, образец резины, никеле-хромовый образец металлических изделий. Для исследования динамики антибактериального эффекта были сделаны серии экспериментов с инкубацией бактериальной культуры на поверхности, обработанной полимером 5, 15, 30 минут с последующей оценкой обсемененности поверхностей. Для оценки длительности сохранения антибактериальной активности полимеров на поверхностях были обработаны полимерами стерильные стеклянные поверхности и оставлены в помещении на 24, 48, 72 часа. Контролем служили поверхности, не обработанные образцами полимеров.

Для сравнительной характеристики антибактериальной активности образцов полимеров дополнительно были проведены серии экспериментов растворами дезинфектантов, применяемых в настоящее время в медицинских учреждениях: 1 % раствор белизны, Дзержинск, РФ, действующее вещество – активный хлор; 0,25 % раствор абактерила, ООО «Рудез», действующие вещества – синергетическая смесь четвертичных аммониевых соединений алкилдиметилбензиламмоний хлорида и алкилдиметилэтилбензиламмоний хлорида (ЧАС) с полигексаметиленгуанидин гидрохлоридом (ПГМГ) и N,N-бис(3-аминопропил) додециламином, РФ; 2 % «БРИЛЛИАНТ® классик» производства ЗАО Центр профилактики «Гигиена-Мед», Россия, действующие вещества – алкилдиметилбензиламмоний хлорид (АДБАХ) 0.9 %, глутаровый альдегид 0.8 %, ПАВы [12, 13, 14].

Статистическую обработку полученных результатов проводили стандартными методами.

Результаты и обсуждение. Экспериментальные данные исследуемых образцов показали, что прямой антибактериальной активностью обладали 3 образца – 2, 4, 5 (рис. 1,2).



Рис. 1. Результаты исследования бактерицидного действия образцов полимеров в отношении штамма *Escherichia coli*



Рис. 2. Результаты исследования бактерицидного действия образцов полимеров в отношении штамма *Staphylococcus aureus*

Диаметр зон лизиса позволяет сделать вывод о более сильной бактерицидной активности 4 и 5 образцов полимеров и менее выраженной активности 2 образца. Выявленная антибактериальная активность проявлялась в отношении грамположительных (*Staphylococcus aureus*) и грамотрицательных (*Escherichia coli*) штаммов. Антибактериальный эффект 2, 4, 5 образцов, по-видимому, связан с протеолитической активностью, так как в биуретовой реакции активными оказались вышеобозначенные полимеры.

МПК для обоих образцов (№ 4 и № 7) в отношении грамположительного (*S. aureus*) и грамотрицательного штамма (*E. coli*) была 0,1 % (1 мг/мл). Наличие протеолитической активности может быть расценено как способ противостояния образованию и способ разрушения биопленок на различных поверхностях в больничных учреждениях. Патологические биопленки могут образовываться не только на слизистых и коже пациентов, но и на поверхностях в больничных учреждениях (пластике, стекле), что приводит к меньшей эффективности антимикробных средств [15, 16, 17].

На следующем этапе были проведены исследования эффективности обработки образцами полимеров различных видов поверхностей. Результаты обработки различных поверхностей продемонстрированы в табл. 2.

Таблица 2

Результаты оценки обработки образцами полимеров различных видов поверхностей

Поверхность	Образец полимера	S.aureus	E.coli
Стекло	4	Единичные колонии	Нет роста
	5	Нет роста	Нет роста
Полипропилен	4	Нет роста	Единичные колонии
	5	Нет роста	Нет роста
Резина	4	Нет роста	Единичные колонии
	5	Нет роста	Нет роста
Никеле-хромовое металлическое изделие	4	Единичные колонии	Единичные колонии
	5	Нет роста	Нет роста
Контроль	–	$10^5 \cdot \text{б/мл}$	$10^5 \cdot \text{б/мл}$

Исследование динамики антибактериального эффекта показало, что полимер действует уже через 5 минут. Результаты полуколичественного метода сравнительной оценки антибактериальной активности образцов полимеров и применяемых в настоящее время растворов дезинфектантов (1 % раствор белизны, Дзержинск, РФ; 0,25 % раствор абактерила, ООО «Рудез», РФ; 2 % «БРИЛЛИАНТ® классик» производства ЗАО Центр профилактики «Гигиена-Мед», Россия; 0,1 % растворы № 4 и № 7 полимеров) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Результаты сравнительной оценки антибактериальной активности образцов полимеров и применяемых в настоящее время растворов дезинфектантов, Lg обсемененности поверхностей (б/мл)

Дезинфицирующий раствор	S.aureus	E.coli
1 % раствор Белизны	$5,0 \pm 1,0^*$	$7,0 \pm 1,0$
0,25 % раствор абактерила	$6,0 \pm 1,0$	$7,0 \pm 1,0$
2 % «БРИЛЛИАНТ® классик»	$6,0 \pm 1,0$	$7,0 \pm 1,0$
0,1 % раствор № 4	$3,0 \pm 1,0^*$	$5,0 \pm 1,0^*$
0,1 % раствор № 5	Нет роста*	Нет роста*
контроль	$7,0 \pm 1,0$	$7,0 \pm 1,0$

*- $p < 0,01$ по сравнению с контрольными пробами

Стоит отметить высокую устойчивость исследованных штаммов в отношении образцов дезинфектантов, применяемых в настоящее время (табл. 3). Штаммы кишечной палочки проявляли большую резистентность по сравнению со стафилококком. Наиболее эффективным в отношении как кишечной палочки, так и стафилококка оказался раствор № 5. Полимер № 4 проявлял большую эффективность в отношении грамположительных бактерий. Для оценки длительности сохранения антибактериальной активности полимеров на поверхностях были обработаны полимерами стерильные стеклянные поверхности и оставлены в помещении на 24, 48, 72 часа. Антибактериальный эффект образца № 5 сохранялся через 48 и 72 часов (со смыва с поверхности обнаружен рост единичных колоний). Образец № 4 сохранял активность в течение 24 часов.

Таким образом, представленные полимерные материалы способны активно проявлять бактерицидные свойства и сохранять их на протяжении определенного промежутка времени, что открывает широкие возможности для направленного конструирования новых лекарственных препаратов с бактерицидными свойствами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, мнемокод 0669-2020-0008.

Библиография

1. Dobrindt U., Hacker J. Nosocomial infections and their control // *Int. J. Med. Microbiol.* 2010. V. 300, N 6. P. 341–414.
2. Balan G.G., Sfarti C.V., Chiriac S.A., Stanciu C., Trifan A. Duodenoscope-associated infections: a review // *Eur. J. Clin. Microbiol. Infect. Dis.* 2019. V. 38, N 12. P. 2205–2213.
3. McGrath E.J., Asmar B.I. Nosocomial infections and multidrug-resistant bacterial organisms in the pediatric intensive care unit // *Indian J. Pediatr.* 2011. V. 78, N 2. P. 176–184.
4. Bleichert P., Bütof L., Rückert C., Herzberg M., Francisco R., Morais P.V., Grass G., Kalinowski J., Nies D.H. Mutant strains of *Escherichia coli* and methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* obtained by laboratory selection to survive on metallic copper surfaces // *Appl. Environ. Microbiol.* 2020. V. 87, N 1. P. 87–88.
5. Protano C., Cammalleri V., Romano Spica V., Valeriani F., Vitali M. Hospital environment as a reservoir for cross transmission: cleaning and disinfection procedures // *Ann. Ig.* 2019. V. 31, N 5. P. 436–448.
6. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Бондаренко Г.Н., Филатова М.П., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Сивов А.Н., Крутько Е.Б. Строение и состав акрилат- и метакрилатгуанидинов, их гомо- и сополимеров с диаллилдиметиламмонийхлоридом // *Нефтехимия.* 2004. № 1. С. 41–59.
7. Zaikov G.E., Malkanduev Yu.A., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M., Martynenko A.I., Sivova L.I., Sivov N.A. Synthesis and potential radical copolymerization of new monomers based on diallylguanidine // *J. Appl. Pol. Sci.* 2004. V. 91. P. 439–444.
8. Nedi J., Harada S., Juizuka O. Cyclopolymerization of diallylamine derivatives in dimethyl sulfoxide // *J. Polymer Sci. A-1.* 1967. V. 5, N 8. P. 1809–1820.
9. Шлейкин А.Г., Скворцова Н.Н., Бландов А.Н. Биохимия: лабораторный практикум. СПб.: 2016. 107 с.
10. NCCLS. Performance standards for antimicrobial susceptibility testing; ninth informational supplement M100-S9. 1999. V. 19, N 1. 17 p.
11. Methods for the determination of susceptibility of bacteria to antimicrobial agents. EUCAST Definitive document // *Clin. Microbiol. Infect.* 1998. V. 4. P. 291–296.
12. Платэ Н.А., Васильев А.Е. Физиологически активные полимеры. М.: Химия, 1986. 296 с.
13. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб.: Гиппократ, 1993. 264 с.
14. Costa D.M., Johani K., Melo D.S., Lopes L.K., Lopes L.O., Tipple A.V., Hu H., Vickery K. Biofilm contamination of high-touched surfaces in intensive care units: epidemiology and potential impacts // *Lett. Appl. Microbiol.* 2019. V. 68, N 4. P. 269–276.
15. Iyer M.S., Abhinand P.A., Hemalatha C.R. Protein interaction studies of curli fimbriae in *Escherichia coli* biofilms // *Bioinformation.* 2019. V. 15, N 12. P. 918–921.
16. Lister J.L., Horswill A.R. *Staphylococcus aureus* biofilms: recent developments in biofilm dispersal // *Front. Cell. Infect. Microbiol.* 2014. V. 23, N 4. P. 211–215.
17. Poolman J.T., Anderson A.S. *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*: leading bacterial pathogens of healthcare associated infections and bacteremia in older-age populations // *Expert Rev. Vaccines.* 2018. V. 17, N 7. P. 607–618.

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 Суг 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 подписанных 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: дис... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дис... 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 350 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 25 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 000000000000000000130

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

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 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 X, № 2, 2020

Редактор *Т.П. Ханиева*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 17.06.2020. Формат 60х84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная.
8,37 усл.п.л. 9,0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 8843.
Дата выхода в свет 24.06.2020.

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

Издательство КБГУ
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173