

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM XIV, № 4, 2024

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

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

Редакционная коллегия

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

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

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2024

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

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

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

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720.

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2024

© Kabardino-Balkarian State University, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФИЗИКА

Савинцев А.П., Кунижев Б.И. Влияние импульсного лазерного излучения на диэлектрические свойства оргстекла	5
Пшуков А.М., Кокоева А.А., Блиева О.З. Изучение содержания радона в воздушной среде в различных зонах.....	9
Алоев В.З., Жирикова З.М., Алоев К.В. Микротвердость сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композита на его основе	14
Мустафаев Г.А., Мустафаев А.Г., Здравомыслов Д.М. Влияние захвата носителей в окисле на характеристики МДП-транзисторов.....	20
Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Узденов Э.М. О роли влияния квантовых и резонансных взаимодействий атомов на механизм эвтектического контактного плавления.....	24
Долбин И.В., Кудрова Е.Г., Доронкина И.Г., Солодовник С.Г. Моделирование переноса приложенного напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки.....	28

ХИМИЯ

Беева Д.А., Беев А.А., Борисов В.А., Мукожева Р.М., Мурзаканва М.М., Хаширова С.Ю. Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата и современные методы его рециклинга ..	34
Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Мурзаканова М.М., Жанситов А.А., Байказиев А.Э., Давыдова В.В., Кожемова К.Р. Рефрактометрический метод определения количества воды в гомогенизированном растворе	39
Малкандуев Ю.А., Джалилов А.Т., Кяров А.А., Гринева Л.Г. Полимеризация винильных мономеров с участием четвертичного аммониевого комплекса	45
Масталыгина Е.Е., Алексанова Е.А., Абушахманова З.Р., Хайдаров Б.Б., Аншин С.М., Ольхов А.А. Разработка композитов на основе пластифицированной полимолочной кислоты с азотсодержащим стимулятором биоразложения	52
Машуков Н.И. Деактивация примесей металлов в термопластах акцепторами кислорода	57
Паштова Л.Р., Хашхожева Р.Р., Сибекова А.Р., Шогенова Д.Х., Паштова Э.З., Машуков Н.И. Использование бензофенона chimassorb-944 для фотостабилизации ПБТ	62
Теуважуков А.Х., Пшеноков А.Н., Борукаев Т.А. Изменение структуры поверхности керамики под действием фтороводородной кислоты	67
Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В., Долбин И.И., Давыдова В.В. Влияние аффинности структуры композитов на основе полиамида-6 на их прочность	72
Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Алакаева Д.А., Бесланеева З.Л., Жекамухов А.Б. Влияние галогенсодержащего модификатора на термические свойства ароматических полиэфиров	78
Цаххаева З.С., Шампарова А.А., Квашин В.А., Тогузова А.А., Миссирова Ф.А. Фитохимическое исследование плодов и листьев магонии падуболистной	83
Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Бесланеева А.Н., Нжеква К., Дауров А.А. Исследование возможности химической модификации ароматических блоксополиэфиров дихлорангидридом циклогексилфосфоновой кислоты	85
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	90

CONTENTS

PHYSICS

Savintsev A.P., Kunizhev B.I. Influence of pulsed laser radiation on dielectric properties of organic glass	5
Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Blieva O.Z. Study of radon content in the air in various zones...	9
Aloev V.Z., Zhirikova Z.M., Aloev K.V. Microhardness of supermolecular polyethylene and its composite	14
Mustafaev G.A., Mustafaev A.G., Zdravomyslov D.M. The effect of carrier capture in oxide on the characteristics of MRI transistors	20
Ahkubekov A.A., Ahkubekov A.S.N., Uzdenov E.M. The role of the influence of quantum and resonant interactions of atoms on the mechanism of eutectic contact melting	24
Dolbin I.V., Kudrova E.G., Doronkina I.G., Solodovnik S.G. The modelling of carrying out of applied stress from polymer matrix to nanofiller in nanocomposites polymer/carbon nanotube ...	28

CHEMISTRY

Beeva D.A., Beev A.A., Borisov V.A., Mukozheva R.M., Murzakanova M.M., Khashirova S.Yu. The problem of polyethylene terephthalate waste disposal and modern methods for its recycling	34
Vindizheva A.S., Khashirova S.Yu., Murzakanova M.M., Zhansitov A.A., Baikaziev A.E., Davydova V.V., Kozhemova K.R. Refractometric method for determining the amount of water in a homogenized solution	39
Malkanduev Yu.A., Dzhalilov A.T., Kyarov A.A., Grineva L.G. Polymerization of vinyl monomers with the participation of a quaternary ammonium complex	45
Mastalygina E.E., Aleksanova E.A., Zubarzhata R.A., Khaydarov B.B., Anshin S.M., Olkhov A.A. Development of composites based on plasticized polylactic acid with a nitrogen-containing biodegradation stimulator	52
Mashukov N.I. Deactivation of metals impurities in thermoplasts with oxygen acceptors	57
Pashtova L.R., Khashkhozheva R.R., Sibekova A.R., Shogenova J.Kh., Pashtova E.Z., Mashukov N.I. The use of benzophenone chimassorb-944 for pbt photostabilization	62
Teuvazhukov A.Kh., Pshenokov A.N., Borukaev T.A. Changes in the structure of the ceramics surface under the influence of hydrofluorous acid.....	67
Tochiev D.S., Sapaev Kh.Kh., Dolbin I.V., Dolbin I.I., Davydova V.V. The effect of structure affinity of composites on the base of polyamide-6 on their strength.....	72
Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Alakaeva D.A., Beslaneeva Z.L., Zhekamukhov A.B. Effect of halogen-containing modifier on thermal properties of aromatic polyesters.....	78
Tsakhkhaeva Z.S., Shamparova A.A., Kvashin V.A., Toguzova A.A., Missirova F.A. Phytochemical study of the fruits and leaves of mahonia aquifolium.....	83
Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Beslaneeva A.N., Nzhekva K., Daurov A.A. Study of the possibility of chemical modification of aromatic block polyesters with cyclohexylphosphonic acid dichloroanhydride.....	85
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	90

ФИЗИКА

УДК 539.1

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГСТЕКЛА

Савинцев А.П.*, Кунижев Б.И.

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

*pnr@kbsu.ru

Аннотация. В работе исследовалось влияние воздействия лазерных импульсов на диэлектрические свойства оргстекла. Рассмотрены причины наблюдаемых изменений. Проведено сопоставление полученных результатов с данными по ударному воздействию на подобную мишень.

Ключевые слова: лазерный импульс, оргстекло, ударное воздействие, диэлектрические свойства.

INFLUENCE OF PULSED LASER RADIATION ON DIELECTRIC PROPERTIES OF ORGANIC GLASS

Savintsev A.P., Kunizhev B.I.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. The work investigated the effect of laser pulses on the dielectric properties of organic glass. The reasons for the observed changes were considered. The obtained results were compared with data on impact action on a similar target.

Keywords: laser pulse, organic glass, impact effect, dielectric properties.

Воздействие импульсного лазерного излучения на вещество лежит в основе многих технологий. Комплекс задач, возникающих в таких работах, часто приходится решать с привлечением компьютерного моделирования тех или иных явлений. Так, в [1, 2] проводилось моделирование взаимодействия высокоинтенсивного лазерного импульса с мишенью из оргстекла (ПММА),

Процессы импульсного воздействия на материалы сопровождаются формированием импульсов сжатия (ударных волн) в веществе, которые отражаясь от свободных поверхностей, способны при достаточной амплитуде растягивающих напряжений и длительности их воздействия вызвать нарушения сплошности в твердых телах [3–5].

В качестве основного уравнения состояния вещества в этом случае используется уравнение, позволяющее описывать поведение материала в широком диапазоне плотностей, давлений и температур [6]. Действие лазерного излучения моделируется посредством задания на облучаемой поверхности импульса давления, действующего синхронно лазерному излучению.

В нашей работе исследовалось влияние на оргстекло засветки излучением активной среды [7]. У диэлектриков, находящихся под воздействием потока электромагнитной энергии, важно учитывать и большое количество явлений, сопровождающих облучение, и разнообразие структуры облучаемых веществ.

Если зонная теория хорошо описывает поведение неорганических диэлектриков, то к органическим она в основном не применима. Для органических веществ в конденсированном состоянии характерны довольно слабые межмолекулярные связи. Поэтому органическая молекула в конденсированной фазе во многом сохраняет свою индивидуальность, а свойства, например, органического кристалла представляют собой своеобразное переплетение свойств индивидуальных молекул и коллективных свойств кристалла [8].

В экспериментах образцы освещались излучением активной среды на парах меди (ИАСПМ), главным образом на длине волны 510,6 нм [9]. Световые импульсы длительностью 20 нс, с различной частотой следования f засвечивали материал 3–5 с. ИАСПМ освещало большим пятном сразу весь образец, площадь которого составляла 3–11 см². Толщина мишени была порядка 3 мм.

В ряде случаев использовалась методика внутрирезонаторной обработки материалов ИАСПМ [10].

На поверхности вещества средняя мощность облучения имела плотность от 0,02 до 1 Вт/см². Плотность световой мощности в импульсе I при этом могла меняться от 0,6 до 6,6 кВт/см²; это соответствовало напряженности электрического поля 0,5–1,5 кВ/см. Энергия лазерного излучения, переданная материалу, составляла 10–20 Дж.

В проведенных опытах образцы подвергались неполяризованному облучению ИАСПМ ($I = 5$ кВт/см²). При этом на мишень осуществлялось воздействие с большой f .

В работе изучалось влияние импульсов ИАСПМ на электрические параметры (ЭП) оргстекла: диэлектрическую проницаемость ϵ' , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, объемную проводимость σ^v и фактор диэлектрических потерь ϵ'' .

Измерения ϵ' и $\operatorname{tg}\delta$ проводились по методу диэлектрической релаксации на частоте 1 МГц с использованием куметра ВМ-560 фирмы «TESLA», проводимость σ^v определялась на тераомметре Е6-13А. Данные снимались при комнатной температуре. Фактор диэлектрических потерь рассчитывался по формуле $\epsilon'' = \epsilon' \operatorname{tg}\delta$.

Сначала определялись начальные электрические параметры изученных полимеров: ϵ'_0 , ϵ''_0 , $\operatorname{tg}\delta_0$, σ^v_0 . Относительная погрешность определения ϵ' составляла 3,2 %, σ^v – 4 %, $\operatorname{tg}\delta$ – 7,0 % и ϵ'' – 7,7 %.

После проведенного облучения образцов выяснилось, что воздействие на оргстекло ИАСПМ приводит к изменению ЭП.

В табл. 1 представлены значения ЭП₁: ϵ'_1 , $\operatorname{tg}\delta_1$, ϵ''_1 , σ^v_1 – характеристики оргстекла, спустя 1 час после воздействия ИАСПМ (первое измерение).

Таблица 1

Электрические характеристики оргстекла спустя 1 час после лазерного облучения

ϵ'_1/ϵ'_0	$\operatorname{tg}\delta_1/\operatorname{tg}\delta_0$	$\epsilon''_1/\epsilon''_0$	σ^v_1/σ^v_0
0,95	1,45	1,38	1,40

На рис. 1 показано изменение тангенса угла диэлектрических потерь оргстекла после облучения образцов ИАСПМ.

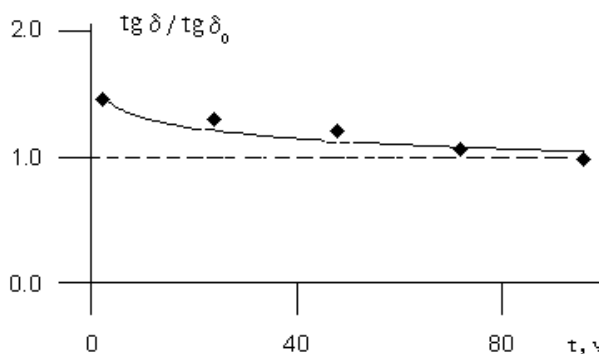


Рис. 1. Изменение тангенса угла диэлектрических потерь оргстекла после облучения

Измерения показали:

1. Облучение полиметилметакрилата импульсами света активной среды на парах меди, в течение 3–5 с, при поверхностной плотности импульсной мощности излучения 5 кВт/см^2 , вызывает изменения электрических характеристик материалов, которые могут со временем релаксировать или стать необратимыми.

2. При этом полиметилметакрилат после воздействия неполяризованного излучения активной среды на парах меди отрелаксировал (по всем электрическим характеристикам) к начальным параметрам за $80 \pm 10 \text{ ч}$.

Рассмотрим причины наблюдаемых изменений.

Облучение поднимает σ'_0 ПММА в 1,4 раза и немного больше (в 1,45 раза) $\text{tg} \delta_0$, поскольку диэлектрические потери в полярном диэлектрике обусловлены как сквозным током (т. е. σ'), так и релаксационными потерями за счет развития дипольно-групповой поляризации [11]. Согласно [12] носителями заряда у ПММА являются электроны, движущиеся в системе эфирных групп.

Значение ε'_1 ПММА зависит от двух факторов [13]. Во-первых, при появлении в объеме избыточного заряда могут увеличиваться квазиупругие силы, что приводит к снижению амплитуды колебаний зарядов и, соответственно, к уменьшению ε' . Во-вторых, увеличение количества нескомпенсированных зарядов ведет к росту ε' . Одновременное действие обоих факторов привело у нас к тому, что ε'_1 оказалась немного снижена по сравнению с ε'_0 .

Рассасывание при температуре $25 \pm 3^\circ \text{C}$ в течение $80 \pm 10 \text{ ч}$, возникшего в ПММА объемного заряда, приводит по окончании этого времени σ' и соответственно все остальные электрические параметры полярного диэлектрика ПММА к начальным данным.

Максимальную величину растягивающих и сжимающих термоупругих напряжений p , которые возникают в среде под действием мощных лазерных импульсов, можно оценить, опираясь на [14], по следующей формуле:

$$p_t = \Gamma I_0 / 2c, \quad (1)$$

где I_0 – максимальное значение интенсивности лазерного импульса, Γ – коэффициент Грюнайзена, c – величина скорости света.

В случае сверхбыстрого вклада лазерной энергии E_L в малую область среды V_0 , при наличии абляции, максимальные значения возможных давлений p_L в некоторых случаях [15] можно оценить по формуле

$$p_L = \Gamma \left(\frac{E_L}{V_0} \right). \quad (2)$$

Значение Γ для оргстекла, в случае нормального атмосферного давления (Γ_n) может лежать в пределах 2–2,5, согласно [16].

При этом известно, что величина Γ зависит от значения p . При высоких давлениях Γ снижается и при больших p вполне допустимо взять $\Gamma \cong 1/2 \Gamma_n$.

Расчет вышеуказанного и других подобных экспериментов по формулам (1)–(2) и проведенный анализ показали, что лазерное облучение видимого диапазона указанной интенсивности не вызывает необратимых разрывов и нарушения сплошности в твердотельных образцах оптически прозрачного оргстекла.

Однако облучение материала лазерными импульсами более высокой интенсивности крайне эффективно для создания необратимых изменений, таких как откольное разрушение [1, 2]. Лазерный импульс высокой интенсивности действует более разрушительно, нежели ударное нагружение [17], так как в этом случае область разрушений занимает больший объем и разрушения имеют более глубокий характер.

Необходимо отметить, что действие лазерного импульса на твердотельную мишень и моделирование происходящих процессов, позволяет рассмотреть такие воздействия на вещество, которые трудно достижимы другими методами (например, высокоскоростным ударником [17]) в земных условиях, но легко реализуются в космическом пространстве.

Библиография

1. Костин В.В., Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Темроков А.И., Фортов В.Е. Разрушение твердых мишеней лазерным импульсом // Препринт ИВТАН N 5-392. М.: ОИВТ РАН, 1996. 16 с.
2. Костин В.В., Фортов В.Е., Кунижев Б.И., Савинцев А.П., Темроков А.И. Действие мощных лазерных импульсов на мишень из полиметилметакрилата // Известия КБГУ. 2017. Т. 7, № 4. С. 23–27.
3. Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Наука, 1966. 688 с.
4. Eliezer S., Koslin V.V., Fortov V.E. Spallation of metals under laser irradiation // J. Appl. Phys. 1991. V. 70, N 8. P. 4524–4531.
5. Канель Г.И., Фортов В.Е. Механические свойства конденсированных сред при интенсивных импульсных воздействиях // Успехи механики. 1987. Т. 10, № 3. С. 3–82.
6. Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортов В.Е. Модели широкодиапазонных уравнений состояния веществ при высоких плотностях веществ: Препринт ИВТАН № 6-287. М.: ИВТАН, 1990. 43 с.
7. Савинцев А.П. Исследования органических диэлектриков с использованием лазерных усилителей света // Вестник КБГУ. Серия: Физические науки. 2000. № 5. С. 53–55.
8. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимерных материалов. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
9. Савинцев А.П. Воздействие излучения активной среды на органические диэлектрики // Известия вузов. Физика. 2001. № 7. С. 57–61.
10. Савинцев А.П., Дышеков А.А., Кяров А.Х. Внутривибрационная обработка полиметилметакрилата излучением медного лазера // Известия КБГУ. 2020. Т. 10, № 3. С. 9–18.
11. Воробьев Г.А. Диэлектрические свойства электроизоляционных материалов. Томск: Изд-во Томск. ун-та, 1984. 127 с.
12. Диэлектрики и радиация: в 6 кн. / под общ. ред. Н.С. Костюкова. Кн. 5: Диэлектрические свойства полимеров в полях ионизирующих излучений / А.П. Тютнев, В.С. Саенко, Е.Д. Пожидаев и др. М.: Наука, 2005. 453 с.
13. Диэлектрики и радиация: в 4 кн. / Под общ. ред. Н.С. Костюкова. Кн. 2: ϵ и $\tan \delta$ при облучении / Костюков Н.С., Лукичев А.А., Муминов М.И. и др. М.: Наука, 2002. 326 с.
14. Канель Г.И., Разоренов С.А., Уткин А.В., Фортов В.Е. Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. 408 с.
15. Савинцев А.П., Гавашели Ю.О. Фазовая диаграмма хлорида натрия при высоких давлениях, создаваемых в кристаллах короткими лазерными импульсами // Доклады РАН. 2012. Т. 445, № 4. С. 396–397.
16. Новиков В.У., Козицкий Д.В., Деев И.С., Кобец Л.П. Анализ структуры оргстекла с использованием мультифрактального формализма // Материаловедение. 2000. № 12. С. 6–10.
17. Костин В.В., Кунижев Б.И., Сучков А.С., Темроков А.И. Динамическое разрушение полиметилметакрилата (ПММА) при ударе // ЖТФ. 1995. Т. 65, № 7. С. 176–179.

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАДОНА В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ В РАЗЛИЧНЫХ ЗОНАХ

Пшуков А.М., Кокоева А.А.*, Блиева О.З.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
Центр новых детекторных технологии регистрации нейтрино*

*al-aneta@mail.ru

Аннотация. В работе приведены результаты оценки уровня радона-222 и радона-220 в различных типах помещений в Кабардино-Балкарской Республике. Определены факторы, влияющие на его концентрацию. Воздействие высоких концентраций радона связано с увеличением риска развития рака легких, поэтому важно проводить систематические измерения уровня радона в помещениях и принимать соответствующие меры по его снижению. Результаты исследований показывают, что уровень радона в помещениях может значительно варьироваться, в зависимости от таких факторов, как тип почвы, степень утепления здания, наличие вентиляционных систем и т. д. Обнаружены случаи превышения рекомендуемых нормативов по радону в определенных помещениях, что подчеркивает необходимость систематического мониторинга и принятия мер по обеспечению безопасности воздушной среды внутри зданий.

Ключевые слова: радон-222, радон-220, допустимая концентрация, мониторинг, безопасность воздуха, экологическая безопасность.

STUDY OF RADON CONTENT IN THE AIR IN VARIOUS ZONES

Pshukov A.M., Kokoeva A.A., Blieva O.Z.

*Kabardino-Balkarian State University
Center for New Detector Technologies for Neutrino Registration*

Abstract. The paper presents the results of assessing the level of radon-222 and radon-220 in various types of premises in the Kabardino-Balkarian Republic. The factors influencing its concentration have been determined. Exposure to high concentrations of radon is associated with an increased risk of lung cancer, so it is important to systematically measure indoor radon levels and take appropriate measures to reduce it. Research results show that indoor radon levels can vary significantly depending on factors such as soil type, degree of building insulation, availability of ventilation systems, etc. Cases of exceeding recommended radon standards in certain rooms have been found, which underlines the need for systematic monitoring and measures to ensure the safety of the air environment inside buildings.

Keywords: radon-222, radon-220, permissible concentration, monitoring, air safety, environmental safety.

Введение

В нашей повседневной жизни мы подвергаемся воздействию различных форм радиации: от микроволн на кухне до радиоволн в наших автомобилях. Обычно эти виды радиации безвредны. Однако некоторые формы радиации представляют значительный риск для здоровья.

Радон – бесцветный, безвкусный и без запаха радиоактивный газ является опасным природным источником радиации. Происходя из коренных пород, радон проходит через почву и смешивается с воздухом. Хотя радон относительно безвреден на открытом воздухе, он становится серьезной угрозой для здоровья, когда накапливается в помещении. Исследования показали, что даже низкие уровни радо-

на в жилых помещениях или на рабочих местах, особенно в умеренном и холодном климате, могут увеличить риск возникновения проблем со здоровьем.

Радон ответственен примерно половину радиационного облучения, которое человек получает в течение жизни, и является второй по значимости причиной рака легких после курения. Это также основная причина рака легких среди некурящих. По оценкам Всемирной организации здравоохранения радон является причиной от 3 до 14 % всех случаев рака легких во всем мире. Риск варьируется в зависимости от среднего уровня радона в помещениях и распространенности курения в стране. Для курильщиков риск рака легких от воздействия радона примерно в 25 раз выше, чем для некурящих. Международное агентство по изучению рака классифицировало радон как известный канцероген наряду с табачным дымом, асбестом и бензолом [1–3].

Исследования, проведенные в таких регионах, как Китай, Европа и Северная Америка, последовательно связывают более высокие концентрации радона в помещениях с увеличением заболеваемости раком легких. Наибольшее воздействие радона происходит дома, где люди проводят большую часть своего времени, хотя рабочие места также могут быть значительными источниками воздействия. На концентрацию радона внутри зданий влияют несколько факторов:

- геологические характеристики района, такие как содержание урана и проницаемость подстилающих пород и почвы;
- пути, по которым радон попадает в здания из-под земли;
- выбросы радона от строительных материалов;
- скорость воздухообмена, особенности вентиляции и герметичность здания.

Радон обычно попадает в здания через трещины в полу, стыки между полами и стенами, незакрытые отверстия вокруг труб или кабелей, поры в стенах из полых бетонных блоков, полости в стенах и внутренние дренажные системы. Уровни радона обычно выше на нижних этажах зданий, таких как подвалы или помещения, соприкасающиеся с землей, хотя значительные уровни можно обнаружить и над землей.

Чтобы устранить эти риски, Международное агентство по атомной энергии инициировало технические проекты, призванные помочь странам в разработке и реализации национальных стратегий контроля радона. В результате в последние годы многие страны провели национальные исследования по радону и сформулировали планы действий для устранения существующих угроз. Статья [4] предлагает подробный анализ европейских исследований радона, уделяя особое внимание качественным и концептуальным аспектам исследований, их репрезентативности, а также мерам обеспечения качества и контроля.

В анализе рассматривается, как развивались представления о воздействии радона на здоровье человека, и как регулируется защита населения от этого естественного радиоактивного газа. В этом контексте рассматривается ситуация с радоном в России, обсуждаются достигнутые результаты, остающиеся проблемы, и предлагаются новые системные подходы к решению проблемы радона. Обсуждение включает в себя основные стратегии, продвигаемые в России по снижению воздействия радона на население, отражающие последние рекомендации Международной комиссии по радиологической защите (МКРЗ), Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) и Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) [1, 5–9].

Целью данного исследования является измерение концентрации радона-222 и радона-220 в воздухе жилых помещений и оценка степени накопления радона в этих средах.

Методы исследования

Для оценки уровня радона использовался прибор Альфа-АЭРО. Данное устройство имеет электронную симметричную пропорциональную счетную камеру и предназначено для выполнения следующих функций:

- измерения эквивалентной равновесной объемной активности (ЭРВА) радона-222 и радона-220 (торона) в воздухе;
- оценки объемной активности (ОА) радона и «коэффициента равновесия»;
- оценки среднегодовой концентрации радона в воздухе помещений.

Для сбора данных использовалась модель Alpha-AERO RAA 3-01. Его работа заключается в просасывании воздуха через аналитический фильтр с постоянной скоростью потока, в ходе которой спек-

тронетрическим методом с полупроводниковым детектором измеряется активность альфа-излучающих продуктов распада радона и торона, собранных на фильтре.

На рис. 1 приведен общий вид прибора. Методика «Выборка-Измерение» или «Измерение Тогопа EROA» использует метод быстрой оценки, позволяющий проводить измерения в течение периода до трех часов. Кроме того, доступен долгосрочный режим «Монитор», который может продолжаться до 14 дней без необходимости замены фильтра. В этом режиме запись данных осуществляется с интервалом в один, два или три часа с учетом остаточной активности продуктов распада изотопа радона на фильтре [10].



Рис. 1. Общий вид прибора «АльфаАЭРО»

Измерение уровня радона проводилось в нескольких точках в каждой комнате для повышения точности. Анализ данных проводился с помощью программного обеспечения, предоставленного производителем оборудования, позволяющего точно определять уровни радона в воздухе. Прибор «АльфаАЭРО», оснащенный кремниевым полупроводниковым детектором, аналого-цифровым преобразователем, электронным блоком управления и системой забора воздуха с электронным расходомером, поддерживает как кратковременные экспресс-измерения, так и долговременный мониторинг.

Результаты исследования и их обсуждение

Исследование проводилось с января по февраль 2023 года на различных площадках, включая ускорительную лабораторию Физико-математического института КБГУ, Центр новых детекторных технологий регистрации нейтрино, Институт химии и биологии КБГУ, подземные площадки рудников Баксанского ущелья и жилой дом в г. Нальчике. Концентрацию радона измеряли методом активной сорбции, длительность каждого измерения составляла три часа. Измерения (табл. 1 и табл. 2) проводились как в вентилируемых, так и в невентилируемых помещениях, в которых часто находятся люди. Точку измерения необходимо было расположить вдали от прямых потоков воздуха, вызванных перекрестной вентиляцией, например, линиями, проведенными между окнами и дверями.

Таблица 1

Измерения в проветриваемом помещении

№ п/п	номер измерений	Дата	Время	t, °C	ЭРОА, Бк/м ³	ОА, Бк/м ³	λ, ч ⁻¹
1	002	27.01.23	18:09	+21,0	6±6	10±10	
2	003	27.01.23	21:09	+20,8	5±15	45±145	
3	004	28.01.23	00:09	+20,8	11±7	51±36	1,88 (1,03...4,50)
4	005	28.01.23	03:09	+20,8	8±9	33±38	
5	006	28.01.23	06:09	+20,8	0±1	1±1	
6	008	28.01.23	12:09	+20,9	6±8	13±18	
7	009	28.01.23	15:09	+21,2	0±1	1±1	
8	010	28.01.23	18:09	+21,3	8±6	9±7	0,04 (0,00...2,50)

9	011	28.01.23	21:09	+21,4	8±8	30±32	
10	012	29.01.23	00:09	+21,4	9±13	77±116	
11	013	29.01.23	03:09	+21,5	1±2	1±2	
12	015	29.01.23	09:09	+21,5	0±1	1±1	
13	016	29.01.23	12:09	+22,0	8±16	89±179	
14	017	29.01.23	15:09	+22,1	10±7	15±11	0,29 (0,00...2,50)
15	018	29.01.23	18:09	+22,1	5±8	6±10	
16	019	29.01.23	21:09	+22,0	0±1	1±1	
17	020	30.01.23	00:09	+21,8	0±1	1±1	
18	021	30.01.23	03:09	+21,7	12±10	31±25	0,82 (0,14...4,20)
19	022	30.01.23	06:09	+21,6	4±18	37±168	
20	023	30.01.23	09:09	+21,8	2±3	2±3	
21	024	30.01.23	12:09	+22,5	2±20	34±411	

Таблица 2

Измерения в закрытом помещении

№ п/п	Номер измерений	Дата	Время	t, °C	ЭРОА, Бк/м ³	ОА, Бк/м ³	λ, ч ⁻¹
1.	001	02.02.23	16:12	+24,2	46±12	89±26	0,53 (0,28...0,89)
2.	002	02.02.23	19:12	+23,6	50±19	103±43	0,60 (0,24...1,27)
3.	003	02.02.23	22:12	+23,5	39±18	54±25	0,19 (0,00...0,93)
4.	004	03.02.23	01:12	+23,5	41±18	86±40	0,62 (0,21...1,44)
5.	005	03.02.23	04:12	+23,5	37±18	83±43	0,71 (0,24...1,78)
6.	006	03.02.23	07:12	+23,5	45±19	91±42	0,58 (0,18...1,38)
7.	008	03.02.23	13:12	+24,0	42±21	139±77	1,22 (0,64...2,60)
8.	009	03.02.23	16:12	+23,8	28±22	103±86	1,41(0,55...5,90)
9.	010	03.02.23	19:12	+23,8	31±22	121±91	1,49 (0,68...4,60)
10.	011	03.02.23	22:12	+23,5	49±20	121±56	0,82 (0,39...1,67)
11.	012	04.02.23	01:12	+23,5	53±22	109±49	0,60 (0,21...1,37)
12.	013	04.02.23	04:12	+23,3	42±23	101±58	0,78 (0,26...2,10)
13.	014	04.02.23	07:12	+23,2	40±21	111±63	0,99 (0,44...2,40)
14.	015	04.02.23	10:12	+23,3	49±21	110±51	0,71 (0,29...1,57)
15.	016	04.02.23	13:12	+23,5	47±22	106±52	0,71 (0,26...1,67)
16.	018	04.02.23	19:12	+23,3	44±20	71±34	0,34 (0,00...1,16)
17.	019	04.02.23	22:12	+23,3	36±18	60±32	0,38 (0,00...1,38)
18.	020	05.02.23	01:12	+23,3	35±18	62±32	0,43 (0,00...1,42)
19.	021	05.02.23	04:12	+23,3	30±22	78±59	0,88 (0,21...3,70)
20.	022	05.02.23	07:12	+23,3	33±17	73±40	0,70 (0,21...1,92)
21.	023	05.02.23	10:12	+23,2	31±18	69±43	0,71 (0,17...2,30)
22.	024	05.02.23	13:12	+23,3	30±18	70±44	0,75 (0,19...2,40)
23.	025	05.02.23	16:12	+23,3	38±19	85±45	0,69 (0,22...1,79)
24.	026	05.02.23	19:12	+23,3	31±21	104±73	1,23 (0,51...3,70)
25.	027	05.02.23	22:12	+23,3	33±17	64±35	0,53 (0,07...1,64)
26.	028	06.02.23	01:12	+23,2	31±18	75±46	0,78 (0,22...2,30)
27.	029	06.02.23	04:12	+23,2	20±19	69±70	
28.	030	06.02.23	07:12	+23,3	22±18	78±65	1,30 (0,47...5,70)
29.	031	06.02.23	10:12	+23,2	27±17	60±39	0,71(0,14...2,50)
30.	032	06.02.23	13:12	+22,1	11±24	87±194	
31.	033	06.02.23	16:12	+22,1	20±13	30±20	0,26 (0,00...1,93)

Уровни радона в помещениях существенно варьируются. Концентрация радона в подземных участках шахт Баксанского ущелья обычно составляет около 85 Бк/м³, а при отключении систем вентиляции она возрастает до 740 Бк/м³. На поверхностных уровнях эти концентрации составляют в среднем 222 Бк/м³. В здании в Нальчике уровень радона в подвале достигает 296 Бк/м³, тогда как на верхних этажах сохраняется более низкий уровень – 13 Бк/м³.

В лаборатории, расположенной в корпусе ускорителя Физико-математического института КБГУ, уровни радона значительно высоки и составляют 755 ± 361 Бк/м³. Это значительно превышает уровни, выявленные в Центре новых детекторных технологий регистрации нейтрино Института химии и биологии КБГУ, где зафиксированы уровни 33 ± 3 Бк/м³. Эти измерения превышают действующие в России стандарты радиационной безопасности, которые допускают максимальную концентрацию радона в 100 Бк/м³ в зданиях, построенных после 1999 года, и 200 Бк/м³ в старых постройках.

Заключение

Для снижения высокого уровня радона и обеспечения радиационной безопасности рекомендуется улучшить вентиляцию внутри зданий, герметизировать проемы и трещины в ограждающих конструкциях здания, использовать радоностойкие строительные материалы во время строительства или реконструкции, и проводить регулярный мониторинг. Эти меры необходимы для поддержания концентрации радона в безопасных пределах в соответствии со стандартами и правилами здравоохранения, тем самым защищая здоровье человека от долгосрочного воздействия радона.

Библиография

1. Darby S., Hill D., Deo H. Residential radon and lung cancer – detailed results of a collaborative analysis of individual data on 7148 persons with lung cancer and 14208 persons without lung cancer from 13 epidemiologic studies in Europe // *Scand. J. Work Environ Health*. 2006. V. 32. P. 1-84.
2. Darby S., Hill D., Auvinen A., Barrios-Dios J.M., Baysson H., Bochicchio F. Radon in homes and risk of lung cancer: collaborative analysis of individual data from 13 European case-control studies // *British Medical Journal*. 2005. V. 330. P. 223–226.
3. Krewski D., Lubin J.H., Zielinski J.M., Alavanja M., Catalan V.S., Field R.W. Residential radon and risk of lung cancer. A combined analysis of 7 north American case-control studies // *Epidemiology*. 2005. N 16. P. 137–145.
4. Lubin J.H., Wang Z.Y., Boice J.D., Xu Z.Y., Blot W.J., De Wang L. Risk of lung cancer and residential radon in China: pooled results of two studies // *Int. J. Cancer*. 2004. V. 109, N 1. P.132–137.
5. Neri A., Stewart S.L., Angell W. Radon control activities for lung cancer prevention in national comprehensive cancer control program plans, 2005–2011 // *Prev. Chronic. Dis*. 2013. V. 10. P. 132.
6. Neri A., McNaughton C., Momin B., Puckett M., Gallaway M.S. Measuring public knowledge, attitudes, and behaviors related to radon to inform cancer control activities and practices // *Indoor. Air*. 2018. V. 28. N 4. P. 604–610.
7. Alavanja M.C., Lubin J.H., Mahaffey J.A. Residential radon exposure and risk of lung cancer in Missouri // *Am. J. Public. Health*. 1999. V. 89. P.1042–1048.
8. Field R.W., Steck D.J., Smith B.J. Residential radon gas exposure and lung cancer: the Iowa radon lung cancer study // *Am. J. Epidemiol*. 2000. V. 152. P. 895–896.
9. Sandler D.P., Weinberg C.R., Archer V.E. Indoor radon and lung cancer risk: a case–control study in Connecticut and Utah // *Radiat. Res*. 1999. V. 151. P. 103–104.
10. Альфа-радиометр радона аэрозольный РАА-3-01 "АльфаАЭРО". М.: АНРИ, 2008. 33 с.

МИКРОТВЕРДОСТЬ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И КОМПОЗИТА НА ЕГО ОСНОВЕ

¹Алоев В.З., ¹Жирикова З.М.*, ²Алоев К.В.

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

²Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы

*zaira.dumaeva@mail.ru

Аннотация. Исследовано влияние экструзионной вытяжки на микротвердость и предел текучести сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композита на его основе. Обнаружено, что основным фактором, влияющим на величину микротвердости является степень анизотропии исследуемых материалов, характеризующая молекулярной степенью вытяжки. Различия величин микротвердости, измеренные параллельно и перпендикулярно направлению экструзии, при одинаковых степенях вытяжки обусловлены преимущественной ориентацией изначально анизотропных по своей природе полимерных кристаллитов из сложенных цепей. Показано, что для сверхвысокомолекулярного полиэтилена и композита на его основе доминирующую роль в определении микротвердости играет степень анизотропии. Установлено, что взаимосвязь микротвердости анизотропных материалов с пределом текучести описывается теми же уравнениями, что и в случае изотропных материалов.

Ключевые слова: микротвердость, композит, анизотропия, боксит, полиэтилен, степень вытяжки, предел текучести, степень кристалличности, модуль упругости.

MICROHARDNESS OF SUPERMOLECULAR POLYETHYLENE AND ITS COMPOSITE

¹Aloev V.Z., ¹Zhirikova Z.M., ²Aloev K.V.

¹V.M. Kokov Kabardino-Balkarian State Agricultural University

²Patrice Lumumba Peoples' Friendship University of Russia

Abstract. The effect of extrusion extraction on the microhardness and yield strength of ultrahigh molecular weight polyethylene and its composite is investigated. It was found that the main factor influencing the value of microhardness is the degree of anisotropy of the studied materials, characterized by the molecular degree of extraction. The differences in microhardness values measured parallel and perpendicular to the extrusion direction at the same degrees of extraction are due to the predominant orientation of initially anisotropic polymer crystallites from folded chains. It is shown that for ultrahigh molecular weight polyethylene and a composite based on it, the degree of anisotropy plays a dominant role in determining microhardness. It is established that the relationship between the microhardness of anisotropic materials and the yield strength is described by the same equations as in the case of isotropic materials.

Keywords: microhardness, composite, anisotropy, bauxite, polyethylene, degree of extraction, yield strength, degree of crystallinity, modulus of elasticity.

Введение

В настоящее время хорошо известно [1, 2], что микротвердость H является свойством, чувствительным к морфологическим и структурным изменениям в аморфно-кристаллических полимерах. Для анизотропных материалов, какими являются полимеры и композиты на их основе, полученные методом твердофазной экструзии, дополнительным сильнодействующим фактором является анизотропия [3]. Поскольку при внедрении в полимер заостренных инденторов в виде конуса или пирамиды напряженное состояние локализуется в достаточно малом микрообъеме предполагается, что в таких испытаниях «нащупывается» реальная структура полимера, в частности кристаллическая и аморфная фазы. Взаимосвязь между структурным состоянием и микротвердостью достаточно хорошо изучена для изотропных материалов. Для них же установлены теоретические и эмпирические соотношения между микротвердостью и деформационно-прочностными характеристиками [4, 5].

При твёрдофазной вытяжке в аморфно-кристаллических полимерах реализуется анизотропия механических свойств материала [6] в результате распрямления цепей в аморфных областях и ориентации кристаллических областей вдоль направления вытяжки [7]. Можно ожидать, что анизотропия будет оказывать влияние как на поведение микротвердости, так и на характер указанных корреляционных соотношений. В данной работе этот вопрос изучен на примере экструдированных в твердом состоянии сверхвысокомолекулярном полиэтилене (СВМПЭ) и композита СВМПЭ-боксит. В качестве параметра, отражающего величину анизотропии, использована степень молекулярной вытяжки λ_m , которая позволяет достаточно корректно описывать структурное состояние полимеров [8–10].

Эксперимент

Исследованы СВМПЭ с относительной молекулярной массой – 10^6 и композит СВМПЭ – 45 масс. % боксита, полученные методом полимеризационного наполнения [11]. Образцы для испытаний изготавливали твердофазной экструзией порошковой заготовки [12] при температурах 403 К (СВМПЭ) и 393 К (СВМПЭ-боксит). Степень экструзионной вытяжки λ изменяли, используя фильеры различного диаметра, и рассчитывали по формуле $\lambda = d_1^2 / d_2^2$, где d_1 , d_2 – соответственно диаметр заготовки и калибрующего пояса фильеры. Для сравнения использовали образцы, полученные горячим прессованием при температуре 433 К и давлении 100 МПа.

Величину λ_m определяли по данным измерения термической усадки [8]: $\lambda_m = L/L_0$ (L и L_0 – длина образца после термоусадки и перед экструзией). Для композита СВМПЭ-боксит использовали скорректированную степень молекулярной вытяжки λ_m^k , учитывающую наличие наполнителя [9]: $\lambda_m^k = \lambda_m / (1 - \phi)$, где ϕ – объемная степень наполнения. Термическую усадку измеряли на образцах цилиндрической формы диаметром 5–10 мм и длиной 10–15 мм после нагрева и выдержки при каждой фиксированной температуре в течение 15 мин. Кристалличность определяли с помощью рентгеноструктурного анализа по методике, аналогичной, описанной в [12] на измельченных экструдатах, что позволило исключить влияние текстуры деформации. Модуль упругости E и предел текучести σ_t измеряли при трёхточечном изгибе на образцах цилиндрической формы диаметром 4,5 мм и рабочей длиной 30 мм. Испытания выполняли при температуре 293 К и максимальной скорости деформации $2,5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Значения предела текучести при растяжении, а также коэффициента Пуассона μ рассчитывали по величинам E и σ_t по известной методике [13, 14].

Микротвердость определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н по 15–20 отпечаткам. Для экструдированных образцов H измеряли на поверхности шлифов, параллельных оси вытяжки ($H^{\parallel}$) и перпендикулярных ей ($H^{\perp}$).

Результаты и обсуждение

Для аморфно-кристаллических полимеров, к которым относятся СВМПЭ показано [1], что величина микротвердости H описывается соотношением

$$H = KH_{кр} + (1 - K)H_{ам}, \quad (1)$$

где K – степень кристалличности; $H_{кр}$ и $H_{ам}$ – микротвердость кристаллической и аморфной фаз соответственно.

В случае расстеклованной аморфной фазы $H_{ам} \ll H_{кр}$ [1] и уравнение (1) приводится к более простому виду

$$H = K \cdot H_{кр} \quad (2)$$

На рис. 1 приведены зависимости микротвердости $H^{\parallel}$, измеренной в направлении вытяжки, и $H^{\perp}$, измеренной перпендикулярно вытяжке, от степени кристалличности K для СВМПЭ и композита СВМПЭ-боксит, экструдированных с разными значениями степени вытяжки λ ($\lambda \leq 9$). Как можно видеть, для СВМПЭ величины H в обоих направлениях хорошо описываются уравнением (2), тогда как для СВМПЭ-боксит указанное уравнение формально выполняется только для $H^{\parallel}$. Хотя зависимости $H^{\parallel}(K)$ и $H^{\perp}(K)$ для СВМПЭ можно аппроксимировать одной линейной корреляцией, величина микротвердости в направлении вытяжки $H^{\parallel}$ несколько больше, чем в перпендикулярном ($H^{\perp}$) к ней. Установленные значения микротвердости (H) хорошо согласуются с полученными в работе [2] для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). При значениях $\lambda \leq 10$ у этого материала происходит растяжение и ориентация аморфных областей, тогда как кристаллиты, не изменяя своей структуры, поворачиваются в направлении вытяжки благодаря связи с ориентированной аморфной фазой. Наблюдаемое для СВМПЭ различие между значениями H в параллельном и перпендикулярном по отношению к вытяжке направлениях обусловлено преимущественной ориентацией анизотропных по своей природе полимерных кристаллитов из сложенных цепей.

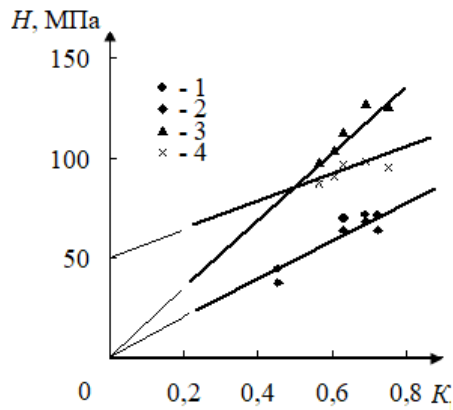


Рис. 1. Зависимости микротвердости H от степени кристалличности K для СВМПЭ (1, 2) и композита СВМПЭ-боксит (3, 4). Величина H измерена параллельно (1, 3) и перпендикулярно (2, 4) направлению экструзии

В предположении корректности уравнения (2) для композита СВМПЭ-боксит получим величину $H^{\parallel}$ в направлении, параллельном вытяжке, примерно 172 МПа. Эта явно завышенная (примерно в 2 раза [2]) величина H предполагает наличие ненулевого вклада в H аморфной фазы и, следовательно, необходимость применения уравнения (1).

На рис. 2 приведены зависимости $H_{ам}$, рассчитанные для обоих направлений измерения по уравнению (1) от величины λ_m (λ_m в случае СВМПЭ-боксит). Как можно видеть из данных рис. 2, наблюдается увеличение $H_{ам}$ по мере роста λ_m , которое в первом приближении можно аппроксимировать линейной корреляцией вида

$$H^{ам} \cong 24 \lambda_m. \quad (3)$$

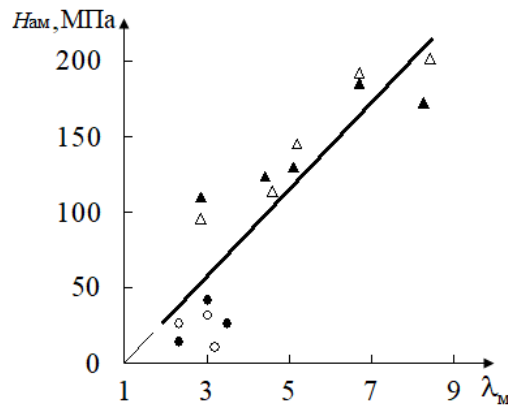


Рис. 2. Зависимости микротвердости аморфной фазы $H_{ам}$ от степени молекулярной вытяжки λ_m для СВМПЭ (1, 2) и композита СВМПЭ-боксит (3, 4). Обозначения те же, что и на рис. 1

Следовательно, микротвердость экструдированных композитов лучше описывать не как функцию степени кристалличности (показателя дальнего порядка), а как функцию молекулярной вытяжки (показателя анизотропии). Действительно, как видно из рис. 3 зависимости $H^{\parallel}(\lambda_m)$ и $H^{\perp}(\lambda_m)$ показывают определенные общие тенденции изменения указанных параметров и для СВМПЭ и для СВМПЭ-боксит, в отличие от корреляций, отраженных на рис. 1. То есть, как отмечено было в работе [15], основным фактором, влияющим на величину микротвердости, является степень анизотропии образцов, характеризующаяся величиной λ_m . Различия в величинах $H^{\parallel}$ и $H^{\perp}$ при одинаковых λ_m также обусловлены эффектами анизотропии, а именно преимущественной ориентацией изначально анизотропных полимерных кристаллитов.

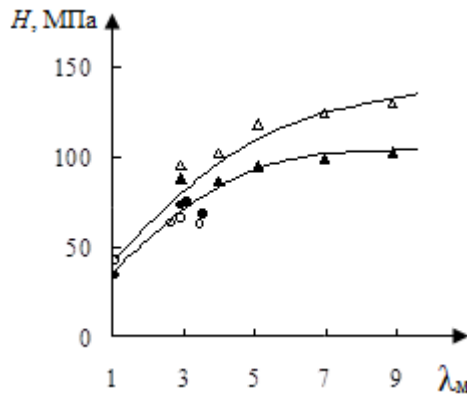


Рис. 3. Зависимости микротвердости H от степени молекулярной вытяжки λ_m для СВМПЭ и композита СВМПЭ-боксит (обозначения те же, что и на рис. 1)

Таким образом, величину микротвердости H ориентированных СВМПЭ и композита СВМПЭ-боксит можно выразить соотношением:

$$H = H_{кр}K + 24\lambda_m(1 - K). \quad (4)$$

Уравнение (4) учитывает три фактора: величина $H_{кр}$ определяется изменением ориентации анизотропных полимерных кристаллитов (без изменения их структуры), величина K отражает эффект ориентационной кристаллизации, а λ_m описывает эффект ориентации аморфных областей. На рис. 3 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (4) значений H для обоих указанных выше направлений в образце от λ_m для СВМПЭ и композита СВМПЭ-боксит. Как можно видеть, получено хорошее соответствие теории и эксперимента.

Далее в работе рассмотрена взаимосвязь микротвердости H и предела текучести σ_t . В настоящее время наиболее простым соотношением указанных величин является соотношение Хилла-Табора [4]

$$H = 3\sigma_t \quad (5)$$

Уравнение (5) выведено в предположении, что гидростатическое давление под индентором не играет роли в пластической деформации. Это уравнение корректно для описания взаимосвязи между H и σ_t для ПЭНП [1] и, кроме того, для многих металлов [4]. Однако это уравнение не является универсальным. Например, для металлических карбидов отношение H/σ_t может варьироваться от 6 до 12, а для каменной соли достигать даже величины ~ 30 [4].

Для расширения области применения данного соотношения Хилл предложил учитывать упругость в процессе индентации [4]

$$H = \frac{2}{3} \left[1 + \ln \frac{E}{3(1-\nu)\sigma_t} \right] \sigma_t. \quad (6)$$

Известна также эмпирическая формула Марша [4]

$$H \cong \left(0,07 + 0,6 \ln \frac{E}{\sigma_t} \right) \sigma_t. \quad (7)$$

Баланкин [3] предложил следующее соотношение

$$H = \left(1 + \frac{2}{R_{кр}} \right) \sigma_t, \quad (8)$$

где параметр $R_{кр}$ служит критерием устойчивости к сдвигу

$$R_{кр} = \frac{\sigma_n}{\sqrt{2\tau_n}}, \quad (9)$$

где σ_n и τ_n – сопротивление материала растяжению и сдвигу, соответственно.

На рис. 4 приведено сравнение экспериментальных значений σ_T и теоретических величин предела текучести, рассчитанных согласно уравнениям (5), (7) и (8). В последнем случае параметр $R_{кр}$ рассчитывается из соотношения [16]:

$$R_{кр} = \frac{\nu B'}{4(1-\nu)^{1/2}}, \quad (10)$$

где B' равно [16]

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T = 2(m+n+1) \quad (11)$$

где m и n – показатели в уравнении Леннарда–Джонса, принятые равными 12 и 6, соответственно [13].

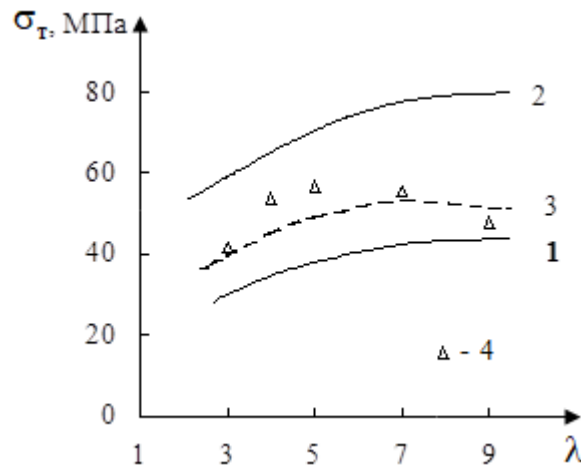


Рис. 4. Зависимости предела текучести σ_T от экструзионной степени вытяжки λ . 1 – расчет: по уравнению (5), 2 – по уравнению (8), 3 – по уравнению (7). Точки – экспериментальные данные

Как можно видеть из рис. 4, оценки по указанным уравнениям по существу представляют собой нижнюю и верхнюю границы σ_T , соответственно. Поскольку коэффициенты в них равны 3 и 1,6, соответственно, то их можно усреднить: $H/\sigma_T \cong 2,3$. Рассчитанные таким образом теоретические значения σ_T сравниваются с экспериментальными величинами этого параметра (рис. 5), откуда следует их хорошее соответствие как для СВМПЭ, так и для композита СВМПЭ-боксит. Необходимо отметить, что для исследованных материалов отношение $H/\sigma_T \cong 3$ согласно уравнению (6) и $H/\sigma_T \cong 2,5$ – согласно уравнению (7). Следовательно, наиболее близкую к экспериментальным значениям оценку дает эмпирическое соотношение Марша (уравнение 7), штриховая линия (3) на рис. 4. Это значит, что при теоретическом описании микротвердости H рассматриваемых материалов необходим учет упругого вклада при индентировании [4], что не выполняется в уравнениях (5) и (8).

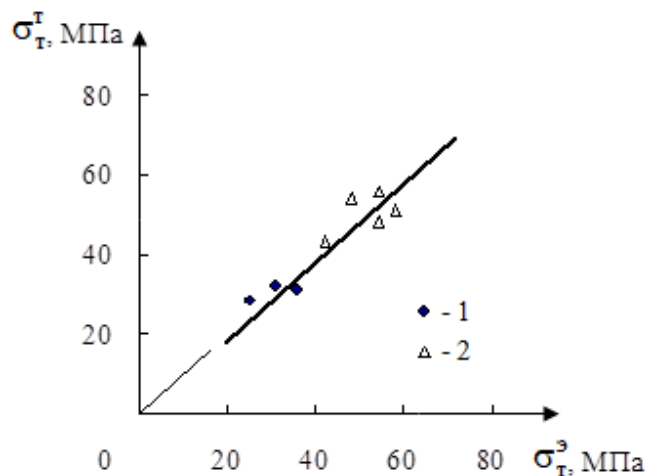


Рис. 5. Сравнение экспериментальных (σ_T^{exp}) и рассчитанных по уравнению $\sigma_T^r = H/2,3$ величин предела текучести для СВМПЭ (1) и СВМПЭ-боксит (2)

Выводы

Таким образом, результаты настоящей работы показали, что для анизотропных материалов, которыми являются полученные твердофазной экструзией СВМПЭ и СВМПЭ-боксит, степень анизотропии играет доминирующую роль в определении микротвердости. Вместе с тем, между свойствами анизотропных материалов в микрообъемах и их макроскопическими свойствами (σ_T) существует взаимосвязь, описываемая теми же уравнениями, что и в случае изотропных материалов.

Библиография

1. Balta-Calleja F.J., Kilian H.G. New aspects of yielding in semicrystalline polymers related to microstructure: branched polyethylene // *Colloid Polymer Sci.* 1988. V. 266, N 1. P. 29–34.
2. Balta-Calleja F.J., Santa-Cruz C., Bayer R.K., Kilian H.G. Microhardness and Surface Free Energy in Linear Polyethylene: the Role of Entanglements // *Colloid Polym. Sci.* 1990. V. 268, N 5. P. 440–446.
3. Баланкин А.С. Самоорганизация и диссипативные структуры в деформируемом теле // *Письма в ЖТФ.* 1990. Т. 16, № 7. С. 14–20.
4. Kohlstedt D.L. The temperature dependence of microhardness of the transition-metal carbides I // *J. Mater. Sci.* 1973. V. 8, N 6. P. 777–786.
5. Цыганков С.А., Шишкова Н.В., Береснев Б.И. Гидростатическая экструзия полипропилена и свойства экструдата // *Физика и техника высоких давлений.* 1987. № 26. С. 74–77.
6. Сверхвысокомолекулярные полимеры / под ред А. Чефферри, И. Уорда. Л.: Химия, 1983. 272 с.
7. Watts M.P.C., Zaciariades A.E., Porter R.S. Shrinkage as a measure of the deformation efficiency of ultra-oriented high density polyethylene // *J. Mater. Sci.* 1980. V. 15, N 2. P. 426–430.
8. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Слободин В.Г., Прут Э.В., Гринев В.Г. Термоусадка экструдатов сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полимеризационно наполненных композиций на его основе // *Высокомолек. соед. Б.* 1995. Т. 37, № 6. С. 1089–1092.
9. Beloshenko V.A., Kozlov G.V., Varyukhin V.N., Slobodina V.G. Properties of ultra-high-molecular polyethylene and related polymerization-filled composites produced by solid-state extrusion // *Acta Polymerica.* 1997. V. 48. N 5-6. P. 181–192.
10. Дьячковский Ф.С., Новокшенова Л.А. Синтез и свойства полимеризационно-наполненных полиолефинов // *Успехи химии.* 1984. Т. 93, № 2. С. 200–222.
11. Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.Н., Новокшенова Л.А., Слободин В.Г., Кудинова О.И., Рудаков В.М., Тарасова Г.М. Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // *Физика и техника высоких давлений.* 1994. Т. 4, № 1. С. 91–95.
12. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 260 с.
13. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 256 с.
14. Wang L.H., Porter R.S., Kanamoto T. Tensile modulus increase on uniaxial draw of high density polyethylene // *Polymer Commun.* 1990. V. 31, N 12. P. 457–460.
15. Perry A.J., Rowcliffe D.J. The microhardness of composite materials // *J. Mater. Sci. Lett.* 1973. V. 8, N 6. P. 904–907.
16. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. Ч. I. М.: Изд-во МО СССР, 1991. 404 с.

ВЛИЯНИЕ ЗАХВАТА НОСИТЕЛЕЙ В ОКИСЛЕ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ МДП-ТРАНЗИСТОРОВ

¹Мустафаев Г.А.*, ²Мустафаев А.Г., ¹Здравомыслов Д.М.

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

²Дагестанский государственный университет народного хозяйства

*zoone@mail.ru

Аннотация. В работе исследованы эффекты в полевых МДП-транзисторах, связанные с захватом зарядов ловушками, расположенными как в слое подзатворного окисла, так и на границе раздела Si/SiO₂. Показано, что появление положительного заряда, вызывается захватом дырок ловушками, расположенными вблизи границы валентной зоны анода, а при больших стрессовых дозах преобладающую роль начинает играть захват электронов. В случае отрицательных напряжений на затворе положительный заряд в окисле расположен вблизи границы раздела Si/SiO₂ (~1 нм), то есть в пределах туннелирования электронов. Ток через тонкий окисел, возникающий вследствие эффекта Фаулера–Нордхейма, приводит к накоплению зарядов в слое окисла, а также к образованию ловушек на границе раздела Si/SiO₂.

Ключевые слова: подзатворный окисел, туннельный захват, полевой транзистор, дрейф порогового напряжения, граница раздела, стрессовая доза, эффект Фаулера–Нордхейма, деградация характеристик, плотность тока.

THE EFFECT OF CARRIER CAPTURE IN OXIDE ON THE CHARACTERISTICS OF MRI TRANSISTORS

¹Mustafaev G.A., ²Mustafaev A.G., ¹Zdravomyslov D.M.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Dagestan State University of National Economy

Abstract. The paper investigates the effects in field-effect MRI transistors associated with the capture of charges by traps located both in the subcutaneous oxide layer and at the Si/SiO₂ interface. It is shown that the appearance of a positive charge is caused by the capture of holes by traps located near the boundary of the valence band of the anode, and at high stress doses, electron capture begins to play a predominant role. In the case of negative gate voltages, the positive charge in the oxide is located near the Si/SiO₂ interface (~1 nm), that is, within the limits of electron tunneling. The current through a thin oxide, resulting from the Fowler-Nordheim effect, leads to the accumulation of charges in the oxide layer, as well as to the formation of traps at the Si/SiO₂ interface.

Keywords: gate oxide, tunnel capture, field effect transistor, threshold voltage drift, interface, stress dose, Fowler-Nordheim effect, degradation of characteristics, current density.

Введение

Явление туннельного захвата носителей слоем тонкого окисла – эффект Фаулера–Нордхейма, широко используется в постоянных ЗУ с электрической записью и стиранием информации. Однако в полевых МДП-транзисторах (МДП ПТ) с малыми размерами элементов эффект Фаулера–Нордхейма играет отрицательную роль, вызывая дрейф порогового напряжения и снижение крутизны характеристики [1–6]. Ухудшение параметров МДП ПТ связано с захватом зарядов ловушками, расположенными как в слое

подзатворного окисла, так и на границе раздела Si/SiO₂. В работе исследованы оба эффекта с целью оценки степени их индивидуального влияния на характеристики МДП ПТ.

Результаты и обсуждение

Для исследования использовались тестовые структуры МДП-конденсаторов и n-канальные МДП полевые транзисторы с кремниевыми затворами. Приборы изготавливались на подложках p- типа с ориентацией (100) и концентрацией примеси $2 \times 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (для МДП- конденсаторов) и $1,3 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (для МДП ПТ). Окисел для тех и других структур имел толщину 10 нм и выращивался в сухом O₂ при температуре 900 °С с последующим 10-минутным отжигом в N₂ при той же температуре [7]. Эффективная длина канала МДП ПТ составляла 1,3 мкм, ширина канала – 1,5 мкм. Контактные площадки изготавливались из алюминия (Al). С целью улучшения качества омических контактов и уменьшения плотности поверхностных состояний все образцы после металлизации подвергались 20-и минутному отжигу в формирующем газе при температуре 450 °С.

Экспериментальная установка для исследований состояла из следующих приборов: источников тока и напряжения для создания электрического поля и тока в окисле, приборов для измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) эффекта Фаулера–Нордхейма и приборов для измерения вольт-фарадных характеристик (ВФХ) на частоте 1 МГц и квазистатических. Все приборы были подключены к компьютеру, используемому для управления приборами, регистрации и обработки результатов. Процедура исследований состояла в следующем. Первоначально на тестовых образцах измерялись ВФХ, а также прямые и обратные ВАХ. Затем приборы подвергались стрессовой нагрузке путем пропускания через них постоянного тока Фаулера–Нордхейма. Через определенные промежутки времени испытания прерывались и проводились повторные измерения ВФХ и ВАХ. Процедура повторялась до полного отказа приборов.

С целью минимизации паразитного захвата зарядов при измерении ВАХ плотность тока выбиралась на два порядка меньше, чем токи нагрузки.

Пропускание тока через окисел при любой полярности приводит к появлению как положительных, так и отрицательных фиксированных зарядов [3]. Захват положительного заряда окислом выражается в уменьшении напряжения на затворе, тогда как о захвате отрицательного заряда свидетельствует увеличение напряжения на затворе.

На рис. 1 приведена зависимость изменения напряжения на затворе от стрессовой дозы – количества электронов, прошедших через 1 см² окисла при отрицательном (1) и при положительном (2) смещении на затворе при плотности тока 0,2 мА/см².

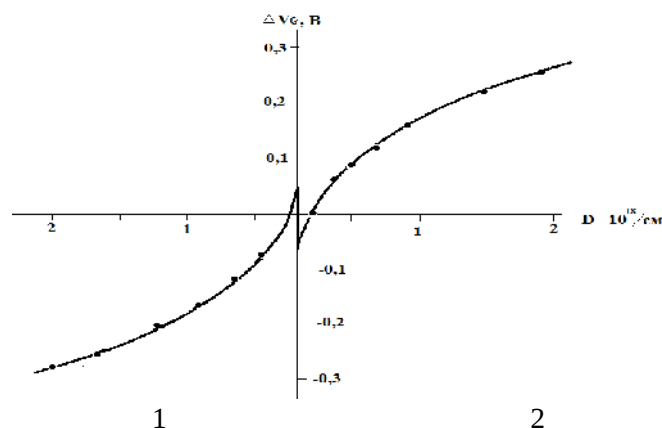


Рис. 1. Зависимость изменения напряжения на затворе МДП ПТ от стрессовой дозы-количества электронов, прошедших через 1 см² окисла при отрицательном (1) и при положительном (2) смещении на затворе

Появление положительных зарядов, как можно предположить, вызывается захватом дырок ловушками, расположенными вблизи границы валентной зоны анода.

Сами же дырки возникают в результате генерации пар носителей под действием туннелирующих электронов. При больших стрессовых дозах преобладающую роль начинает играть захват электронов.

Помимо захвата зарядов окислом, в процессе пропускания тока через окисел имел место также захват зарядов поверхностными состояниями на границе раздела Si/SiO₂. Распределение ловушек по энергиям в заперщенной зоне было получено на основании квазистатистических ВФХ. Оно имеет пик в районе 0,65 эВ.

Важное значение имеет влияние эффекта Фаулера–Нордхейма на пороговое напряжение МДП ПТ. На рис. 2 приведена зависимость изменения порогового напряжения ΔV_T от стрессовой дозы при положительном напряжении на затворе. На этом же рисунке показан график изменения напряжения на затворе ΔV_g^+ , которое зависит только от величины заряда, захваченного окислом. Таким образом, их разность $(\Delta V_T - \Delta V_g^+)$ дает вклад, вносимый захватом на поверхностных состояниях.

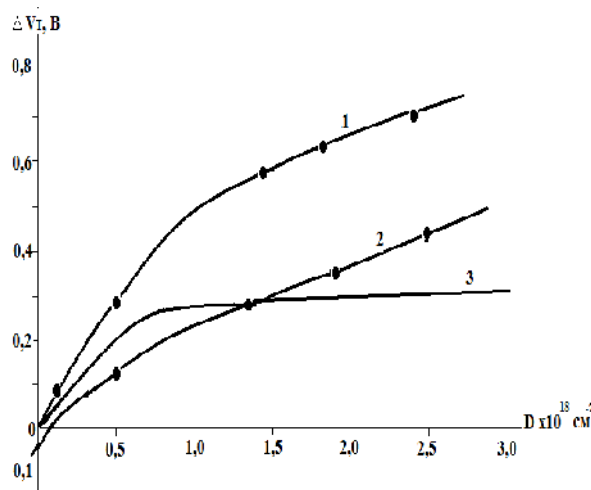


Рис. 2. Зависимость изменения порогового напряжения ΔV_T (1) от стрессовой дозы при положительном напряжении на затворе, 2 – изменения напряжения на затворе ΔV_g^+ , 3 – разность $(\Delta V_T - \Delta V_g^+)$

В случае отрицательных напряжений на затворе (рис. 3) положительный заряд в окисле расположен вблизи границы раздела Si/SiO₂ (~1 нм), то есть в пределах туннелирования электронов, при этом смещение ΔV_g^+ за счет данного заряда достаточно мало. Полагая скорость генерации поверхностных состояний такой же, как и при положительном смещении, можно выделить вклад захваченного в окисле положительного заряда.

На основании измеренных зависимостей тока стока I_d от напряжения на затворе V_g рассчитывалась крутизна характеристики МДП ПТ. На графиках зависимости крутизны характеристики от напряжения на затворе при различных стрессовых дозах заметно сильное падение крутизны при увеличении стрессовой дозы. Это объясняется уменьшением подвижности электронов, вследствие дополнительного рассеяния на зарядах, захваченных ловушками на границе раздела Si/SiO₂ [3].

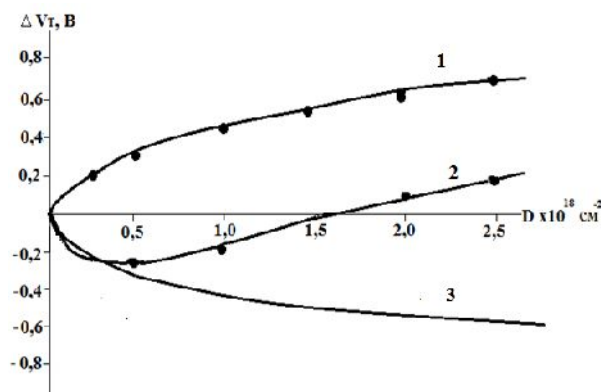


Рис. 3. Зависимость изменения порогового напряжения ΔV_T (2) от стрессовой дозы при отрицательном напряжении на затворе: 1 – изменения напряжения на затворе ΔV_g^+ , 3 – разность $(\Delta V_T - \Delta V_g^+)$

Выводы

1. Ток через тонкий окисел, возникающий вследствие эффекта Фаулера-Нордхейма, приводит к накоплению зарядов в слое окисла, а также к образованию ловушек на границе раздела Si/SiO₂.
2. При малых стрессовых дозах захваченный окислом заряд, независимо от полярности напряжения на затворе, положителен и располагается вблизи анода, а при дозах более 10¹⁷ см⁻² захватывается отрицательный заряд.
3. Распределение состояний на границе раздела Si/SiO₂ слабо зависит от полярности напряжения на затворе, и имеет выраженный пик в районе 0,65 эВ от края валентной зоны.
4. Полученные результаты указывают на то, что влияние эффекта Фаулера–Нордхейма изменяется только итоговой стрессовой дозой и не зависит от плотности тока. Этот вывод является обоснованием применения ускоренных испытаний при повышенных нагрузочных токах.
5. Заметная деградация характеристик МДП ПТ наблюдается при стрессовых дозах, превышающих 10¹⁷ см⁻². Достаточно большая стрессовая доза может иметь место и в результате эмиссии из канала горячих электронов.

Библиография

1. Зебрев Г.И. Физические основы кремниевой нанoeлектроники: учебное пособие для вузов. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. 240 с.
2. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. М.: Мир, 1984. 456 с.
3. Красников Г.Я. Конструктивно-технологические особенности субмикронных МОП-транзисторов. М.: Техносфера, 2011. 800 с.
4. Mustafaev G.A., Khasanov A.I., Mustafaev A.G., Cherkesova N.V. Thin Layers of Oxide Coating in Very-Large-Scale Integration // Proceedings of the International Symposium, ISEES 2018. Dordrecht: Atlantis Press, 2018. P. 397–399.
5. Мустафаев Г.А., Мустафаев Аб.Г., Мустафаев Ар.Г. Влияние конструкции на характеристики субмикронных КНИ МОП-транзисторов // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 7. С. 8–12.
6. Мустафаев Ар.Г., Мустафаев Аб.Г. Проблемы масштабирования затворного диэлектрика для МОП-технологии // Нано- и микросистемная техника. 2008. № 4. С. 17–21.
7. Патент РФ № 2688864. Способ изготовления полупроводникового прибора / Г.А. Мустафаев, Н.В. Черкесова, А.Г. Мустафаев, А.Г. Мустафаев. Опубл. 22.05.2019. Бюл. № 15.

О РОЛИ ВЛИЯНИЯ КВАНТОВЫХ И РЕЗОНАНСНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АТОМОВ НА МЕХАНИЗМ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

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

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

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

*dis1@kbsu.ru

Аннотация. Впервые проведен анализ начальной стадии эвтектического контактного плавления с учетом элементов квантовой механики – притяжения рассматриваемого атома к «своему» узлу решетки. Рассмотрено резонансное взаимодействие атомов, синхронизация их частот. Подчеркнута роль принципа идентичности, в основе которой лежат квантовые структурные взаимодействия, приводящие к распознаванию «свой» – «чужой».

Ключевые слова: эвтектика, плавление, стадия, структура, механизм, резонанс, квантовый эффект.

THE ROLE OF THE INFLUENCE OF QUANTUM AND RESONANT INTERACTIONS OF ATOMS ON THE MECHANISM OF EUTECTIC CONTACT MELTING

¹Ahkubekov A.A., ²Ahkubekov A. S.N., ¹Uzdenov E.M.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Kabardino-Balkarian Agrarian University Kokov V.M.

Abstract. For the first time, an analysis of the initial stage of eutectic contact melting has been carried out, taking into account the elements of quantum mechanics – the attraction of the atom in question to its «own» lattice site. The resonant interaction of atoms and the synchronization of their frequencies are considered. The role of the principle of identity, which is based on quantum structural interactions leading to the recognition of «one's own» and «their», is emphasized.

Keywords: eutectic, melting, stage, structure, mechanism, resonance, quantum effect.

Введение

Эвтектическое контактное плавление (КП) представляет собой уникальный фазовый переход, в результате которого жидкая фаза образуется на границе разнородных твердых тел при температуре ниже температуры плавления более низкоплавкого компонента системы [1]. Этот эффект наблюдается в различных двух-, трёх- и более компонентных системах [2, 3]. Наиболее наглядным примером КП является образование жидкой фазы на границе кристаллов льда (H_2O) и соли ($NaCl$) при температуре $-21,7\text{ }^{\circ}C$, что существенно ниже температуры плавления льда ($0\text{ }^{\circ}C$), тем более соли ($800,8\text{ }^{\circ}C$).

Ключевой особенностью указанного эффекта является то, что состав жидкой фазы – эвтектический, т. е. температура плавления и кристаллизации совпадают, что делает его поведение аналогичным чистому веществу. Однако природа и механизмы начальной стадии контактного плавления [4] – эвтектики, несмотря на более чем столетнюю историю изучения эвтектики [5], остаются до конца не раскрытыми.

Вопросы природы эвтектического контактного плавления (т. е. природы эвтектики) касаются не только фазовых переходов, но и более широких фундаментальных проблем взаимодействия разнородных фаз. Существующие подходы, направленные на объяснение механизма КП, ограничены термоди-

наимическим равновесием и не учитывают динамические процессы, происходящие в неравновесных условиях [6].

Многие работы [5, 7] и другие посвящены морфологическим особенностям твердых эвтектик, процессам затвердевания [5, 8], а также межфазным и межзеренным взаимодействиям. Имеются так же работы, в которых представлены результаты исследования межфазных и межзеренных границ при предплавлении, а также эвтектик в жидком состоянии. В то же время количество исследований, рассматривающих начальную стадию КП, значительно меньше.

К недостаткам рассмотренных подходов можно отнести весьма поверхностное рассмотрение морфологии и слабое отражение межфазных взаимодействий границ соприкосновения. Кроме того, рассмотренные выше подходы можно использовать только тогда, когда система приближается к термодинамическому равновесию, в то время как кристаллизация сплава может протекать при температурах далеких от равновесия.

Таким образом, можно утверждать, что имеющиеся подходы недостаточно точно описывают взаимодействие компонентов между фазами как в твердом, так и в жидком состояниях.

В некоторой степени раскрытию вышеуказанных взаимодействий способствует анализ результатов работ, посвященных как начальной стадии КП, так и работ, изучающих процессы диффузии на стадии роста жидкой фазы, осуществленных в нестационарно – диффузионном режиме [9, 10]. Природа так распорядилась, что состав жидкой фазы (эвтектики), образующейся в контакте, соответствует определенной температуре и конкретному соотношению компонентов.

Нам представляется, что более углубленное раскрытие механизма начальной стадии эвтектического контактного плавления отражены в работах [10–16]. Так в [11–13, 15] раскрытие процесса проводится «на основе представлений об адсорбционном – адгезионном взаимодействии контактируемых кристаллов или силовых полей». В [13] главная роль отводится взаимодействию поверхностных атомов и контактирующих кристаллов, которое и обуславливает образование жидкой фазы при пониженной температуре.

В монографии [10] отмечается, что начальная стадия контактного плавления – это эффект плавления низкоразмерных структур. Как указано в работе [12], толщина твердых растворов в контакте разнородных металлов достигает 8–10 атомных слоев, ширину которой можно считать наноразмерной, что может являться причиной понижения температуры в контакте, что объясняет, например, быстротечность процессов на начальной стадии КП.

На наш взгляд, приведенные выше гипотезы, объясняющие суть образования эвтектики и начальной стадии КП, не рассматривают подготовительную стадию взаимодействующих поверхностей и процессов, протекающих в тонких поверхностных слоях в достаточной степени.

Проведенный выше краткий обзор работ, посвященных раскрытию механизма зарождения очагов плавления или кристаллизации эвтектических фаз, раскрытие которых тесно связано с вопросом о природе и механизме начальной стадии эвтектического контактного плавления, не раскрывает физическую суть этих явлений, что, видимо, связано с необходимостью рассмотрения этих явлений на более углубленном уровне, а именно на квантово – механическом, т. е. с учетом квантовости (прерывности) теплового электромагнитного излучения (энергии).

Как известно, при тепловом электромагнитном излучении энергия в спектре излучения зависит от температуры. Так испускательная способность абсолютно черного тела пропорционально его термодинамической температуре.

$$\varepsilon \sim T^4.$$

Так как процессы, протекающие в контакте разнородных фаз, а это, как оказалось, необходимое условие, ведущее к взаимодействию между атомами (молекулами) исходных компонентов, протекающих в огромном количестве объектов, что ведет к образованию фаз эвтектического состава, переходят в жидкое (плавление) и твердое (кристаллизация) состояния. Эти процессы, связанные с изменением температуры взаимодействующих объектов, приводящих к изменению структурных составляющих в них, требуют введения новых подходов в классическую физику, т. е. требуют учета изменений структурных составляющих в них – введения структурной силы $F_{СТ}$ – силы, способствующей стабилизации структуры... «придающей ей устойчивость к перегруппировке атомов» в дополнение к обычным химическим связям [17].

Величина силы притяжения атома к своему узлу решетки, согласно [17] определяется по формуле

$$F_{\text{СТ}} = k \cos\left(\frac{4\pi\delta}{d}\right) \text{ при } \delta < \frac{d}{4},$$

где δ – отклонение от узла, d – период решетки.

Квантовые статистические эффекты оказывают влияние только на идентичные атомы, не затрагивая чужеродные атомы других компонентов. Это приводит к различию в поведении системы при взаимодействии «своих» – «чужих» [17], «гость – хозяин» [18].

Нам представляется, что указанные квантовые эффекты лежат в основе проявления начальной стадии контактного плавления при взаимодействии атомов низкоразмерных поверхностей.

На диаграмме плавления двухкомпонентной системы добавление примесей приводит к формированию глубокого эвтектического минимума температуры плавления, если компоненты чужды друг другу. Напротив, в случае взаимодействия идентичных частиц, например, изотопов, температура плавления практически не изменяется. Взаимодействие разнородных компонентов с близкими свойствами может приводить к формированию эвтектики с температурой плавления значительно ниже температуры исходных компонентов [17].

Квантовые эффекты, такие как статистическое притяжение и ослабление связей на границе фаз, дополняют гипотезу о резонансных взаимодействиях. В частности, при достижении эвтектической температуры квантовая природа взаимодействий на границе фаз способствует синхронизации частот колебаний атомов, снижению энергии связи и образованию жидкой фазы.

При достижении эвтектической температуры частоты колебаний атомов, взаимодействующих компонентов, синхронизируются ($\nu_a = \nu_b$), что приводит к резонансу. В резонансном состоянии амплитуда колебаний определяется соотношением

$$A_{\text{резон}} \sim \frac{1}{\nu_{\text{резон}} - \nu},$$

а энергия резонансных колебаний:

$$E_{\text{резон}} = \frac{1}{2} m \omega^2 A_{\text{резон}}^2$$

где m – масса атома или молекулы, $\omega = 2\pi\nu$ – циклическая частота, $A_{\text{резон}}$ – амплитуда колебаний.

Энергия резонансных колебаний может превышать энергию связи атомов в кристаллической решетке, что приводит к её разрушению и образованию жидкой фазы. Этот механизм объясняет низкотемпературное плавление и быстротечность процессов на начальной стадии КП.

Закключение

Эвтектическое контактное плавление остаётся сложным и многогранным явлением, требующим комплексного подхода для понимания его природы и механизма. Предложенные в работе гипотезы, основанные на квантовых эффектах и резонансных взаимодействиях, объясняют особенности начальной стадии процесса, включая снижение температуры плавления и образование эвтектической жидкой фазы.

Дальнейшие исследования, направленные на углубленный анализ квантово-механических взаимодействий на границе фаз, могут способствовать развитию теоретических моделей и практических подходов к управлению процессами эвтектического плавления.

Библиография

1. Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов составляющих эвтектическую пару // ДАН СССР. 1941. Т. 33, № 4. С. 303–304.
2. Вол А.Е., Каган И.К. Строение и свойства двойных металлических систем // Государственное издательство физико-математической литературы: в 4 т. 3127 с.
3. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. М.: Металлургия, 1990. 240 с.
4. Нилова Н.Н., Бартенев Г.Н., Борисов В.Т., Матвеев Ю.Е. Исследование контактного плавления системе галлий-цинк // Докл. АН СССР. 1968. Т. 180, № 2. С. 394–397.
5. Бочвар А.А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. М.: ОНТИ. Главная редакция литературы по цветной металлургии, 1935. 82 с.

6. Таран Ю.Н., Мазур В.И. Структура эвтектических. М.: Металлургия, 1978. 312 с.
7. Hume-Rothery W., Anderson E. Eutectic compositions and liquid immiscibility in certain binary alloys // *Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. Series 8. V. 5.* 1960. P. 383–405.
8. Weart H.W., Mack J.D. «Anomalous» structures in eutectic alloys. *Trans. Metall. Soc. AIME.* 1958. V. 212 P. 664.
9. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Зубхаджиев М.-А.В., Камболов Д.А., Созаев В.А. Процессы взаимной диффузии компонентов, образующих эвтектики. Владикавказ: СКГМИ, 2016. 208 с.
10. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление металлов и наноструктур на их основе. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 152 с.
11. Шебзухов А.А. О природе и некоторых закономерностях контактного плавления: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Шебзухов Азмет Аюбович. Нальчик: КБГУ, 1971. 192 с.
12. Гетажеев К.А., Савинцев П.А. Оценка глубины диффузионной зоны в твердых фазах при контактном плавлении бинарных эвтектических систем в нестационарном режиме // *Изв. вузов СССР. Физика.* 1972. № 1. С. 142–144.
13. Залкин В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект кантатного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.
14. Заселян Б.Н. О механизме плавления эвтектики // *Мат. II Всесоюз. конф. Закономерности формирования структуры сплавов эвтектического типа.* Днепропетровск, 1982. С. 142–143.
15. Ахкубеков А.А., Гуфан А.Ю., Зубхаджиев М.В., Кумыков З.М. Адгезионная теория контактного плавления // *Известия РАН. Серия физическая.* 2005. Т. 69, № 4. С. 553–558.
16. Выродов И.П. О физической сущности контактного плавления и формирования межфазного слоя // *ЖФХ.* 1978. Деп. ВИНТИ. № 1102-78. 10 с.
17. Павлов В.В. Кризис классической кинетической теории. Саратов: Вузовское образование, 2020. 433 с.
18. Первов В.С., Михайкин И.Д., Махонина Е.В., Буцкий В.Д. Супрамолекулярные ансамбли в эвтектических сплавах // *Успехи химии.* 2003. Т. 72, №. 9. С. 852–863.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ПРИЛОЖЕННОГО НАПРЯЖЕНИЯ
ОТ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ К НАНОНАПОЛНИТЕЛЮ
В НАНОКОМПОЗИТАХ ПОЛИМЕР/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

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

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

²Российский государственный университет туризма и сервиса

*i_dolbin@mail.ru

Аннотация. Показано, что при некотором критическом содержании нанонаполнителя в нанокompозитах полимер/углеродные нанотрубки происходит дискретное снижение переноса приложенного к образцу механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю. Такой эффект обусловлен достижением критических переходов в структуре нанокompозита: порога перколяции или формированию замкнутых кольцеобразных структур углеродных нанотрубок. Достижение указанных критических содержаний нанонаполнителя определяет снижение (или скорость роста) механических свойств нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, порог перколяции, замкнутые кольцеобразные формирования, перенос механического напряжения, свойства.

**THE MODELLING OF CARRING OUT OF APPLIED STRESS FROM POLYMER MATRIX
TO NANOFILLER IN NANOCOMPOSITES POLYMER/CARBON NANOTUBE**

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

¹Kabardino-Balkarian State University

²Russian State University of Tourism and Service

Abstract. It has been shown that at certain critical nanofiller contents in nanocomposites polymer/carbon nanotube discrete reduction of carrying out of applied to specimen mechanical stress from polymer matrix to nanofiller happens. Such effect is due to reaching of critical transitions in nanocomposites structure: percolation threshold or formation of closed annular structures of carbon nanotubes. Reaching of the indicated critical nanofiller contents defines reduction (or rate increasing) of nanocomposites mechanical properties.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, percolation threshold, closed annular formations, carrying out of mechanical stress, properties.

Введение

Перенос приложенного механического напряжения от полимерной матрицы к наполнителю играет критическую роль в формировании свойств полимерных композитов [1–7]. Отсутствие этого эффекта исключает наполнитель из реакции на механическое нагружение и, по существу, композит перестает быть таковым, поскольку нагрузку несет только полимерная матрица [8]. Для исследования эффекта переноса механического напряжения может быть использована микромеханическая модель, предложенная в работе [9]. Целью настоящей работы является исследование процесса переноса механического напряжения в системе полимерная матрица-нанонаполнитель в нанокompозитах полипропилен/углеродные нанотрубки.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01030 промышленного производства. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2,3–3,6 г/10 мин, молекулярную массу $\sim (2-3) \times 10^5$ и индекс полидисперсности 4,5.

В качестве нанонаполнителя использованы углеродные нанотрубки (УНТ) марки «Таунит», имеющие наружный диаметр 20–70 нм, внутренний диаметр 5–10 нм и длину 2 мкм и более. Они получены химическим осаждением (каталитическим пиролизом) углеводородов (C_nH_m) на катализаторах Ni/Mg при атмосферном давлении и температуре 853–923 К. Продолжительность процесса получения УНТ составляла 10–80 мин. В исследуемых нанокомпозитах содержание таунита варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/УНТ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake, модели Reomex RTW 25/42, производства ФРГ. Смешивание выполнено при температуре 463–503 К и скорости вращения шнека 50 об/мин в течение 5 мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Великобритания) при температуре 503 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 11262-2017. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (Тайвань), при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Результаты и обсуждение

В работе [9] было предложено следующее уравнение для описания зависимости предела текучести от состава для полимерных композитов:

$$\frac{\sigma_T^H}{\sigma_T^M} = \frac{1 - \varphi_n}{1 + 2,5\varphi_n} \exp(B\varphi_n), \quad (1)$$

где σ_T^H и σ_T^M – предел текучести нанокомпозита и матричного полимера, соответственно, φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, а параметр B связан с нагрузкой, которую полимерная матрица передает на нанонаполнитель.

Величину φ_n можно определить согласно хорошо известному уравнению [10]

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (2)$$

где W_n – массовое содержание нанонаполнителя, ρ_n – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [11]:

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

где $D_{\text{УНТ}}$ – диаметр углеродной нанотрубки.

На рис. 1 приведена зависимость в координатах $\ln \left[\left(\frac{\sigma_T^H}{\sigma_T^M} \right) \left(\frac{1 + 2,5\varphi_n}{1 - \varphi_n} \right) \right] - \varphi_n$, соответствующая

уравнению (1), которая из наклона полученных линейных корреляций позволяет определить параметр B . Как следует из данных рис. 1, для рассматриваемых нанокомпозитов ПП/УНТ эта зависимость распадается на два линейных участка с граничным значением $\varphi_n = 0,015$, соответствующим двум сильно различающимся значениям B : $B = 11,3$ при $\varphi_n < 0,015$ и $B = 1,4$ при $\varphi_n > 0,015$. Очевидно, что во втором случае условия переноса механического напряжения от полимерной матрицы к углеродным нанотрубкам резко ухудшаются, что должно сказываться на свойствах нанокомпозита. Следует ожидать, что причиной столь существенного изменения параметра B является критическая перестройка структуры нанокомпозита, а точнее, структуры нанонаполнителя в полимерной матрице. Рассмотрим две возможные причины этого эффекта.

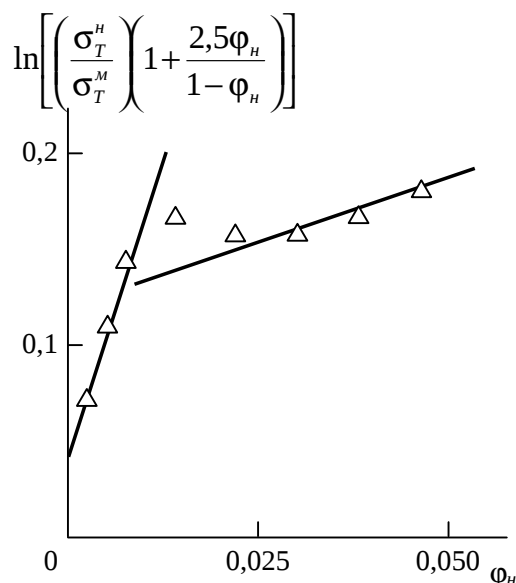


Рис. 1. Зависимость параметра $\ln \left[\left(\frac{\sigma_T^H}{\sigma_T^M} \right) \left(1 + \frac{2,5\phi_n}{1 - \phi_n} \right) \right]$ от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n в логарифмических координатах, соответствующая уравнению (1), для нанокомпозитов ПП/УНТ

Как известно [12], углеродные нанотрубки формируют в полимерной матрице нанокомпозита кольцеобразные структуры, внешне похожие на макромолекулярные клубки. Радиус этих структур $R_{\text{УНТ}}$ можно определить с помощью уравнения [13]

$$\phi_n = \frac{\pi L_{\text{УНТ}} r_{\text{УНТ}}^2}{(2R_{\text{УНТ}})^3}, \quad (4)$$

где $L_{\text{УНТ}}$ и $r_{\text{УНТ}}$ – длина и радиус углеродной нанотрубки, соответственно.

На рис. 2 приведена зависимость $R_{\text{УНТ}}(\phi_n)$ для рассматриваемых нанокомпозитов, из которой следует снижение $R_{\text{УНТ}}$ по мере роста ϕ_n , особенно ярко выраженное в интервале $\phi_n < 0,015$. Существуют две критические точки для структуры углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах. Первой из них является формирование замкнутых кольцеобразных структур, чей радиус $R_{\text{УНТ}}^{\text{кр}}$ дается из геометрических соображений следующим образом [14]:

$$R_{\text{УНТ}}^{\text{кр}} = \frac{L_{\text{УНТ}}}{2\pi}. \quad (5)$$

Далее согласно уравнению (4) можно определить критическое объемное содержание УНТ $\phi_n^{\text{кр}}$, которое оказалось равным 0,0125.

Второй критической точкой является формирование перколяционного каркаса УНТ, где порог перколяции ϕ_c определяется согласно уравнению [13]:

$$\phi_c = \frac{\pi}{12} \left(\frac{D_{\text{УНТ}}}{2R_{\text{УНТ}}^{\text{кр}}} \right). \quad (6)$$

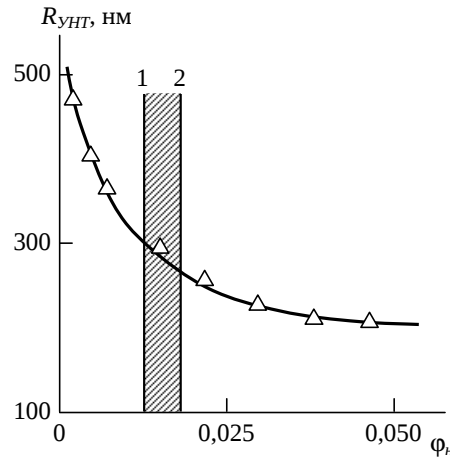


Рис. 2. Зависимость радиуса кольцеобразных структур УНТ $R_{УНТ}$ от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПП/УНТ. Вертикальные линии указывают значения $\phi_n^{кр}$ (1) и ϕ_c (2)

Величина ϕ_c для рассматриваемых нанокомпозитов оказалась равной 0,0185. Величины $\phi_n^{кр}$ и ϕ_c показаны на рис. 2 вертикальными линиями 1 и 2, соответственно, а заштрихованная площадь дает интервал содержаний УНТ $\phi_n^{кр} - \phi_c$, т. е. область структурного перехода. Как можно видеть, указанный интервал хорошо согласуется с изменением градиента кривой $R_{УНТ}(\phi_n)$, и переходная величина $\phi_n = 0,015$ попадает в этот интервал. Это означает, что показанное на рис. 1 дискретное изменение параметра B обусловлено указанными изменениями структуры УНТ, а формирование замкнутых кольцеобразных структур и порог перколяции УНТ, практически совпадающие на шкале концентраций УНТ, дают два физических аспекта одного и того же эффекта.

Далее рассмотрим вопрос влияния указанного структурного перехода УНТ на величину B . В работе [9] параметр B определен следующим образом:

$$B = (1 + S_u \rho_n l_{мф}) \ln(\sigma_{мф} / \sigma_m), \quad (7)$$

где S_u – удельная поверхность наполнителя, $l_{мф}$ – толщина межфазного слоя, $\sigma_{мф}$ и σ_m – прочность межфазного слоя и объемной полимерной матрицы, соответственно.

Удельную поверхность S_u можно оценить согласно уравнению [15]:

$$S_u = \frac{6}{\rho_n D}, \quad (8)$$

где D – диаметр частиц (агрегатов частиц) наполнителя.

Для интервала $\phi_n < 0,015$ (незамкнутые кольцеобразные структуры УНТ) полимер может свободно контактировать с углеродными нанотрубками и тогда $D = D_{УНТ}$. В случае замкнутых кольцеобразных структур УНТ ($\phi_n > 0,015$) проникновение полимера во внутренние области этих структур затруднено, межфазный контакт реализуется в основном по поверхности указанных структур и тогда $D = 2R_{УНТ}$. Расчет согласно уравнению (8) дает $S_u = 193 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\phi_n < 0,015$ и $S_u \approx 21 \text{ м}^2/\text{г}$ для $\phi_n > 0,015$. Указанное существенное снижение S_u (примерно в 9 раз) объясняет соответствующее уменьшение B примерно в 8 раз (см. рис. 1).

Показанное выше ослабление переноса механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю, характеризующее уменьшением параметра B , приводит к соответствующему изменению макроскопических свойств нанокомпозита. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость степени усиления E_n/E_m (где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и полимерной матрицы, соответственно) от объемного содержания УНТ для рассматриваемых нанокомпозитов. Сравнение графиков рис. 1 и 3 показывает, что ослабление переноса механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю, характеризующее уменьшением параметра B примерно в 8 раз, приводит к снижению градиента зависимости $E_n/E_m(\phi_n)$ примерно на порядок. Этот пример наглядно демонстрирует влияние переноса приложенного к образцу механического напряжения на макроскопические свойства нанокомпозита.

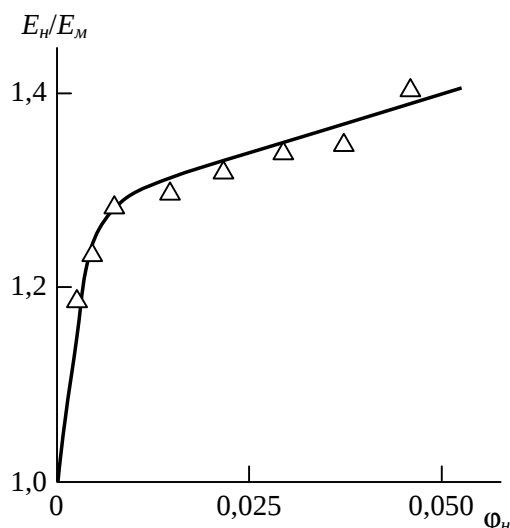


Рис. 3. Зависимость степени усиления E_n/E_m от объемного содержания нанонаполнителя ϕ_n для нанокомпозитов ПП/УНТ

Выводы

Таким образом, изложенные в настоящей работе результаты показали, что при некотором критическом содержании нанонаполнителя в нанокомпозитах полимер/углеродные нанотрубки реализуется резкое дискретное ослабление переноса приложенного к образцу механического напряжения от полимерной матрицы к нанонаполнителю. Этот эффект обусловлен критическим переходом структуры углеродных нанотрубок в полимерной матрице: формированием замкнутых кольцеобразных структур и связанным с ним достижением порога перколяции. Эффект ослабления переноса механического напряжения определяет соответствующее изменение макроскопических свойств нанокомпозитов.

Библиография

1. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстраскатом, 2008. 363 с.
2. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Функционализация нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах – влияние степени агрегации // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 1. С. 5–11.
3. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Влияние поверхностей раздела на структуру углеродных нанотрубок в полимерных нанокомпозитах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 2. С. 5–9.
4. Долбин И.В., Кудрова Е.Г., Давыдова В.В., Козлов Г.В. Эффективный модуль упругости тактоидов органолины в полимерных нанокомпозитах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 5. С. 10–13.
5. Магомедов Г.М., Долбин И.В. Сравнительный скейлинговый анализ усиления полиуретана графеном и углеродными нанотрубками // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 6. С. 10–12.
6. Магомедов Г.М., Долбин И.В. Механизмы переноса приложенного механического напряжения в нанокомпозитах полимер/органоглина // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, № 2. С. 33–39.
7. Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Эффективный модуль упругости наполнителя для композитов на основе полиамида-6 // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, № 3. С. 100–104.
8. Кнунянц Н.Н., Ляпунова М.А., Маневич Л.И., Ошмян В.Г., Шаулов А.Ю. Моделирование влияния неидеальной адгезионной связи на упругие свойства дисперсно-наполненного композита // Механика композитных материалов. 1986. Т. 22, № 2. С. 231–234.

9. Pukanszky B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites // *Composites*. 1990. V. 21, N 2. P. 255–262.
10. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modelling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // *Polymer*. 2004. V. 45, N 2. P. 487–506.
11. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
12. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
13. Bridge B. Theoretical modeling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. V. 8, N 2. P. 102–103.
14. Yanovsky Yu.G., Kozlov G.V., Zhirikova Z.M., Aloev V.Z., Karnet Yu.N. Special features of the structure of carbon nanotubes in polymer composite media // *Intern. J. of Nanomechanics Science and Technology*. 2012. V. 3, N 2. P. 99–124.
15. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.

ХИМИЯ

УДК 678.622

ПРОБЛЕМА УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЕГО РЕЦИКЛИНГА

¹Беева Д.А.*, ¹Беев А.А., ²Борисов В.А., ¹Мукожева Р.М., ¹Мурзаканова М.М., ¹Хаширова С.Ю.

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

²Наука и инновации Госкорпорации «Росатом»

*d.beeva@mail.ru

Аннотация. В статье затронуты вопросы утилизации отходов и повторного использования отработанных изделий из полиэтилентерефталата, имеющие как экономическое, так и экологическое значение.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, утилизация, деструкция, рециклинг.

THE PROBLEM OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE WASTE DISPOSAL AND MODERN METHODS FOR ITS RECYCLING

¹Beeva D.A., ¹Beev A.A., ²Borisov V.A., ¹Mukozheva R.M., ¹Murzakanova M.M., ¹Khashirova S.Yu.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Science and Innovations the State Corporation «Rosatom»

Abstract. The article touches upon the issues of waste disposal and reuse of used polyethylene terephthalate products, which have both economic and environmental significance.

Keywords: polyethylene terephthalate, utilization, destruction, recycling.

Рост производства и применения полимерных материалов поставил перед человечеством острую проблему размещения их отходов и повторного использования отработанных изделий из пластмасс. Проблема утилизации полимерных материалов имеет как экономические, так и экологические аспекты, так как связана с возрастающей потребностью в удешевлении сырья для производства полимеров, а также с защитой окружающей среды [1]. Сегодня во всем мире проводится серьезная работа по предотвращению засорения Земли отходами пластика.

Статистические данные [2] показывают, что в начале 90-х годов прошлого века в мире накапливалось 1,7 млн т отходов пластмасс в год. Из них 10 % отходов сжигалось, 10 % отходов превращалось в рецикл, а 80 % закапывалось в землю.

Сейчас уже ясно, что проблему отходов пластмасс закапыванием в землю не решить (например, в США это уже запрещено). В настоящее время считается, что лучший путь снижения объема заполнения земли – уменьшение количества отходов. Одним из путей решения представленной проблемы является создание таких полимерных материалов, которые способны к многократной переработке, сохраняя при этом на высоком уровне эксплуатационные характеристики [1].

Широкое использование ПЭТ в различных сферах жизнедеятельности человека и непрерывно возрастающее его производство, естественно, породили проблему эколого-экономического характера – проблему утилизации ПЭТ.

Пластмассовые бутылки, упаковочная тара и другие изделия из ПЭТ не разлагаются как обыкновенный мусор, что наносит непоправимый ущерб экологии. Сейчас житель России в среднем выбрасывает более 50 кг упаковочной тары в год: данный показатель все больше приближается к европейскому уровню [3, 4]. При этом процент утилизируемой тары остается практически неизменным. Бывшую в употреблении упаковочную ПЭТ-тару необходимо утилизировать. Для этого возможны различные варианты [5–10].

Захоронение. Пластмассовая тара может быть захоронена, что ведет к увеличению площади свалок. Этот способ является самым неперспективным, поскольку ценное полимерное сырье закапывается, а огромные территории становятся непригодными для сельскохозяйственных нужд.

Сжигание. Использованная пластмассовая тара может быть сожжена. Этот метод активно используют, например, в США, а вырабатываемая при этом энергия используется для нужд населения [3]. Однако этот путь утилизации экологически небезопасен, так как в атмосферу поступает много токсичных веществ. Кроме того, сжигание не является экономически целесообразным [11]:

- сжигание предполагает предварительную сортировку мусора;
- уничтожается ценное сырье;
- стоимость качественных фильтров и иных эффективных систем очистки очень высока;
- сами мусоросжигательные печи являются сложными и дорогими устройствами;
- установки для сжигания мусора быстро выходят из строя, что также влияет на стоимость этого способа утилизации.

Радиодеструкция. Радиационная обработка (радиодеструкция) некоторых твердых отходов, в том числе полимерных упаковок и других изделий из пластика, подразумевает разрушение химических связей макромолекул полимеров с помощью нейтронов, гамма-излучения, бета-частиц. При таком воздействии на полимеры в них образуются свободные радикалы (олигомерные, низкомолекулярные), вступающие затем в реакции, разрушающие полимер (фото-, термоокислительная деструкция). Далее макромолекулы распадаются на низкомолекулярные продукты, которые уже без вреда могут быть задействованы в биоциклических процессах. В России этот метод практически не используется [12].

Термическое разложение. Термическое разложение – способ утилизации вторичного полимерного сырья, при котором оно «распадается» на низкомолекулярные соединения. Сюда относятся:

а) пиролиз – термическое разложение органических веществ с целью получения полезных продуктов, например, пропана, бензола, кумола, толуола, хлористого водорода, метана, этана и др. Пиролиз имеет ряд недостатков, в частности, не способствует улучшению состояния окружающей среды;

б) каталитический термолиз предусматривает использование более низких температурных режимов, чем предыдущий способ; этот метод тоже дает возможность получения ценных веществ. Так, в США при переработке определенной пластиковой тары (ПЭТ) получают дефицитные мономеры – диметилтерефталат и этиленгликоль, которые, в свою очередь, снова применяются для получения ПЭТ [3, 11].

Использование биodeградируемых полимеров (материалов с регулируемым сроком службы). Биodeградируемые пластики со временем самостоятельно разлагаются на экологически безопасные вещества. Применение данных материалов для выпуска различных изделий, по мнению ученых, занимающихся их созданием, в будущем способно разрешить если не все, то многие проблемы утилизации упаковки и других изделий из полимеров [5, 6–11, 13].

Повторное применение (вторичная переработка). Бывшие в употреблении пластмассовые изделия могут быть использованы вторично. Вторпереработка – главный метод избавления полимерных отходов в индустриально развитых странах. Так, в США существует национальная программа по переработке отработанной полиэтилентерефталатной тары. Технологии такой переработки разработаны давно [5, 6–11, 13]. Например, бывшие в употреблении целые или спрессованные пластиковые бутылки чаще всего перерабатываются в хлопья размером 6–10 миллиметров.

Технология переработки заключается в последовательном отделении от изделий различных включений с последующим дроблением сырья и измельчением хлопьев. Завершается процесс сушкой хлопьев и отделением загрязнений. Вторичный ПЭТ после измельчения добавляется в гранулят (по ГОСТ до 10 %), а дальше снова идет в преформы.

Обычно производством вторичного ПЭТ занимаются компании, связанные с литьем преформ. Следует заметить, что оборудование для мытья, очистки, дробления бывшей в употреблении тары стоит недорого – от 500 тыс. долларов [3].

Данный способ применяется главным образом для бутылок из ПЭТ. Однако область применения переработанного пластика обширна и не исчерпывается технологией «бутылка из бутылки». Так, в США уже несколько лет ведутся исследования возможности изготовления шпал из переработанного пластмассового вторсырья. Во влажных условиях такие шпалы не будут гнить. На Тайване из него делают волокна, основу для напольных покрытий [5, 6, 11].

Существует и российский опыт. В Тюмени бутылки перерабатывают в черепицу, а в Набережных Челнах делают мебель для летних кафе. Применение переработанной пластмассы теоретически не ограничено и пока единственное исключение – ее вторичное использование для изготовления пищевой упаковки. К сожалению, качество отечественного ПЭТ пока не позволяет выпускать тару для продуктов из переработанных пластмасс.

Технология переработки бутылей из ПЭТ включает в себя несколько этапов. Бутыли измельчают в ножевой дробилке до частиц размером 3–10 мм. Хлопья отмывают от частиц грязи водой, каустической содой и сушат при 130 °С. Промывную воду очищают и фильтруют и снова вводят в рецикл.

Частицы высушивают до остаточной влаги 0,02–0,05 %, перерабатывают на обычных литевых машинах с червячной пластикацией, раздувных машинах при 260–280 °С. При температуре выше 280 °С ПЭТ в расплаве начинает разлагаться, а повышенная влажность приводит к гидролизу эфирных групп, охрупчиванию. Литье осуществляют в форму с температурой 130–140 °С, в этом случае получают изделия с высокой кристалличностью. В форме при 50 °С получают изделия с аморфной структурой и с пониженной теплостойкостью.

При термоллизе ПЭТ-бутылей выделяются терефталевая кислота с температурой воспламенения 591 °С (ПДК = 0,1 мг/м³), ацетальдегид с температурой воспламенения 185 °С (ПДК = 5 мг/м³), оксид углерода (ПДК = 30 мг/м³).

Для улучшения качества изделий из вторичных ресурсов пластмасс и, в частности из ПЭТ, в них необходимо вводить термо- и/или светостабилизаторы.

Пластики чувствительны к повторной переработке: экструзии, литью под давлением при высокой сдвиговой силе и температуре, к окислению расплава кислородом. Поэтому измельченные отходы ПЭТ или его смесей с другими пластиками необходимо стабилизировать. Например, хлопья ПЭТ надо смешивать с термостабилизатором из 0,3 %-ной смеси Irganox 1010 с Irgafos 168, антиоксидантами и со светостабилизатором, если отформованные изделия будут эксплуатироваться вне помещений, в атмосферных условиях. Помогают от деструкции на солнце, в условиях ветра и дождя светостабилизаторы Tinuvin-770, Chimassorb-944 (до 0,2 %).

В западной Европе каждая третья ПЭТ-бутылка изготовлена из вторичных материалов и, как правило, характеризуется высоким качеством.

Химический рециклинг ПЭТ. Помимо материального рециклинга существует уже проверенный химический способ превращения устаревших, потерявших свои первоначальные свойства отходов в исходное сырье.

С помощью метанолиза, гидролиза, ацидолиза при повышенных температурах снова получают диметилфталат, терефталевую кислоту, этиленгликоль и полиэфирполиолы для ПУ. В мире около 17 фирм занимается химическим рециклингом с 1992 года. Продукты деструкции ПЭТ из устаревших отходов широко используют снова в синтезе ПЭТ, для получения пластификаторов, лаков, материалов для покрытий и др.

Как правило, деструкцию ПЭТ до олигомеров проводят теми же соединениями, которые служат исходным сырьем для его получения (этиленгликоль, диметилтерефталат, дигликольтерефталат). Подобного рода процесс широко применяется в промышленности для переработки незагрязнённых технологических отходов, образующихся при производстве ПЭТ. Его проведение возможно как периодическим, так и непрерывным способом, в одну или несколько стадий [14–17]. Например, для очистки труднодоступных участков реакторов, сосудов, трубопроводов и т. п. от застывших полиэфиров используют их деструкцию большим избытком этиленгликоля (100:5 по массе) [16]. Полученный таким образом продукт нагревают при 4,0–5,3 кПа для удаления избыточного этиленгликоля, а затем полученную массу нагревают при 275 °С при давлении 40 Па до тех пор, пока расплав не приобретет способность вытягиваться в волокна. При охлаждении деполимеризата выделяется дигликольтерефталат, который далее можно очистить кристаллизацией из горячей воды. Для уменьшения выделения диэтиленгликоля при алкоголизе отходов ПЭТ в реакционную массу осуществляется подача небольшого количества воды, а в качестве катализатора рекомендуется использование тригидрата ацетата натрия [17].

Для регенерации исходных мономеров из отходов ПЭТФ [18–25] применяются такие способы, как гидролиз (в том числе кислотный и основной), а также алкоголиз одноатомными (в основном метанолом) спиртами. Проведение метанолиза возможно в сочетании с гликолями. Процесс может быть как

непрерывным, так и периодическим. Метанолиз проводят в автоклаве при температуре ~220 °С и повышенном давлении (до 15 МПа) в присутствии сильной неорганической кислоты в качестве катализатора. Непрореагировавший метанол удаляют из продукта реакции. Отделение от остаточной массы диметилтерефталата и этиленгликоля осуществляют посредством выпаривания [19]. Для увеличения выхода мономеров к реакционной массе добавляют фосфорсодержащие соединения (трифенилфосфит, трифенилфосфат и другие), которые нейтрализуют имеющиеся в полимере катализаторы переэтерификации и поликонденсации [20]. Для регенерации терефталевой кислоты применяют гидролиз в присутствии серной, азотной или фосфорной кислоты в качестве катализатора [21].

Разработан новый способ переработки отходов ПЭТ [22] с использованием суперкритической воды. Гидролиз ПЭТ протекает за 30 мин при температуре 350–400 °С и давлении 25–30 МПа. Исследование зависимости степени превращения от температуры реакции показало, что выход терефталевой кислоты может достигать 99 %. Простота и небольшая продолжительность процесса делает этот способ весьма перспективным.

Для химического рециклинга ПЭТ также широко применяется экструдер. При этом, деструктирующий агент – этиленгликоль, диметилтерефталат или терефталевая кислота – вводится в аппарат в количестве 0,015–0,047 моль на 1 звено ПЭТ [23]. Устойчивость ПЭТ к термической деструкции в экструдере повышается добавлением дифениловых эфиров дикарбоновых кислот в количестве 0,001–0,01 моль на звено ПЭТ [46], а также ангидридов дикарбоновых кислот в количестве 0,05–2,0 % от массы сухого измельчённого ПЭТФ [25].

Переосаждение ПЭТ осуществляют из раствора в одноатомных алифатических спиртах (в основном, в метаноле), в которых ПЭТ растворяется при повышенных температуре и давлении [26]. Метод используется для очистки ПЭТ от примесей и загрязнений. Полимер из раствора осаждается в виде мелкого порошка.

Разнообразное применение находят продукты алкоголиза ПЭТ полиатомными спиртами. Среди них значительное место занимают продукты гликолиза.

Продукты гликолиза ПЭТ используются для утилизации различных пластмасс (полиэтилен, поливинилхлорид и др.) в качестве адгезионного материала в сочетании с винилацетатом, сополимерами этиленвинилацетата или полиолефинами [26]. Пластмассы измельчаются без разделения друг от друга для последующего формования.

Гликолизом изотропного или ориентированного ПЭТФ, термообработанного при 100–180 °С в течение 30–180 мин этиленгликолем, получают волокнообразующие полиэфиры с регулируемой температурой плавления, которые могут найти применение в текстильной, лёгкой и мебельной промышленности [27].

На основе продуктов гликолиза ПЭТ получают гидроксилсодержащие компоненты для синтеза полиуретанов, которые используются для производства эластомеров, адгезионных материалов и пен [28].

Продукты гликолиза могут подвергаться дальнейшему взаимодействию с карбоксилсодержащими реагентами [29]. Ненасыщенные олигоэфиры, полученные путём обработки отходов ПЭТ диэтиленгликолем [30] или пропиленгликолем с последующей конденсацией продукта гликолиза с малеиновым ангидридом, используются для производства препрегов и сыпучих пресс-материалов.

На основании проведенных лабораторных исследований в работе [30] была предложена технология получения ТФК из вторичного ПЭТФ.

Анализ разработанных технологий переработки ПЭТ-отходов позволяет говорить о том, что далеко не все из них применимы к отходам пищевой тары. Многие из них позволяют перерабатывать только незагрязнённые технологические отходы, оставляя незатронутой утилизацию пищевой тары. Наиболее полно эта проблема может быть решена посредством переработки отходов ПЭТ в клеи, адгезивы или плёнкообразователи для лакокрасочных материалов.

Библиография

1. Брукс Д., Джайлз Дж.А. Производство упаковки из ПЭТ / Под ред. О.Ю. Сабса. М.: Мир, 2010. 368 с.
2. Громова А. Круговорот бутылок // Химический журнал. 2002. № 1. Электронный ресурс: <http://tcj.rcc.ru/no01/page38.htm>.
3. Корте Ф., Бахадир М., Клайн В., Лай Я.П., Парлар Г., Шойнерт И. Экологическая химия: Пер. с нем / Под ред. Корте Ф. М.: Мир, 1997. 396 с.
4. Вторичное использование полимерных материалов: сб. статей / под ред. Любешкиной Е.Г. М.: Химия, 1985. 192 с.
5. Штарке Л. Использование промышленных и бытовых отходов пластмасс / перевод с нем. В.В. Михайлова; под ред. В.А. Брагинского. Л.: Химия: Ленингр. отд-ние, 1987. 175 с.

6. Основы технологии переработки пластмасс / Под ред. В.Н. Кулезнева, В.К. Гусева. М.: Химия, 2004. 146 с.
7. Вторичная переработка пластмасс / ред. Л.М. Франческо / пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб., 2006. 245 с.
8. Патент EP № 2450480A1. Method for manufacturing textiles using recycled and recyclable PET / P. Vandervliet. 2012-05-09.
9. Abdel-Bary E.M. Recycling of Plastic Wastes. Final Report. Project No. 62. Academy of Scientific Research and Technology. Cairo. Egypt. 2001.
10. Милицкова Е.А., Потапов И.И. Переработка отходов пластмасс. М.: Авис Оригинал. 1997. 159 с.
11. Патент US № 4251652. Polyetherester block copolymer and process for producing the same / С. Tanaka, Y. Furuta, N. Naito. 1981.
12. Айзинсон И.Л., Восторгов Б.Е., Кацевман М.Л. Основные направления развития композиционных термопластичных материалов. М.: Химия, 1988. 48 с.
13. Патент US № 3257335A. Two stage process for depolymerizing polyesters / Jr. H.B. Whitfield, Hoffman F.E., Holcomb Ch.E., Winter F.R. 1966.
14. Патент US № 3884850A. Continuous atmospheric depolymerization of polyester / H.S. Ostrowski. 1975.
15. Патент Великобритании № 610136 (A). Degradation of aromatic linear polyesters / R.L. Heath. 1948.
16. Патент US № 4078143A. Process for depolymerizing waste ethylene terephthalate polyester / A.-I. Malik, E.E. Most. 1978.
17. Патент US № 3907868A. Polyester waste recovery / R.M. Currie. 1975.
18. Патент US № 3776945A. Method of depolymerizing poly-ethylene terephthalate / G. Aglietti. 1973.
19. Патент US № 3488298A. Polyester scrap recovery processes / K.T. Barkey. 1970.
20. Патент US № 3321510A. Process for the recovery of dimethyl terephthalate from polyethylene terephthalate / N. Clemens. 1967.
21. Патент US № 4355175A. Method for recovery of terephthalic acid from polyester scrap / S.F. Pustaszteri. 1982.
22. Патент US № 3703488. Process for reuse of polyester resin // D.E. Morton. 1972.
23. Патент РФ № 567309. Способ переработки отходов / В.И. Коростелев 1993. Оpubл. 1993. 10.30.
24. Патент US № 4048104A. Polyisocyanate prepolymers from scrap polyester and polyurethane foam products obtained therefrom / W.L. Carlstrom. 1977.
25. Патент Великобритании № 2030997A. Rigid polyurethane foam containing polyester residue degradation / Freeman Chemical. 1980.
26. Rivero J., Quillerou J. Technologies of plastics and polymers / Utech Asia'97: Int.2010. P. 442
27. Патент US № 20010027246A1. Method of decomposing a polyurethane / M. Koichi, K. Katsuhisa, K. Takashi. Takeda Chemical Ind. 2001.
28. Патент US №3948857A. Process for preparing aromatic polysulphones / R.G. Feasey, E. Nield, J.B. Rose. 1976-04-06.
29. Патент DE № 19717964 A1. A process for the preparation of polyester by use of terephthalataballprodukten and their use for the production of polyurethane foams / U.Dr. Decker. 1998.
30. Лихачева Н.А., Беякова В.Н., Прозорова О.Б. Разработка технологии получения терефталевой кислоты из отходов полиэтилентерефталата // Сетевое издание «Нефтегазовое дело». 2020. № 2. С. 175–185.

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЛИЧЕСТВА ВОДЫ В ГОМОГЕНЕЗИРОВАННОМ РАСТВОРЕ

¹Виндижева А.С.*, ¹Хаширова С.Ю., ¹Мурзаканова М.М., ¹Жанситов А.А.,
¹Байказиев А.Э., ²Давыдова В.В., ¹Кожемова К.Р.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
²Российский государственный университет туризма и сервиса

*amina.vindizheva@mail.ru

Аннотация. Изучено влияние температурных режимов процесса этерификации ПЭТ на кинетику процесса, определяемую по количеству выделенной воды. На первом этапе проведено исследование количества воды в выделенной азеотропной смеси методом рефрактометрии и ИК-спектроскопии. Проведены исследования образцов выделившейся азеотропной смеси на различных стадиях этерификации ПЭТФ при различных температурных режимах синтеза. С использованием калибровочного графика и показателя преломления побочного продукта синтеза ПЭТ получены результаты содержания воды в исследуемом гомогенизированном растворе. Также модельные растворы были исследованы с помощью ИК-спектроскопии. Количественное содержание воды определялось по интенсивности пика колебания гидроксильных групп. Полученные данные ИК-спектроскопии могут быть использованы для калибровки анализируемых растворов. Вторым этапом исследования было подтверждение значений, полученных рефрактометрическим методом, с использованием расчетов кислотного числа этерификата, определённого методом кислотно-основного титрования. Кислотное число для образца ПЭТ-2 снижается практически с 90-%-ной конверсией по терефталевой кислоте и при более высокой температуре на стадии этерификации, чем для образца ПЭТ-1.

Выявлено, что скорость реакции этерификации увеличивается при повышении температуры. Установлено, что по величине кислотного числа можно судить о глубине протекания стадии этерификации.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, этиленгликоль, азеотропная смесь, этерификация, кислотное число, рефрактометрия.

REFRACTOMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE AMOUNT OF WATER IN A HOMOGENIZED SOLUTION

¹Vindizheva A.S., ¹Khashirova S.Yu., ¹Murzakanova M.M., ¹Zhansitov A.A.,
¹Baikaziev A.E., ²Davydova V.V., ¹Kozhemova K.R.

¹Kabardino-Balkarian State University
²Russian State University of Tourism and Service

Abstract. The influence of the temperature regimes of the PET esterification process on the kinetics of the process, determined by the amount of released water, was studied. At the first stage, the amount of water in the isolated azeotropic mixture was studied by refractometry and IR spectroscopy. Samples of the separated azeotropic mixture were studied at various stages of PET esterification under various temperature regimes of synthesis. Using the calibration curve and the refractive index of the by-product of PET synthesis, the results of the water content in the studied homogenized mixture were obtained. Model solutions were also studied using IR spectroscopy. The quantitative content of water was determined from the intensity of the peak of vibration of hydroxyl groups. The obtained IR spectroscopy data can be used to calibrate the analyzed solutions. The sec-

ond stage of the study was to confirm the values obtained by the refractometric method, using calculations of the acid number of the ester, determined by the acid-base titration method. The acid number for the PET-2 sample decreases with almost ninety percent conversion to terephthalic acid and at a higher temperature in the esterification step than for the PET-1 sample.

It was found that the rate of the esterification reaction increases with increasing temperature. It has been established that the depth of the esterification stage can be judged from the value of the acid number.

Keywords: Polyethylene terephthalate, ethylene glycol, water, azeotropic mixture, homogenized solution, esterification, acid number, physicochemical properties, refractometry.

Введение

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из материалов, обладающих уникальным комплексом свойств [1]. ПЭТ нашел широкое применение в автомобильной, строительной, пищевой и медицинской отраслях промышленности [2]. Получение ПЭТ сопровождается обратными реакциями, в результате которых могут образовываться моноэфиры и дигликолы, что приводит к уменьшению выхода желаемого продукта и усложняет процесс. Для смещения реакции в сторону дальнейшей поликонденсации необходимо непрерывно удалять низкомолекулярные побочные продукты [3]. В процессе этерификации образуется эфир и вода. При достижении равновесия реакции количество выделенной воды может уменьшиться или прекратиться, что может указывать на завершенность реакции. На практике при получении ПЭТ возникают определенные сложности. В качестве продукта реакции отделяется смесь, состоящая из этиленгликоля и воды [4]. Определение завершенности процесса поликонденсации осложняется отделением этиленгликоля от воды. Цель исследования заключается в использовании методов рефрактометрии, ИК-спектроскопии и определении кислотного числа для изучения возможности определения количественного содержания воды в побочном продукте синтеза ПЭТ, а также для оценки завершенности процесса этерификации и поликонденсации, определении влияния температурных режимов процесса этерификации и поликонденсации на кинетику процесса.

Материалы и методы исследования

Исследования проводились на образцах смесей побочных продуктов и этерификатов, полученных в процессе этерификации и поликонденсации синтезов ПЭТ-1 и ПЭТ-2, причем синтез ПЭТ-1 проводился в присутствии катализатора тетраизопропоксититана, при температурных режимах синтеза 220–240 °С, а синтез ПЭТ-2 проводился в присутствии катализатора тетраизопропоксититана, при температурных режимах синтеза 240–260 °С. Исследуемые образцы отбирались с периодичностью в 10 мин. Перед началом исследований гомогенизированная смесь была отфильтрована от возможных дисперсных частиц примеси с использованием стеклянных фильтров Шота. Образцы исследовались с использованием рефрактометра ИРФ-454Б2М, в соответствии с ГОСТ 18995.2-2022. Анализ ИК-спектроскопии проводился на ИК-Фурье спектрофотометре Spectrum Two, фирмы Perkin Elmer, в диапазоне от 4000 до 450 см⁻¹. Кислотное число, характеризующее число непрореагировавших COOH групп определяли методом титрования в соответствии с ГОСТ 22304-2015 с использованием автоматического титратора ВК-РТ960 PRO [5].

Кинетику процесса этерификации исследовали по количеству выделенной воды, рассчитанной в соответствии со схемой 1 [6]. При расчете учитывалось, что синтез ПЭТ проводился при количественном соотношении мономеров кислоты к двухатомному спирту 2,6043:5,2083 моль, соответственно. Согласно расчетам, теоретическое количество воды, образующееся в процессе синтеза полимера, составляет 94 мл.

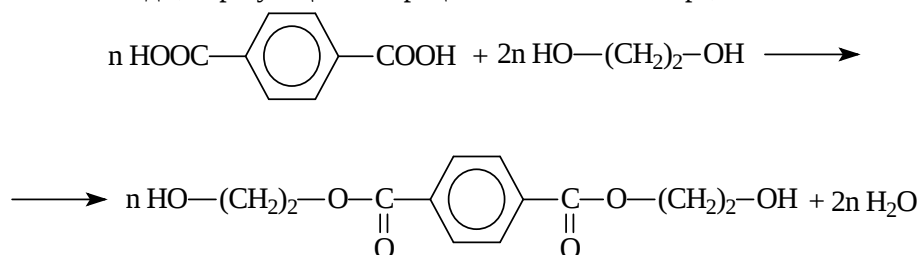


Схема 1. Реакция образования бис(2-гидроксиэтил)терефталата и воды на стадии этерификации

Теоретический расчет количества выделенной воды с использованием кислотного числа производился в соответствии с формулой 1 [7].

$$KЧТ = 2 \cdot n_k \cdot 56 \cdot 10^3 / (n_k \cdot M_k + n_{эг} \cdot M_{эг}), \quad (1)$$

где 2 – число, определяющее функциональность кислоты; n_k – количество терефталевой кислоты, моль; $n_{эг}$ – количество этиленгликоля, моль; M_k – молекулярная масса терефталевой кислоты, г/моль; $M_{эг}$ – молекулярная масса этиленгликоля, г/моль.

Как указывалось ранее, количественное соотношение кислоты к двухатомному спирту составляет 1:2 моль. Подставив значение в уравнение (1) получаем выражение, отображенное в (2).

$$KЧТ = 2 \cdot 1 \text{ моль} \cdot 56 \cdot 10^3 / (1 \text{ моль} \cdot 166,13 \text{ г/моль} + 2 \text{ моль} \cdot 62,07 \text{ г/моль}) = 385,84 \text{ мгКОН/г}, \quad (2)$$

где $KЧТ$ – теоретическое кислотное число и $KЧф$ – кислотное число полученного полимера.

Из уравнения реакции (схема 1) следует, что на 1 моль кислоты, вступившей в реакцию поликонденсации, выделяется 2 моль воды. Тогда масса воды $m(H_2O)$, выделившейся в процессе получения продукта с определенным кислотным числом ($KЧф$), будет равна:

$$m(H_2O) = (1 - KЧф / KЧТ) \cdot 18 \cdot n_k, \quad (3)$$

используя уравнение (3) были произведены расчёты теоретического количества воды, выделенного на различных этапах этерификации.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе проведено исследование количества воды в выделенной смеси побочных продуктов методом рефрактометрии [6]. Вторым этапом исследования было подтверждение значений, полученных рефрактометрическим методом, с использованием расчетов кислотного числа этерификата, определённого методом кислотно-основного титрования.

С целью определения показателя преломления смесей этиленгликоль-вода были приготовлены модельные растворы, по результатам которых построен калибровочный график (рис. 1).

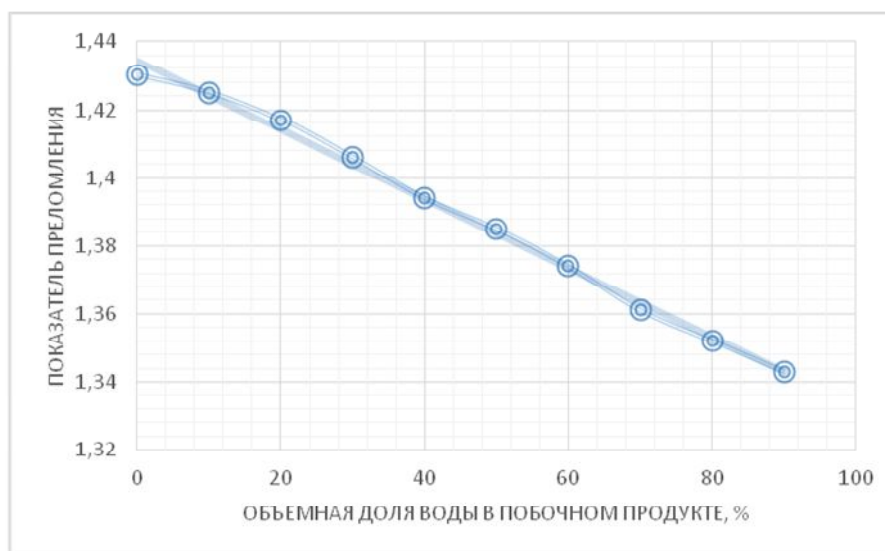


Рис. 1. График зависимости показателя преломления от массовой доли этиленгликоля

Полученные данные могут быть использованы для определения фактически выделенной воды на стадии этерификации.

Также модельные растворы были исследованы с помощью ИК-спектроскопии (рис. 2). В инфракрасном спектре наблюдаются колебания в области 1640 см^{-1} , что свидетельствует о наличии воды, и ее количество определялось по интенсивности пика колебания [8]. Полученные данные ИК-спектроскопии могут быть использованы для калибровки анализируемых растворов [9].

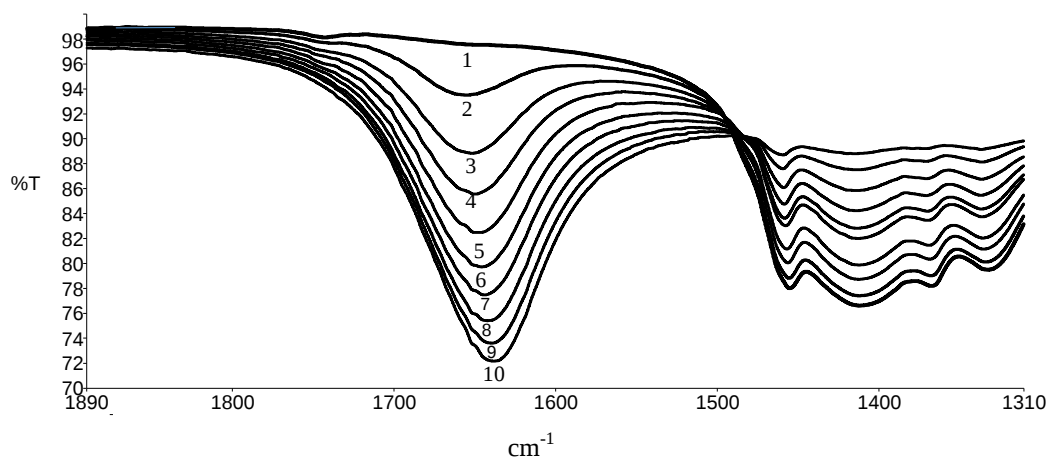


Рис. 2. ИК-спектры модельных растворов: 1 – ЭГ; 2 – ЭГ/вода – 90/10 %; 3 – ЭГ/вода – 80/20 %; 4 – ЭГ/вода – 70/30 %; 5 – ЭГ/вода – 60/40 %; 6 – ЭГ/вода – 50/50 %; 7 – ЭГ/вода – 40/60 %; 8 – ЭГ/вода – 30/70 %; 9 – ЭГ/вода – 20/80 %; 10 – ЭГ/вода – 10/90 %

На рис. 3 представлены результаты исследований синтеза ПЭТ-1. Следует отметить, что после 80 мин не наблюдается отгона побочного продукта.

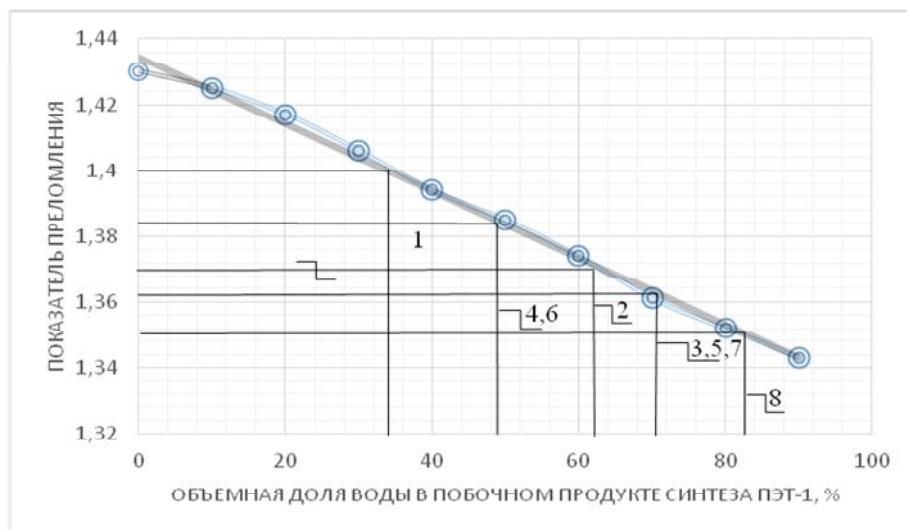


Рис. 3. Объемная доля воды в побочном продукте синтеза ПЭТ-1: 1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 40 мин, 5 – 50 мин, 6 – 60 мин; 7 – 70 мин, 8 – 80 мин

С использованием калибровочного графика было определено содержание воды в исследуемых пробах (табл. 1). Как следует из полученных данных, практическое количество воды соответствует теоретическому значению, что свидетельствует о завершенности процесса этерификации на 80 минуте. Следует отметить, что наибольший объем побочного продукта отделяется на последних десяти минутах процесса этерификации, что вероятнее всего свидетельствует о том, что реакция этерификации протекает более интенсивно и способствует образованию большего количества побочных продуктов (табл. 1) [10].

Таблица 1

Количество побочного продукта синтеза ПЭТ-1 и количественное содержание в нем воды

Время отбора, мин.	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Количество побочного продукта, мл	14,8	8,6	12,4	18,4	27,4	29,8	19	16,6	0
Количество воды в побочном продукте, мл	5,76	5,28	8,93	9,34	19,57	16	14,12	16	0

Как следует из полученных данных, практическое количество воды соответствует теоретическому значению, что свидетельствует о завершенности процесса этерификации на 80 минуте. Следует отметить, что наибольший объем побочного продукта получен на последних 10 минутах процесса этерификации. Вероятнее всего, это связано с тем, что на данном этапе происходит максимальный температурный подъем процесса.

Аналогично синтезу ПЭТ-1 был проведен анализ отобранного побочного продукта процесса этерификации синтеза ПЭТ-2. С использованием калибровочного графика и показателя преломления побочного продукта синтеза ПЭТ-2 были получены результаты содержания воды в исследуемом гомогенизированной смеси (рис. 4). На основании калибровочного графика был произведен расчет количества воды в побочном продукте (табл. 2). Как показали результаты исследований, этап этерификации и полное отделение побочного продукта завершилось на 60 минуте синтеза ПЭТ-2. Данный эффект, вероятнее всего, связан с повышенными температурами синтеза ПЭТ-2 [11].

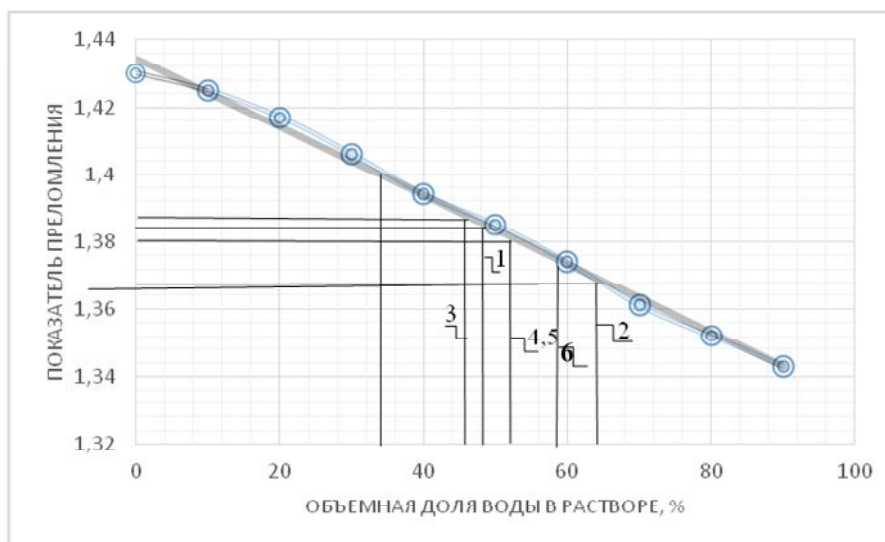


Рис. 4. Объемная доля воды в побочном продукте синтеза ПЭТ-2:
1 – 10 мин, 2 – 20 мин, 3 – 30 мин, 4 – 40 мин, 5 – 50 мин, 6 – 60 мин

Таблица 2

Количество побочного продукта синтеза ПЭТ-2 и количественное содержание в нем воды

Время отбора, мин.	10	20	30	40	50	60	70
Количество побочного продукта, мл	26,8	28	50	25	41	12	0
Количество воды в побочном продукте, мл	13	18	21,5	13,75	21,775	6,975	0

В табл. 3 представлены значения кислотного числа этерификатов синтеза ПЭТ-1, отобранных в определённые промежутки времени и теоретический объем воды, определенное с использованием формул (1)–(3).

Аналогично синтезу ПЭТ-1 был проведен сравнительный анализ значений кислотного числа этерификата ПЭТ-1 и теоретического объема отделяемой воды (табл. 4).

Таблица 3

Значение кислотного числа этерификата синтеза ПЭТ-1 и теоретический объем отделяемой воды

Время отбора, мин	10	20	30	40	50	60	70	80
Кислотное число, мгКОН/г	445,03	336,8	258,6	228,5	204,5	174,4	126,3	10
Теоретический объем воды, мл	5,76	5,28	8,93	9,34	19,57	16	14,12	16

Таблица 4

Значение кислотного числа этерификата и отделяемой воды при синтезе ПЭТ-1

Время отбора, мин	10	20	30	40	50	60
Кислотное число, мгКОН/г	445,03	336,8	258,6	228,5	204,5	174,4
Теоретический объем воды, мл	13	18	21,5	13,75	21,775	6,975

Как видно из табл. 4, кислотное число для образца ПЭТ-2 снижается практически с 90 %-ной процентной конверсией по терефталевой кислоте и при более высокой температуре на стадии этерификации, чем для образца ПЭТ-1. Это говорит о том, что скорость реакции этерификации увеличивается при повышении температуры, что имеет большое значение в промышленном синтезе. Также следует отметить, что по величине кислотного числа можно судить о глубине протекания стадии этерификации.

Выводы

Проведенные исследования подтвердили факт завершенности процесса этерификации. Таким образом, можно сделать вывод, что используемые в работе методы позволят более полно и точно определить количественное содержание воды в побочном продукте синтеза ПЭТ, и оценить завершенность процесса этерификации и поликонденсации. Также сравнение результатов при различных температурных режимах процесса позволит изучить влияние температуры на кинетику процесса и оптимизировать условия синтеза.

Библиография

1. Britannica. The Editors of Encyclopaedia «polyethylene terephthalate». Encyclopedia Britannica, 20 Mar. 2023 [Электронный ресурс]. URL: <https://www.britannica.com/science/polyethylene-terephthalate>. Дата обращения: 18.04.2023 г.
2. Макаров В.Л. Российские инновации: роль ПЭТ-индустрии в повышении конкурентоспособности отечественной пищевой промышленности. Социально-экономическое исследование. М., 2022.
3. Lorenzetti C. Synthesis and characterization of poly (propylene terephthalate/2, 6-naphthalate) random copolyesters // Polymer. 2005. V. 46, N 12. P. 4041–4051.
4. Connor D.M., Allen S.D., Collard D.M., Liotta C.L. Schiraldi Effect of comonomers on the rate of crystallization of PET: U- turn comonomers // Journal of Applied Polymer Science. 2001. V. 81, N 7. P. 1675–1682.
5. Рыбалкина Н.А., Хрисониди В.А. Рефрактометрический метод установления строения молекул и определение количественного состава смеси // Современные наукоемкие технологии. 2014. № 7-2. С. 111–112.
6. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В., Лакеев С.Н., Давыдова О.В. // Химия и технология производства полиэтилентерефталата: учеб. пособие. М., 2015. 130 с.
7. Федусенко И.В. Синтез и свойства полимеров: учеб. пособие. М., 2018. 55 с.
8. Rahmelow K., Hubner W. Infrared Spectroscopy in Aqueous Solution: Difficulties and Accuracy of Water Subtraction // Appl. Spectrosc. 1997. V. 51. P. 160–170.
9. Шишелова Т.И., Созинова Т.В., Коновалова А.Н. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах: учеб. пособие. М., 2010. 88 с.
10. Espinosa-López A.C., Ávila-Orta C.A., Medellín-Rodríguez F.J. et al. Microwave-assisted esterification step of poly(ethylene terephthalate) (PET) synthesis through ethylene glycol and terephthalic acid // Polym. Bull. 2019. V. 76. P. 2931–2944.
11. Chegolya A.S., Shevchenko V.V., Mikhailov G.D. The formation of polyethylene terephthalate in the presence of dicarboxylic acids // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1979. V. 17, N 3. P. 889–904.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С УЧАСТИЕМ ЧЕТВЕРТИЧНОГО АММОНИЕВОГО КОМПЛЕКСА

¹Малкандуев Ю.А.*, ²Джалилов А.Т., ¹Кяров А.А., ¹Гринева Л.Г.

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

²Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт

*malkanduev@mail.ru

Аннотация. В работе рассматриваются процессы полимеризации винильных мономеров в присутствии иницирующих систем амин – алкилирующий агент, с образованием четвертичных аммониевых соединений. При изучении механизмов полимеризации обнаружена схожесть полимеризации винильных мономеров в присутствии иницирующей системы третичный амин – алкилирующий агент с полимеризацией четвертичных аммониевых солей. Аналогия заключается в идентичности образующихся активных иницирующих центров и механизмов роста и обрыва цепи. При этом в качестве активного роста цепи выступает образующаяся четвертичная аммониевая соль, которая, иницирует полимеризацию винильных мономеров.

Ключевые слова: полимеризация, винильные мономеры, алкилирующий агент, донорно-акцепторное взаимодействие, четвертичная аммониевая соль.

POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS WITH THE PARTICIPATION OF A QUATERNARY AMMONIUM COMPLEX

¹Malkanduev Yu.A., ²Dzhalilov A.T., ¹Kyarov A.A., Grineva L.G.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

Abstract. The paper examines the polymerization processes of vinyl monomers in the presence of initiating systems amine – alkylating agent, with the formation of quaternary ammonium compounds. Studying the mechanisms of polymerization, a similarity was found between the polymerization of vinyl monomers in the presence of the initiating system tertiary amine – alkylating agent, and the polymerization of quaternary ammonium salts. The analogy lies in the identity of the active initiating centers formed and the mechanisms of chain growth and termination. In this case, the quaternary ammonium salt formed, which initiates the polymerization of vinyl monomers, is an active chain growth agent.

Keywords: polymerization, vinyl monomers, alkylating agent, donor-acceptor interaction, quaternary ammonium salt.

Введение

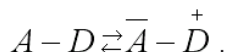
Установлено, что полимеризация в присутствии иницирующей системы амин – алкилирующий агент связана с донорно-акцепторным взаимодействием и образованием комплекса с переносом заряда (КПЗ). В связи с этим представляет интерес рассмотреть процесс полимеризации, иницируемый донорно-акцепторным взаимодействием.

Под КПЗ понимают молекулярные соединения, образующиеся при взаимодействии двух валентно-насыщенных молекул путем частичного или полного переноса заряда от молекулы донора электронов к молекуле акцептора. КПЗ может образовываться при наличии достаточно высокой в энергетиче-

ском отношении заполненной орбиты у молекулы донора и достаточно низкой валентной молекулярной орбиты у молекулы акцептора.

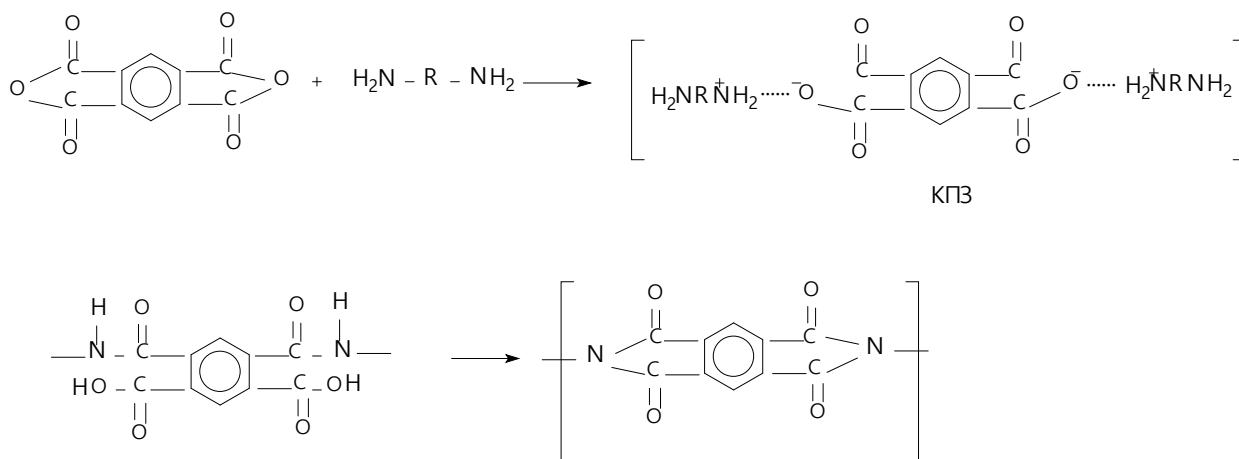
Результаты и обсуждение

Согласно Милликену [1], который разработал существующую классификацию молекулярных соединений донорно-акцепторного типа, при образовании КПЗ существует мезомерия между неполярной формой комплекса $A-D$ (основное состояние) и полярной $A^- - D^+$ (возбужденное):



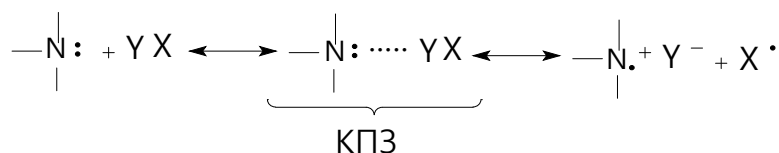
Вследствие этого в соответствующих условиях такие КПЗ могут продуцировать радикалы и ион-радикалы, инициирующие полимеризацию винильных и других мономеров. Предполагается, что КПЗ влияет не только на стадию иницирования, но и на стадии роста и обрыва цепи. Следует отметить, что влияние КПЗ на стадии роста и обрыва цепи наименее исследовано, и их механизм недостаточно понятен.

Автор [2] считает, что даже в случае таких реакций, при которых конечные продукты не образуются непосредственно через комплекс, наличие КПЗ может способствовать ориентации реагирующих молекул и влиять на природу конечных продуктов. Установлено, что первой стадией процесса поликонденсации, где один из компонентов – электронодонор, а другой – электроноакцептор, является образование КПЗ [3–5]. Авторы [6] исследовали УФ- и ЭПР-спектры промежуточных продуктов взаимодействия пиромеллитового ангидрида с тетраметил-*n*-фенилендиамином и отметили, что на первой стадии образуется комплекс, который диссоциирует на ион-радикалы вследствие высокой диэлектрической постоянной диметилформамида, использованного в качестве растворителя. Авторы считают, что реакция взаимодействия пиромеллитового диангидрида с диаминами, в результате которой образуется растворимая полиамидокислота (последующая циклизация этой кислоты приводит к получению полиимида), протекает через образование нестойкого КПЗ, так как за переносом электрона следуют очень быстрый переход протона от амина к ангидридной группе и образование амидной связи:

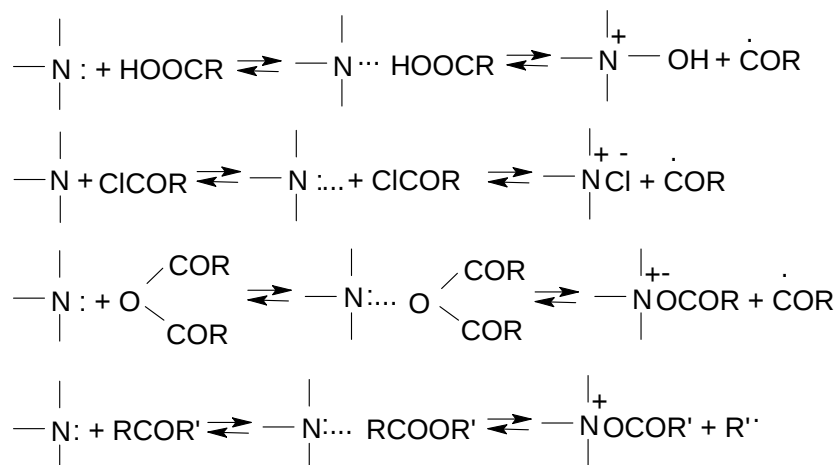


Одной из характерных особенностей КПЗ является появление в электронных спектрах поглощения широкой полосы, соответствующей переходу электрона от молекулы донора к молекуле акцептора, который обуславливает возникновение окраски [7]. Отличительная черта такой полосы – отсутствие тонкой структуры, что позволяет с достаточной уверенностью исключить возможность возникновения синглет-триплетных переходов.

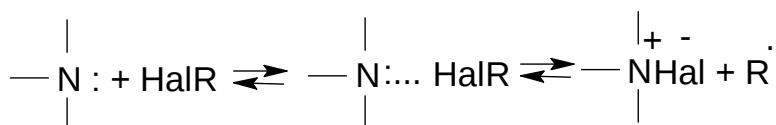
Большой вклад в эти исследования внесли [8-13], которые убедительно доказали, что полимеризация винильных мономеров в присутствии указанных выше инициирующих систем протекает через образование КПЗ. Было установлено, что образование КПЗ и последующий распад их при взаимодействии третичных аминов с соединениями, обладающими электроно-акцепторными группами, протекают по схеме



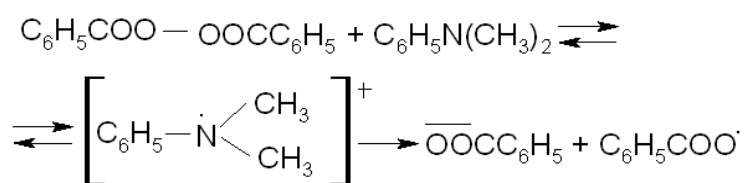
Таким образом, в результате распада КПЗ образуются ион-радикал и радикал, которые являются активными центрами, и могут начинать рост цепи. Исходя из данной схемы, авторы [14] представляют образование активных центров при взаимодействии третичных аминов с карбоновыми кислотами, их ангидридами, хлорангидридами и эфирами следующим образом:



По аналогии с этими механизмами процесс образования и распада КПЗ при взаимодействии третичного амина с галоидалкилами можно представить так:

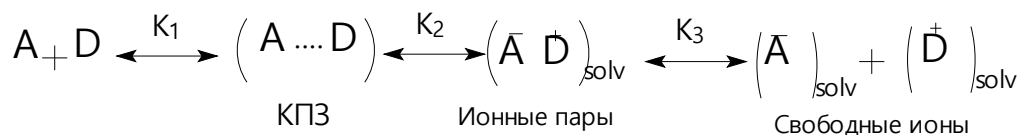


Следует отметить, что возможность образования аммониевого ион-радикала и свободного радикала при взаимодействии ПБ с диметиланилином (ДМА) была показана [15]



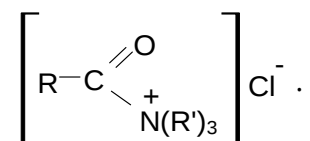
При этом авторы предполагали, что косвенным доказательством образования ион-радикала является окраска смеси перекиси с амином в хлороформе в присутствии ионов хлора. Авторам [16] удалось с помощью методов УФ-спектроскопии доказать образование аммониевого ион-радикала при взаимодействии ПБ с ДМА.

При исследовании комплексообразования в различных растворах отмечено большое влияние среды на распад КПЗ. Если в малополярных средах этот распад не осуществляется, то в средах с большой диэлектрической постоянной образуются ион-радикалы [17]. Образование ион-радикалов может стать энергетически выгодным при достаточно большой энергии сольватации. В растворе следует рассматривать равновесия, константы которых зависят от полярности среды: с увеличением полярности среды КПЗ (особенно слабые) обычно становятся более диссоциированными, т. е. константа образования комплекса k_1 уменьшается, а константы k_2 и k_3 увеличиваются.



Установлено [18], что процесс полимеризации винильных мономеров в присутствии иницирующей системы хлорангидрид кислоты–третичный амин отличается высокой эффективностью иницирующего действия.

Известно, что хлорангидриды кислот образуют с третичными аминами аддукты, обладающие сильным аминирующим действием [19], которым по аналогии с четвертичными аммониевыми солями приписывают строение

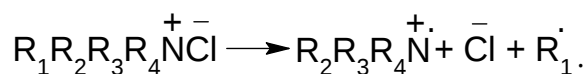


Такое строение подтверждается ИК-спектрами аддуктов, полученных из различных хлорангидридов и третичных аминов.

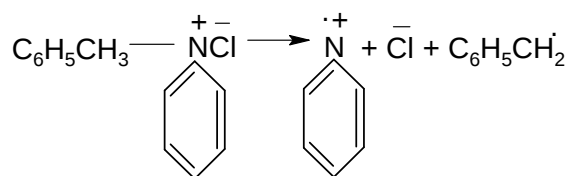
Особый интерес представляют работы [16–19], в которых, кроме низкомолекулярных КПЗ рассмотрено образование комплексов полимерных доноров с акцепторами и применение их в качестве иницирующих систем. Установлено, что с увеличением молекулярного веса полимерного донора уменьшается скорость полимеризации, а молекулярный вес образующегося ПММА повышается; наибольшей иницирующей активностью обладает система, состоящая из поли-4-винилпиридина, SO_2 и CCl_4 , причем, как утверждают авторы, при полимеризации реакция передачи цепи через CCl_4 отсутствует.

В приведенных выше примерах не показана связь процесса полимеризации с образованием КПЗ, однако тот факт, что предлагаемые иницирующие системы состоят из электроноакцепторных компонентов, позволяет считать, что полимеризация и в этих случаях обусловлена донорно-акцепторным взаимодействием.

Несомненный интерес представляют исследования полимеризации винильных мономеров не только бинарными системами третичный амин–алкилирующий агент, но и продуктами их взаимодействия, т. е. четвертичными аммониевыми солями. Иницирование полимеризации четвертичными аммониевыми солями обусловлено свободными радикалами, образующимися при распаде солей по схеме



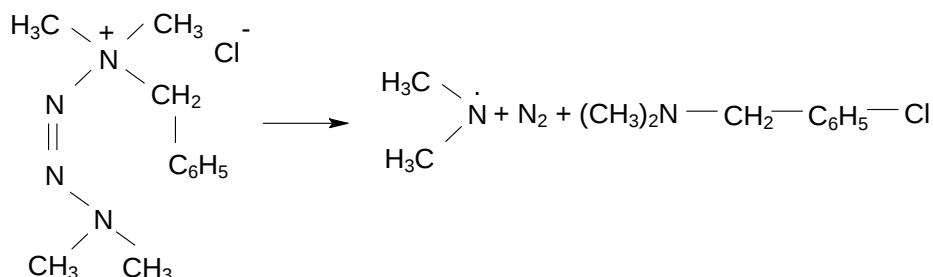
В полимерах, полученных иницированием четвертичными солями, отсутствует азот, что позволило авторам предположить, что полимеризация иницируется радикалом $\text{R}_1^{\cdot}$, и аммониевый ион-радикал в процессе иницирования не участвует. Механизм процесса свободнорадикальный, так как полимеризация ингибируется гидрохиноном, и при сополимеризации равномолярных количеств метилметакрилат (ММА) и стирола в присутствии солей образуется сополимер, содержащий 50 % стирольных звеньев. При использовании в качестве иницирующей соли диметилфенилбензиламмонийхлорида радикалом $\text{R}_1^{\cdot}$ по схеме могут служить $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ или $\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$. Авторы установили, что при иницировании полимеризации ММА смесью частично хлорметилированного полистирола с ДМА в бензоле образование привитого сополимера не наблюдается. (Заметим, что реакция аминирования ДМА хлорметилированного полистирола протекает с небольшой скоростью при относительно жестких условиях; вследствие этого процесс аминирования в ходе полимеризации ММА в присутствии смеси ДМА хлорметилированный полистирол практически не имеет места, о чем свидетельствует отсутствие осадка или помутнений в реакционной среде). Этот факт позволил считать, что радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{\cdot}$ в случае диметилфенилбензиламмонийхлорида и подобных ему соединений не принимает участия в иницировании реакции полимеризации. Однако бензильный радикал $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^{\cdot}$, если согласиться с утверждением авторов о неучастии аммониевых радикалов в процессе иницирования, является единственным радикалом, который может образовываться по схеме при распаде бензилпиридинийхлорида



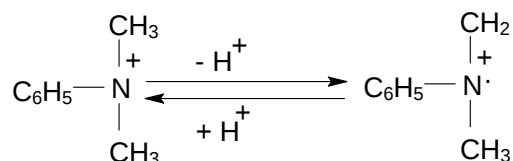
Следовательно, бензильный радикал участвует в иницировании реакции полимеризации. По всей вероятности, использование смеси хлорметилированного полистирола с ДМА, а не четвертичной соли, не позволило получить привитой сополимер вследствие образования метильных и фенильных ра-

дикалов при распаде смеси. Это предположение подтверждается и результатами полимеризации ММА иницированной системой сульфохлорированный полиэтилен (хайполон-3О)-N-оксид ДМА, при которой получен привитой сополимер, выделенный и охарактеризованный с помощью ИК-спектроскопического метода. Об этом же свидетельствуют результаты полимеризации винильных мономеров в присутствии аммониевых полимеров [14-16].

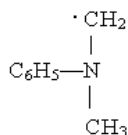
Исследование полимеризации АН в присутствии бинарной смеси тетраметилтетразен – хлористый бензил, при обработке перекристаллизованной из диметилформамида (ДМФА) четвертичной соли раствором NaOH выделен бензилдиметиламин. Это позволило авторам предположить, что иницирующим радикалом может быть диметиламинорадикал



При взаимодействии N-оксида ДМА с тозилхлоридом синтезирован N-тозилоксиддиметиланилиний хлорид, разложение которого сопровождается образованием свободных радикалов, иницирующих полимеризацию [13]. Предполагается, что образовавшийся аммониевый ион-радикал претерпевает следующие превращения:



Возможность образования и участия в процессе полимеризации радикала



отмечена и другими исследователями.

Как видно из сказанного выше, исследованиям в области полимеризации винильных мономеров в присутствии аммониевых соединений в последнее время уделяется большое внимание. Это обусловлено, с одной стороны, необходимостью изучения механизмов образования активных центров и процесса полимеризации, а с другой стороны, тем, что аммониевые соединения отдельно или в смеси с обычными радикальными инициаторами вносят существенные изменения в протекание процесса полимеризации, и в ряде случаев позволяют синтезировать полимеры с регулярной микроструктурой и улучшенными физико-химическими свойствами.

Исследован механизм разложения аммониевых полимеров и полимеризации винильных мономеров в присутствии аммониевых полимеров в качестве инициаторов.

С целью изучения влияния различных факторов на процесс полимеризации винильных мономеров в присутствии аминированных полимеров были использованы акриламид (АА) и метилметакрилат (ММА).

Выбор АА обусловлен тем, что в этом случае полимеризация протекает в гомогенной среде вследствие растворимости в воде полимера, мономера и инициатора. Вместе с тем полимеризацией АА в присутствии аминированных полимеров могут быть получены привитые сополимеры сильно разветвленной структуры, содержащие в своем составе наряду с амидными и четвертичные аммониевые груп-

пы, что позволяет расширить диапазон рН среды, в которой проявляются эффективные флокулирующие свойства полиакриламида (ПАА) [8–13].

Таким образом, участие в этом случае аммониевого ион-радикала в реакции полимеризации незначительно. Кроме того, при применении полимерного инициатора с большим молекулярным весом образуется ПАА с большим коэффициентом полимеризации (табл. 1).

Таблица 1

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

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

Это объясняется тем, что к одной макромолекуле аминированного полимера прививается тем больше полиакриламидных боковых ветвей, чем больше молекулярный вес полимера, т. е. чем больше иницирующих групп в одной макромолекуле полимерного инициатора. С повышением молекулярного веса полимерного инициатора возрастает стабильность макрорадикала, образующегося при распаде полимерного инициатора, что также способствует увеличению молекулярного веса образующегося ПАА.

Однако повышение молекулярного веса полимерных инициаторов вследствие уменьшения подвижности образующихся из них макрорадикалов приводит к резкому снижению скорости полимеризации АА.

Библиография

1. Mulliken R.S. A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. P. 782–793.
2. Martin D., Cirstea E., Ighigeanu D., Craciun G., Oproiu C., Iovu H., Marin Gh., Iacob N., Nemtanu M. Polyelectrolytes derived from electron beam-induced polymerization // Vacuum. 2005. V. 77, N 4. P. 475–484.
3. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Kokoeva A.A., Mikitaev M.A., Dzhililov A.T., Vindizheva M.K. Synthesis and properties of polymers based on n-vinyl-pyrrolidone and halogen-containing compounds of acrylic acids // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. P. 303–307.
4. Kokoeva A.A., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A. The polyelectrolytes on the basis of alpha-aminoacids // Book of Abstracts. 2008. P. 4.
5. Kabanov V.A. Topchiyev D.A. Kinetics and mechanism of the radical polymerization of N,N-dialkyl-N,N-diallyl ammonium halides. Review // Polymer Science USSR. 1988. V. 30, N 4. P. 667–679.

6. Grishin D.F., Pavlovskaya M.V., Sazonova E.V. Synthesis polyvinylchloride and copolymers based on it in the presence of carbonyl iron complexes // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57, N 8. P. 56–63.
7. Islamova R.M., Puzin Yu.I., Kuznetsov S.I., Muslukhov R.R., Monakov Yu.B. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a peroxide initiator, ferrocene and zirconocendichloride // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2007. V. 50, N 2. P. 62–65.
8. Ratera I., Veciana J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials // *Chem. Soc. Rev.* 2012. V. 41, N 1. P. 303–349.
9. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614.
10. Aqil M., Aqil A., Ouahib F., Detrembleur C., Jerome C., El Idrissi A. A novel synthetic route toward a PTA as active materials for organic radical batteries // *International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*. Marrakech, 2016. P. 961–965.
11. Weber A.Z., Mench M.M., Meyers J.P., Ross P.N., Gostick J.T., Liu Q. Redox flow batteries: a review // *J. Appl. Electrochem.* 2011. V. 41, N 10. P. 1137–1164.
12. Safaev U.A., Khodjaev Sh.F., Safaev F.U. Synthesis and use of polymeric quaternary salt of dimethylaminoethylmethacrylate with allyl chloroacetate // *European Applied Sciences*. Stuttgart, 2015. N 7. P. 70–73.
13. Safronova E.Yu., Yaroslavtsev A.B. Prospects of practical application of hybrid membranes // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56, N 4. P. 281–293.
14. Liguori F., Coiai S., Passaglia E., Barbaro P. Strong Cation Exchange with Innocence: Synthesis and Characterization of Borate Containing Resins and Macroporous Monoliths // *Macromolecules*. 2013. V. 46, N 14. P. 5423–5433.
15. Moiseev S.K., Chaschin I.S., Godovikova M.I., Dolgushin F.M., Khokhlov A.R. Sulfonium salts derived from α -ferrocenylvinyl cation in situ generated in $sc\text{-CO}_2$ from ethynylferrocene by nafion film // *The Journal of Supercritical Fluids*. 2019. P. 152.
16. Zhang K., Monteiroa M.J., Jia Z. Stable organic radical polymers: synthesis and applications // *Polym. Chem.* 2016. V. 7. P. 5589–5614.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМ СТИМУЛЯТОРОМ БИОРАЗЛОЖЕНИЯ

^{1,2}Масталыгина Е.Е.*, ¹Алексанова Е.А., ^{1,2}Абушахманова З.Р.,
^{1,3}Хайдаров Б.Б., ^{1,2}Аншин С.М., ^{1,2,4}Ольхов А.А.

¹Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

⁴Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

*elena.mastalygina@gmail.com

Аннотация. Биоразлагаемые сложные полиэфиры гидросикарбоновых кислот, прежде всего поли(молочная кислота), характеризуются довольно продолжительными сроками деградации. В работе исследованы подходы к разработке композитных материалов на основе полимолочной кислоты, гибко-цепных поли(ε-капролактон) и поли(бутилен адипат терефталат) с азотсодержащим стимулятором биоразложения – гликолурилом. Показана эффективность гликолурила в качестве агента, повышающего термостабильность, оптические свойства, а также способность материалов к биообрастанию и биологическому разложению.

Ключевые слова: биологическое разложение, полимерный композит, гликолурил, 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион, поли(молочная кислота), поли(ε-капролактон), поли(бутилен адипат терефталат).

DEVELOPMENT OF COMPOSITES BASED ON PLASTICIZED POLYLACTIC ACID WITH A NITROGEN-CONTAINING BIODEGRADATION STIMULATOR

^{1,2}Mastalygina E.E., ¹Aleksanova E.A., ^{1,2}Zubarzhat R.A., ^{1,3}Khaydarov B.B., ^{1,2}Anshin S.M., ^{1,2,4}Olkhov A.A.

¹G.V. Plekhanov Russian University of Economics, Moscow, Russia

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

³National Research Technological University MISiS

⁴N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

Abstract. Biodegradable polyesters of hydroxycarboxylic acids, primarily poly(lactic acid), are characterized by rather long degradation periods. In this study, approaches to the development of composite materials based on polylactic acid, flexible-chain poly(ε-caprolactone) and poly(butylene adipate terephthalate) with a nitrogen-containing biodegradation stimulator, glycoluril, have been studied. The effectiveness of glycoluril as an agent that increases thermal stability, optical properties, as well as the ability of materials to biofouling and biodegradation is shown.

Keywords: biodegradation, polymer composite, glycoluril, 2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-dione, poly(lactic acid), poly(ε-caprolactone), poly(butylene adipate terephthalate).

Введение

Условно биоразлагаемые алифатические и ароматические сложные полиэфиры гидросикарбоновых кислот приобретают всё большую популярность в областях разработки материалов с коротким жизненным циклом [1]. Ввиду своей нетоксичности, биосовместимости и способности биорезорбиро-

ваться в живом организме, наиболее актуально их применение для различных изделий биомедицинского назначения и упаковочных материалов. Среди биоразлагаемых полиэфиров особое внимание привлекают полиэфиры, такие как поли(молочная кислота) (далее, ПЛА), поли(ε-капролактон) (далее, ПКЛ), поли(бутилен адипат терефталат) (далее, ПБАТ) [2]. Тем не менее использование изделий из этих полимеров имеет некоторые ограничения, поскольку полимеры характеризуются довольно продолжительными сроками деградации (до 5–10 лет для изделий из чистого поли(L-лактида) (L-ПЛА) и до 4 лет – для ПКЛ) [3]. Поэтому разработка подходов к созданию материалов на основе биоразлагаемых полиэфиров с прогнозируемыми сроками разложения является актуальной задачей.

Способность к биоразложению полимерных материалов зависит от ряда факторов, в том числе химического состава, молекулярно-массовых и надмолекулярной структур полимера или полимеров матрицы, а также наличия наполнителя (в случае композитных материалов). Наиболее простой путь к регулированию кинетики деградации полимера – введение в полимерную матрицу добавок (наполнителей), ускоряющих разложение [4]. Как правило, такие наполнители имеют органическую природу, что обуславливает их низкую термостабильность. Частицы наполнителя в структуре полимерной матрицы обеспечивают формирование материала более доступного для атаки химическими и биологическими агентами, что оказывает существенное влияние на скорость разложения [5].

Актуальной задачей при разработке полимерных композитов, наполненных дисперсными частицами, стимулирующими биоразложение, являются плохая адгезия наполнителя к полимерной матрице и низкая термостабильность наполнителей. Поэтому актуально изучение новых эффективных термостабильных наполнителей с высокой способностью к биоразложению под действием микроорганизмов.

В работе проводилось исследование перспектив использования 2,4,6,8-тетраазабицикло [3.3.0] октан-3,7-диона (гликолурила) в качестве добавки к полиэфирам гидроксикарбоновых кислот, стимулирующей биологическое обрастание и последующее разложение полимеров в условиях микробиологически инокулированной среды.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования был использован гликолурил марки 496-46-8 (ТУ 2478-001-80061478-2011, ООО «Новохим»). Себестоимость вещества составляет 470 руб/кг. Для изучения возможностей получения полимерных композитов на основе гликолурила использовали следующие термопластичные полиэфиры: поли(молочная кислота) (полилактид) (PLA Ingeo 4043D, Nature Works, США), поли(ε-капролактон) (600C (Shenzhen ESUN Industrial Co., Ltd, Китай) и поли (бутилен адипат терефталата) (TH801T, Shanghai Hengsi New Material Science, Китай) (далее, ПБАТ) (табл. 1).

Таблица 1

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

Полимер	ПЛА	ПКЛ	ПБАТ
Торговая марка, производитель	PLA Ingeo 4043D, Nature Works, LLC (США)	600C, Shenzhen ESUN Industrial (Китай)	TH801T, Shanghai Hengsi New Material Science (Китай)
Плотность (г/см ³)	1,21–1,25	1,08–1,12	1,20–1,28
ПТР (г/10 мин)	5–7 (210 °С, 2,16 кг)	11–12 (160 °С, 2,16 кг)	3–5 (190 °С, 2,16 кг)
Молекулярная масса (г/моль)	155 000–165 000	60 000	>100 000
Температура плавления (°С)	145–160	58–60	110–120

Смешение полимеров с гликолурилом под действием сдвиговых деформаций проводили в двухроторном лабораторном смесителе (Brabender Plasticorder, Германия) при 175–180 °С и 100 об/мин в

течение 7 минут с последующим измельчением. Прессование плёнок толщиной 0,15–0,24 мм проводили с помощью гидравлического ручного пресса РПА-12 (Биолент, Россия) при температуре 175 °С и давлении 5 МПа. Время прессования составляло 7 минут. Охлаждение пресс-формы с образцом проходило в воде до температуры 20 °С (закалка). Содержание гликолурила в полимерной матрице составляло 20 масс. %.

Микроструктуру частиц гликолурила определяли методами оптической микроскопии (Olympus BX3M-PSLED, Япония) в отраженном свете и сканирующей электронной микроскопии (далее, СЭМ) (Tescan Vega 3, Чехия) (ускоряющее напряжение составляло 20кВ, регистрация сигнала от вторичных электронов).

Измерение цветовых характеристик и индекса желтизны проводили с помощью спектроколориметра (Color i5, X-Rite Incorporated, США) в диапазоне длин волн 360–750 нм в соответствии со стандартами ISO/CIE 11664-1:2019(E) и ISO/CIE 11664-4:2019(E).

Термогравиметрический анализ (далее, ТГА) проводился с применением прибора синхронного термического анализа (Mettler Toledo TGA/DSC3+, Швейцария) в температурном диапазоне +25...+400 °С со скоростью нагрева 10 град./мин в атмосфере воздуха (100,0 мл/мин).

Способность к биоассимиляции определяли согласно ГОСТ 9.048-89 с использованием культуры плесневых грибов *Trichoderma viride* (концентрация спор в инокуляте 1-2 млн/см³) с визуальной оценкой интенсивности развития культуры через 10 и 28 суток. В качестве референтов использовали порошок амилодекстрина (крахмал растворимый, ЧДА, ООО «Русхим.ру») и смесь гликолурил/амилодекстрин в соотношении 50/50 масс. %.

Инфракрасная спектроскопия с Фурье преобразованием (далее, ИК) осуществлялась с помощью Lumos Bruker (Германия) с применением макромодуля методом нарушенного полного внутреннего отражения (алмазный кристалл (ATR platinum Diamond)) в средней области инфракрасного спектра (в трехкратной повторности). Обработка спектров производилась с помощью программного обеспечения Bruker OPUS.

Результаты и обсуждение

Гликолурил является представителем азабициклоалканов и представляет собой мелкодисперсный порошок кремового цвета. Несмотря на присутствие в спектре видимого света желтого оттенка, было показано, что гликолурил обладает высокой способностью к отражению видимого света (светлота составляет 94–97) и высокой белизной (индекс белизны по WISO 72,8). Причём установлено, что гликолурил может выступать в роли оптического отбеливателя для полимерных материалов, обладающего способностью поглощать ультрафиолетовую составляющую солнечного света и преобразовывать полученную энергию в видимый свет, преимущественно в голубой или фиолетовой части спектра.

По результатам комплекса исследований было показано, что гликолурил характеризуется размером частиц 10–30 мкм и преимущественно сферической формой (рис. 1). Таким образом, он более мелкодисперсный, чем нативный крахмал или микрокристаллическая целлюлоза. Частицы имеют развитую удельную поверхность, поэтому могут быть использованы в роли носителя функциональных добавок.

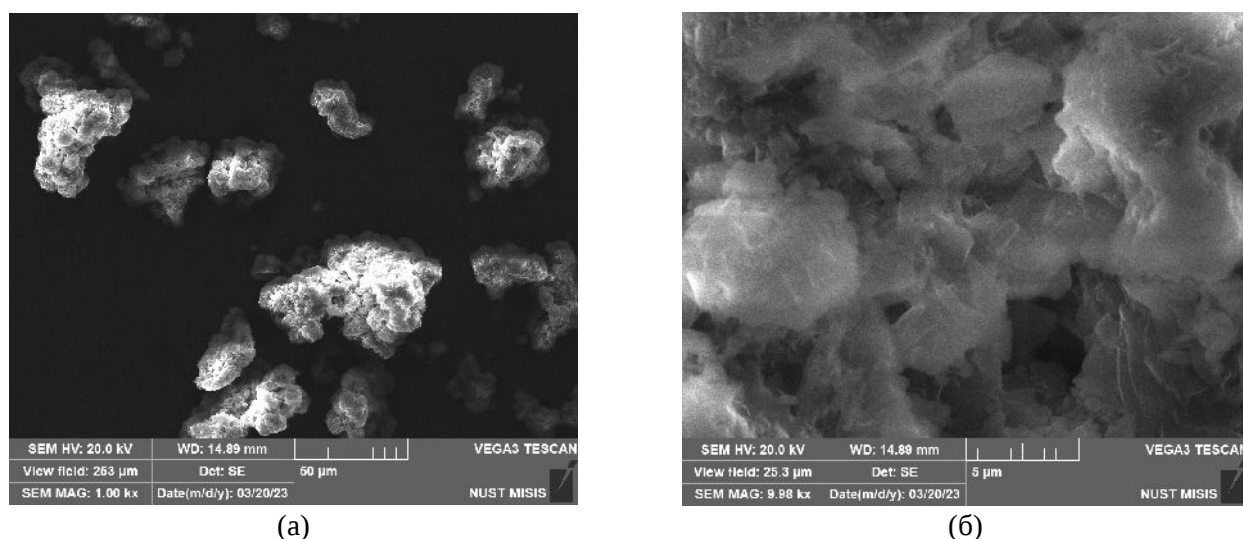


Рис. 1. СЭМ-изображения гликолурила при увеличениях 1000× (а) и 10000× (б)

Обнаружена высокая термостабильность гликолурила в воздушной среде к воздействию высоких температур (до 270 °С), что обуславливает возможность компаундирования гликолурила с большинством термопластичных полимеров, в том числе с ПЛА.

Наличие в структуре акцепторной (атомы O) и донорной (атомы N–H) групп определяет возможность формирования водородных связей как внутримолекулярных, так и с функциональными группами полиэфиов. Для композитов гликолурила с полиэфирами было зафиксировано появление нового пика поглощения на ИК-спектрах в области 3000–3500 см⁻¹ (рис. 2).

Наиболее активными биодеструкторами полимерных материалов являются микроскопические грибы. Установлена более высокая способность биоассимиляции плесневыми грибами водных сред с гликолурилом, по сравнению с нативным крахмалом (рис. 3).

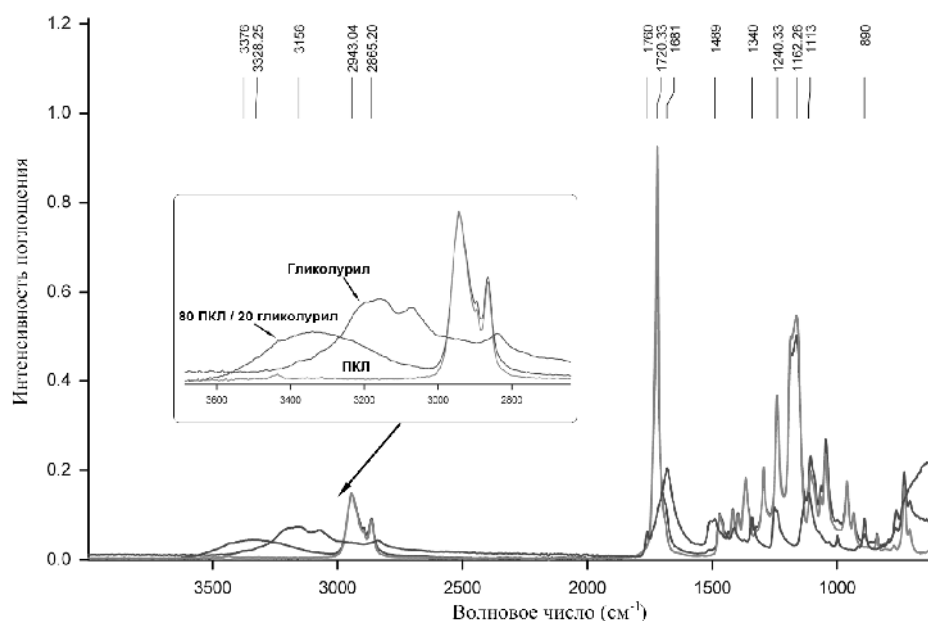


Рис. 2. ИК-спектр (НПВО) гликолурила, ПКЛ и композита 80 ПКЛ / 20 гликолурил (масс. %)

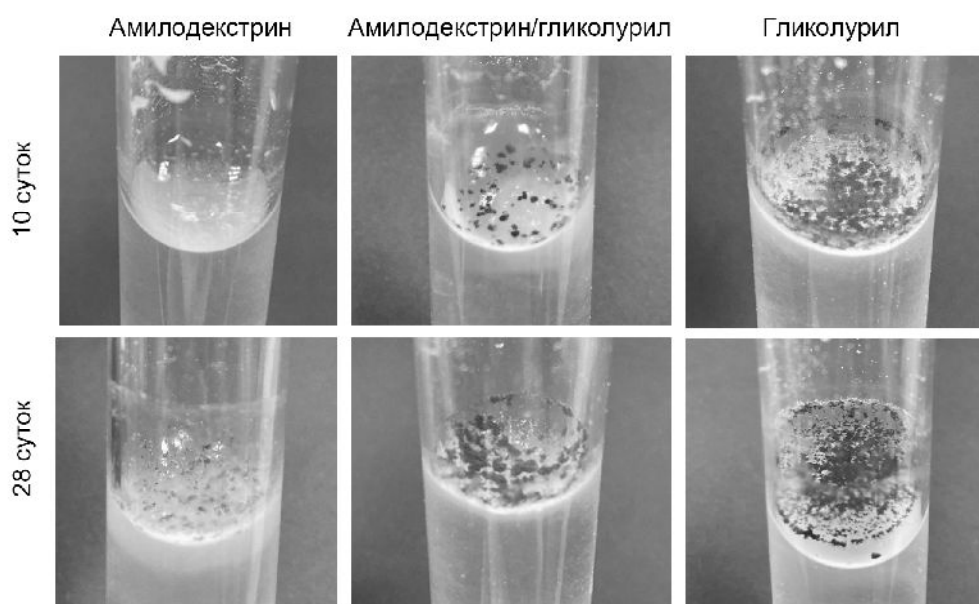


Рис. 3. Развитие культуры *T. viride* на гликолуриле и референтных образцах

Прирост биомассы мицелия культуры прирост биомассы плесневой культуры *Trichoderma viride* на гликолуриле спустя 28 суток культивирования составил 0,4 масс. % в расчёте от исходной массы об-

разца. Амилодекстрин (нативный крахмал) характеризовался приростом биомассы 0,2 масс. %, что в 1,5–2 раза ниже, чем у гликолурила.

Заключение

По результатам работы изучена возможность использования гликолурила в качестве наполнителя, стимулирующего интенсивность биологического разложения полиэфиров в микробиологически инкулированной среде. Благодаря формированию водородных связей гликолурила со сложноэфирными группами поли(молочной кислоты), поли(капролактона) и поли(бутилен адипат терефталата) получены материалы с повышенной адгезией полимер/наполнитель. Доказано, что гликолурил обладает более высокой термостабильностью и способностью к биообрастанию, по сравнению с нативным крахмалом, наиболее широко применяемым наполнителем для полимерных материалов.

Благодарность

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

Библиография

1. Castro-Aguirre E., Iñiguez-Franco F., Samsudin H., Fang X., Auras R. Poly(lactic acid)-Mass production, processing, industrial applications, and end of life // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2016. V. 107. P. 333–366.
2. Vayshbeyn L.I., Mastalygina E.E., Olkhov A.A., Podzorova M.V. Poly(lactic acid)-Based Blends: A Comprehensive Review // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. P. 5148.
3. Cameron R.E., Kamvari-Moghaddam A. 3-Synthetic bioresorbable polymers // In *Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Degradation Rate of Bioresorbable Materials*, Ed.: F. Buchanan. New York: Woodhead Publishing, 2008. P. 43–66.
4. Popov A.A., Zyкова A.K., Mastalygina, E.E. Biodegradable Composite Materials (Review) // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. P. 533–540.
5. Mastalygina E.E., Varyan I.A., Kolesnikova N.N., Monakhova T.V., Karpova S.G., Popov A.A. Effect of chemical composition and dimensional parameters of natural filler on structure formation and physical-chemical properties of polyethylene composites // *AIP Conf. Proc.* 2016. V. 1783. P. 020150.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ МЕТАЛЛОВ В ТЕРМОПЛАСТАХ АКЦЕПТОРАМИ КИСЛОРОДА

Машуков Н.И.*

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

*mnurali@mail.ru

Аннотация. В процессах получения, переработки и эксплуатации термопласты неизбежно загрязняются примесями металлов переменной валентности, склонных к каталитической активности в деструктивных окислительно-восстановительных реакциях. В связи с этим в работе показано, что при помощи активных акцепторов кислорода, в частности, наномодификаторов термопластов – ультрадисперсных металлических сред УДС (например, смеси Fe/FeO и др.) можно превентивно устранить вредное влияние примесных металлов на свойства термопластов.

Ключевые слова: термопласт, стабилизация, металлы переменной валентности, ПЭВП, термоокислительная деструкция, индукционный период окисления.

DEACTIVATION OF METALS IMPURITIES IN THERMOPLASTS WITH OXYGEN ACCEPTORS

Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. In the processes of production, processing and operation, thermoplastics are inevitably contaminated with impurities of metals of variable valence, prone to catalytic activity in destructive redox reactions. In this regard, the study shows that with the help of active oxygen acceptors, in particular, thermoplastic nanomodifiers – ultrafine metal medium (for example, Fe/FeO mixtures, etc.) it is possible to preventively eliminate the harmful effects of impurity metals on the properties of thermoplastics.

Keywords: thermoplastic, stabilization, metals of variable valency, HDPE, thermal-oxidative destruction, oxidation induction period.

Введение

Долговременная стабилизация структуры термопластичных полиолефинов антиоксидантами различного механизма действия является актуальной проблемой химии полимерного материаловедения [1]. Проблемы стабилизации (ингибирования термоокислительной деструкции) структур термопластичных полиолефинов в условиях сохранения эффективности антиоксидантов осложняются при контактировании последних с примесными металлами переменной валентности (остатки катализаторов и продукты их превращений, металлополимерные материалы, вторичный полиолефин, загрязненный металлами в процессе эксплуатации и рециклинга и др. факторы) [2, 3].

Известно, что металлы переменной валентности являются инициаторами и катализаторами окислительных процессов термопластов, что приводит к ускоренному расходованию стабилизаторов-антиоксидантов и существенному понижению эксплуатационного ресурса. В связи с этим возникает проблема устранения вредного каталитического влияния металлов переменной валентности на ресурс эксплуатации полимерного материала [4].

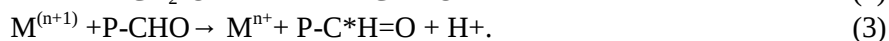
Множество реакций с участием ионов металлов может быть представлено двумя основными группами [1, 4].

А. Реакции, катализирующие термоокислительную деструкцию полимеров (группа «вредных» реакций)

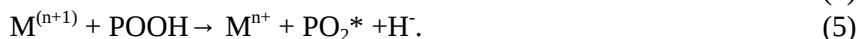
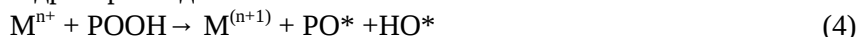
1. Взаимодействие с полимером на ранних стадиях окисления:



2. Взаимодействие с гидроксильными и альдегидными группами:



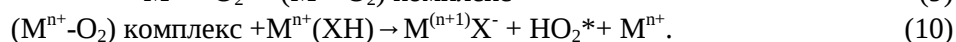
3. Каталитическое разложение гидропероксидов:



4. Прямое взаимодействие ионов переходных металлов с кислородом:



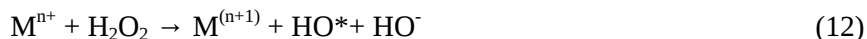
5. Регенерация радикалов HO_2^* :



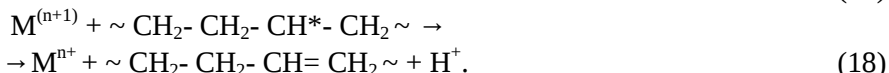
6. Образование комплексов с радикалами HO_2^* :



7. Разложение H_2O_2 :



Б. Группа «полезных» реакций, ингибирующих термоокислительную деструкцию полимеров, дезактивируют алкильные и пероксидные радикалы:



Набор «вредных» реакций (1–15) демонстрирует, что спектр вредного влияния металлов переменной валентности на полимер чрезвычайно широк. В силу таких причин предотвращение термоокислительной деструкции термопластов, инициируемой и катализируемой соединениями металлов гораздо сложнее, чем чистых полимеров. Условно существующие методы дезактивации примесей металлов можно разделить на технологические и химические [2, 3]. Анализ вышеприведенных методов показывает, что реализация технологических методов для крупнотоннажных полиолефинов с технико-экономической точки зрения высокзатратная, а химические методы связаны с повышенным расходом стабилизаторов-антиоксидантов. В этой связи превентивная дезактивация примесей металлов в полимерах представляется актуальной и целесообразной [4–6].

В настоящее время существует два подхода для ингибирования термоокислительной деструкции полимеров: цепная и нецепная антиокислительная стабилизация [1, 4]. Первый подход связан с дезактивацией активных центров цепного процесса (цепное ингибирование), по схеме



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

Второй подход – дезактивация веществ, участвующих в любых реакциях в полимере, приводящих к его деструкции (нецепное ингибирование), по схеме

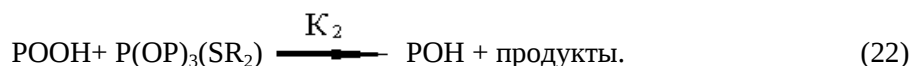
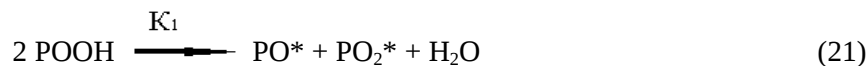


где A – химический агент, инициатор и участник деструктивных процессов; Z – акцептор A (нецепной ингибитор-акцептор кислорода).

Анализ «вредных» реакций (1–15), показывает, что цепные антиоксиданты не в состоянии в достаточной мере ингибировать термоокислительную деструкцию, катализируемую металлами переменной

валентности. Образующиеся в условиях цепного окисления гидропероксиды разрушаются соединениями металлов по реакциям (4, 5) с выходом активных радикалов, что приводит к росту кинетических цепей окисления, в результате антиоксидант ускоренно расходуется, а полимер интенсивно окисляется. В таких условиях цепной антиоксидант сам становится катализатором вырожденного разветвления термоокислительной деструкции, и переводит процесс в автокаталитический режим.

Стабилизаторы-разрушители гидропероксидов (фосфиты, сульфиды и др.) могут частично дезактивировать каталитическое влияние металлов [1]. В этом случае квазисостояние системы «деструкция-стабилизация» определяется соотношением скоростей реакций



Если $K_2 \gg K_1$ реализуется стабилизация; при $K_2 \ll K_1$ – полимер разрушается; если $K_1 \sim K_2$, то распад гидропероксидов сопровождается образованием как активных, так и инертных продуктов: система находится в квазисостоянии с непрогнозируемым направлением процесса.

Введение акцептора кислорода Z в полимер при условии выполнения основного кинетического критерия нецепной стабилизации значительно снижает скорость окисления полимера [4]: $W_{z+O} \gg \sum W_i$, где W_{z+O} – скорость взаимодействия акцептора Z с кислородом; $\sum W_i$ – суммарная скорость процессов окисления с участием макромолекул (или их фрагментов).

Известно, что при определенных условиях акцептор кислорода Z способен регенерироваться по схеме: инертные продукты $\rightarrow$ Z за счет собственного восстановительного потенциала системы (полимер + Z) и температуры при их одновременном воздействии [5]. В таких условиях реакции (4, 5) практически не могут быть реализованы из-за отсутствия кислорода в системе. В такой ситуации гидропероксиды не образуются и примесные металлы не проявляют свои «вредные» каталитические функции. Впервые такое предположение было выдвинуто в работе [6], а эффект назван именем автора [4].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования было приготовлено 4 типа образцов полимерных композиционных материалов ПКМ:

Первый тип образцов приготовлен обработкой исходного промышленного порошкообразного ПЭВП без добавок в кипящем п-ксилоле в течение 5 ч с последующим осаждением (ПЭ1). Условия обработки предполагали «вымывание» возможных примесей при сохранении когезионных свойств полимера, ответственных за конденсированное состояние [7, 8].

Второй тип образцов приготовлен смешением экструзией первого типа образцов ПЭ1 с оксидом меди CuO марки «ЧДА» и имел состав ПЭВП+ 0,1 % масс. CuO (ПЭ2) [2].

Третий тип образцов-наноккомпозит состава ПЭВП+0,05% масс. Fe/FeO (ПЭ3) [9].

Четвертый тип образцов приготовлен также смешением экструзией ПЭ2+ ПЭ3. Состав: ПЭВП +0,05 % масс. Fe/FeO +0,1 % масс. CuO (ПЭ4).

Сравнительный анализ динамики изменения индукционного периода окисления ИПО ПКМ при различных температурах экспозиции. Термоокислительная и фотоокислительная устойчивость полимера относится к важнейшим эксплуатационным характеристикам во многом определяющим сферу и ресурс эксплуатации изделий из них. Для превентивного анализа последующего контроля и управления динамикой изменения термо- и фотоокислительной устойчивости полимерных композиционных материалов ПКМ в соответствующих агрессивных средах необходим соответствующий критерий. В связи с этим в работе исследован индукционный период окисления ИПО, часто применяемый для анализа стабильности расплавов ПКМ в условиях термо-и фотоокислительного воздействия [10]. На рис. 1 приведены типичные кривые ТГА (термогравиметрического анализа) термопласта для определения ИПО. Методика измерения и оценки ИПО подробно изложена в [10].

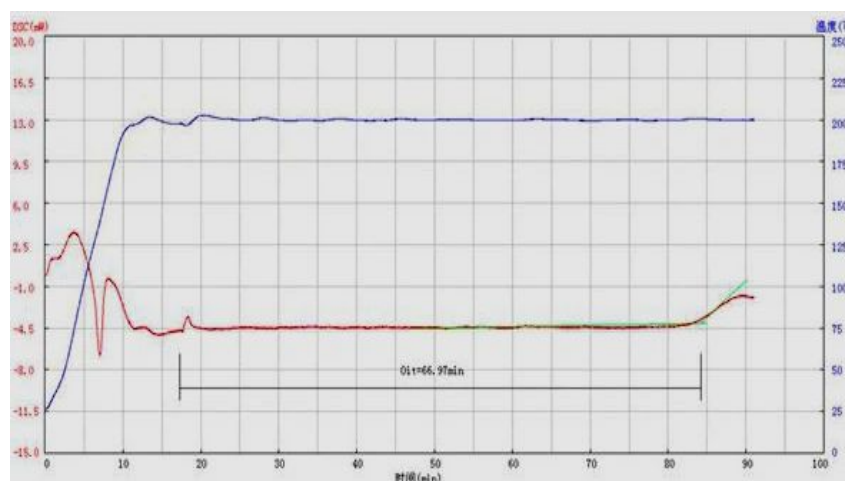


Рис. 1. Фрагмент кривой ТГА, используемый для определения ИПО. Методика ASTM D 3895 [10]

Таблица 1

Термоокислительная устойчивость расплавов ПЭВП (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4),
оцениваемая по значениям ИПО

№ п/п	Составы ПКМ	Значения ИПО, мин. (ASTM D 3895)				
		Температура экспозиции образцов, °C				
		200	220	240	260	280
1	ПЭ-1	34,3	35,1	28,8	25,1	21,7
2	ПЭ-2	37,5	36,1	27,3	24,3	20,8
3	ПЭ-3	47,6	47,9	46,8	45,9	43,5
4	ПЭ-4	42,5	40,9	41,4	40,1	37,5

Из данных табл. 1 следует, что в условиях термоокислительной экспозиции расплавы ПКМ (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4) демонстрируют различную термоокислительную устойчивость. Так, ПЭ3 (образец № 3, табл. 1), по известным причинам [4–10], по значениям ИПО значительно превосходит другие образцы. Образцы ПЭ1 и ПЭ2 (образцы №№ 1, 2, табл. 1) демонстрируют низкую и равную термоокислительную устойчивость расплава, что указывает на интенсивную реализацию деструктивных окислительных процессов. Образец ПЭ4 по значениям ИПО близок к ПЭ3. Последнее обстоятельство указывает на то, что акцептор кислорода Z эффективно нивелирует вредное влияние примеси металла (CuO) на свойства ПЭВП.

Вышеприведенные выводы подтверждают и результаты исследования термо- и фотоокислительной стойкости образцов (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4), приведенные в табл. 2.

По термическим характеристикам образцы ПЭ1; ПЭ2 близки (см. табл. 2). Наноккомпозит ПЭ3 по своим термическим свойствам значительно превосходит остальные образцы [4–10]. Потенциал термических свойств ПЭ3 позволяет надежно дезактивировать вредное влияние примеси-оксида меди (CuO) на полимер (см. образец № 4 из табл. 2).

Таблица 2

Термо- и фотоокислительная стойкость ПКМ (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4)

№ п/п	Составы ПКМ	Температура потери массы, °C				Стойкость к ФОД*, час.
		T _n	T _{2%}	T _{5%}	T _{10%}	
1	ПЭ-1	264	288	324	370	60
2	ПЭ-2	266	312	336	358	58
3	ПЭ-3	286	336	402	418	92
4	ПЭ-4	270	322	386	406	82

*ФОД – фотоокислительная деструкция

Сканирующие электронные микрофотографии поверхностей разрушения (при $T=77\text{K}$) исследованных образцов ПКМ (ПЭ1; ПЭ2; ПЭ3; ПЭ4, (рис. 2) демонстрируют переход от сферолитно-кристаллитной структуры с большим размерным разбросом для ПЭ1 и ПЭ2 к более равномерной мелкокристаллитной структурной организации для ПКМ ПЭ3 и ПЭ4, что указывает на значительные структурные перестройки, определяющие понижение диффузионных свойств и повышение термических характеристик в изученных ПКМ [1, 9, 11].

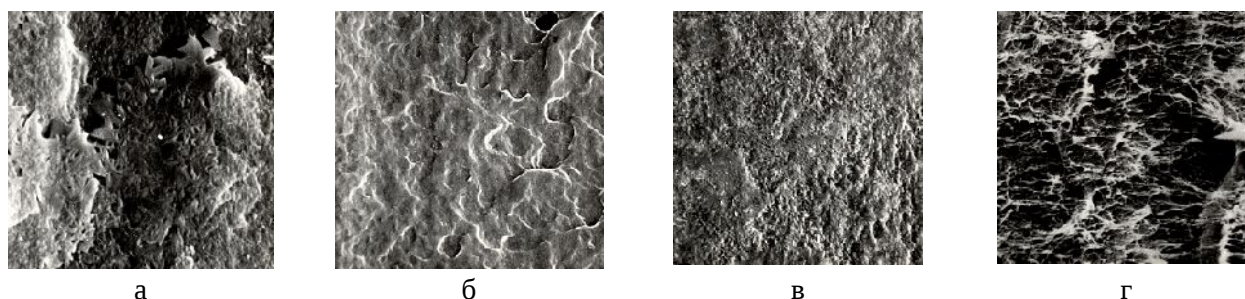


Рис. 2. Сканирующие электронные микрофотографии поверхности разрушения исследованных образцов ПКМ: а – ПЭ1; б – ПЭ2; в – ПЭ3; г – ПЭ4 после экспозиции при $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$

Выводы

Негативная каталитическая активность металлов переменной валентности приводит к иницированию активных радикалов и активизации деструктивных цепных радикально-окислительных реакций с переводом последних в автокаталитический режим в термопластах. Введение в матрицу термопласта активных акцепторов кислорода (например ультрадисперсных металлических частиц УДС-Fe/FeO) позволяет превентивно дезактивировать негативную каталитическую активность металлов переменной валентности. Априори [1, 9, 11] УДС служит барьером для доступа кислорода в полимер и соответственно к частицам металлов переменной валентности.

Библиография

1. Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1988. 368 с.
2. Лин Д.Г., Воробьева Е.В., Марченко Н.В. Окисление ингибированного фенольным антиоксидантом полиэтилена в условиях контакта с металлическим цинком // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81, № 11. С. 1866–1867.
3. Лин Д.Г., Воробьева Е.В. Влияние антиоксидантов на окисление полиэтилена, катализируемое медью // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48, № 12. С. 61–66.
4. Гладышев Г.П. Термодинамика и макрокинетика природных иерархических процессов. М.: Наука, 1988. 287 с.
5. Гладышев Г.П., Жапабаев А.К., Гладких И.Ф. Высокоэффективная регенерация акцепторов кислорода при стабилизации полимеров и органических композиций // ДАН СССР. 1990. Т. 310, № 2. С. 384–387.
6. Машуков Н.И., Гладышев Г.П. Окислительного старения не будет! // Наука и техника. 1985. № 11. С. 11.
7. Машуков Н.И. Некоторые парадоксы нанотехнологии в полимерном материаловедении // Материалы XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» Микитаевские чтения. Нальчик, Принт Центр, 2022. С. 213.
8. Машуков Н.И., Сердюк В.Д., Гладышев Г.П. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода. Научное издание. М.: ИХФ АН СССР. 1990. 64 с.
9. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch. Interaction of Iron (III) Oxide Particles with a High-Density Polyethylene Matrix // Polymer Science. Series D. 2023. V. 16, N 2. P. 365–369.
10. ASTM D 3895-19. Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry.
11. Mashukov N.I., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Kharaeva R.A. The Effect of “Double” Nanotechnology as a Tool for Regulation of Physicochemical Properties in the Development of Crystallizing Polymer Nanocomposites // Polymer Science. Series D. 2020. V. 13, N 2. P. 201–205.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕНЗОФЕНОНА CHIMASSORB-944 ДЛЯ ФОТОСТАБИЛИЗАЦИИ ПБТ

Паштова Л.Р.*, Хашхожева Р.Р., Сибекова А.Р., Шогенова Д.Х., Паштова Э.З., Машуков Н.И.

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

*mila.pashtova@yandex.ru

Аннотация. Исследована эффективность стабилизации ПБТ при помощи Chimassorb-944 в качестве ингибитора фотоокислительной деструкции. Рассмотрены механизмы его действия как акцептора радикалов, поглощения и преобразовывания УФ-излучения.

Ключевые слова: фотостойкость, фотоабсорберы, светостабилизатор, ингибитора фотоокислительной деструкции, композит, полибутилентерефталат.

THE USE OF BENZOPHENONE CHIMASSORB-944 FOR PBT PHOTOSTABILIZATION

Pashtova L.R., Khashkhozheva R.R., Sibekova A.R., Shogenova J.Kh., Pashtova E.Z., Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. The efficiency of PBT stabilization using Chimassorb-944 as an inhibitor of photooxidative degradation was studied. The mechanisms of its action as an acceptor of radicals and absorption and conversion of UV radiation were considered.

Keywords: photostability, photoabsorbers, light stabilizer, inhibitors of photo-oxidative degradation, composite, polybutyleneterephthalate.

Введение

Полибутилентерефталат (ПБТ) сложный полиэфир термопластичного типа с хорошими инженерными свойствами. Устойчив к влаге, ползучести, огню, жирам и маслам. Предельная химическая стойкость материала также достаточно высока. Полибутилентерефталаты обладают высокой прочностью и жесткостью, превосходными электрическими свойствами и химической стойкостью, быстрым циклом формования и превосходной усадкой материала в пресс-формы при изготовлении изделий. Достоинством этого полиэфира является наличие хороших технологических свойств, связанных со скоростью кристаллизации в низкотемпературных условиях и высокой степенью текучести расплава.

Вышеперечисленные качества полимера расширяют его области применения, в связи с чем ежегодно повышается и производство полибутилентерефталата. Преимущества применения полимеров:

– развитие, рост автомобильного рынка, а также повышение спроса на электротовары закономерно увеличивают потребление полибутилентерефталата;

– используется даже в текстильной промышленности для производства одежды. Она отличается высокой износостойкостью под действием различных негативных факторов;

– востребованный материал для изготовления электротехнических деталей, в производстве электроники;

– используют полимер для производства тары. Пленка из полибутилентерефталата, которой покрывают картонные коробки настолько прочная, что не подвергаются порче даже при длительных перевозках и высоких температурах.

Однако, несмотря на превосходные характеристики, ПБТ беззащитен перед ультрафиолетовым излучением и теряет свои качественные характеристики, особенно в присутствии кислорода атмосферы.

В связи с этим механические свойства полимера ухудшаются по всему объему материала. Долговечность является важным параметром полимеров при эксплуатации, поэтому желательно увеличить полезную продолжительность жизни материала с помощью добавок, увеличивающих фотостойкость.

Разрыв и сшивание крайне нежелательны, если необходимо сохранить те свойства изделия из полимера, которыми оно обладает непосредственно после изготовления. Тем самым вызывается необходимость в повышении свето- и погодостойкости известных и создании новых, обладающих лучшими в этом отношении качествами полимеров, т. е. их фотостабилизации [1].

Наиболее опасным для полиэфиров считают диапазон световых волн 300-400 нм. Поэтому основная задача фотостабилизации сводится главным образом к введению в полимер таких соединений, которые защищают от повреждающего действия света. Механизм действия фотоабсорберов очень сложен, мало изучен. По-видимому, механизм действия основан на поглощении им света и дальнейшем переходе энергии электронного возбуждения молекул светоабсорбера в другие виды энергии. (УФ-абсорберы, экранирующие добавки, тушители возбужденных состояний, антиоксиданты и т. д.)

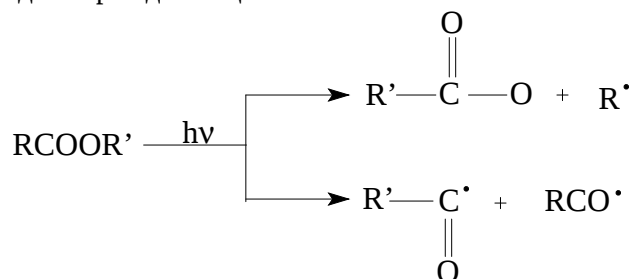
В полимерный материал светостабилизатор может быть введен на различных стадиях получения и переработки полимера либо нанесен на поверхность готового изделия. Количество вводимого светостабилизатора обычно составляет 0,25-2,0 % по массе; при использовании полимерного материала в качестве покрытия количество вводимого светостабилизатора достигает 10 %.

Эффективность светостабилизаторов зависит от их природы и концентрации, условий светового воздействия, а также свойств, размеров и формы стабилизируемого материала; оценивают эффективность по торможению химических превращений основных компонентов материалов и изменению свойств, наиболее существенных при эксплуатации (прочность, цвет, блеск и т. д.). При выборе светостабилизаторов необходимо учитывать их поглощающую способность и собственную светостойкость, а также ряд технических факторов: совместимость с материалом, устойчивость в процессе переработки и изготовления изделия, летучесть, токсичность и т. д.

Поскольку под действием света в различных материалах протекают первичные фотохимические и вторичные термические и фотохимические процессы, в качестве светостабилизаторов обычно используют вещества, способные снизить скорость одной или одновременно нескольких стадий процесса.

С учётом вышеприведённых принципов стабилизации процесс ингибирования фотоокислительной деструкции ПБТ можно представить общей схемой

I. Ингибирование на стадии зарождения цепей:



A $\xrightarrow{h\nu}$ отражение

B $\xrightarrow{h\nu}$ C

C $\xrightarrow{\kappa_B}$ B + тепло,

A – фотостабилизатор, действующий по механизму экранирования;

B – фотостабилизатор, действующий по механизму «тушения»;

C – структура фотостабилизатора с водородной связью.

II. Ингибирование на стадии развития цепей

$\text{R}'\cdot + \text{O}_2 \xrightarrow{\kappa_1} \text{ROO}\cdot$

$\text{ROO}\cdot + \text{R}'\text{H} \xrightarrow{\kappa_2} \text{ROOH} + \text{R}'\cdot$

$\text{ROOH} \xrightarrow{h\nu} \text{RO}\cdot + \cdot\text{OH}$

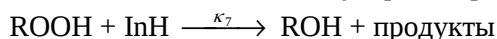
$\text{RO}_2\cdot \xrightarrow{\kappa_3}$ изомеризация с разрывом молекулы

$\text{RO}_2\cdot + \text{B} \xrightarrow{\kappa_{\text{III}}}$ молекулярные продукты

III. Обрыв цепи

$\text{R}'\cdot + \text{R}'\cdot \xrightarrow{\kappa_4} \text{R}-\text{R}'$

$\text{RO}_2\cdot + \text{R}'\cdot \xrightarrow{\kappa_5} \text{ROOR}'$



Высокая светостойкость – одно из основных требований, предъявляемых к УФ-абсорберам. Широко используемые в качестве светостабилизаторов полимеров бензофеноны эффективно тушат эксимерную флуоресценцию полимера [2–4]. Тушение флуоресценции обусловлено, главным образом, переносом энергии электронного возбуждения с полимера на светостабилизатор. Исходя из этого высказано предположение, что указанные соединения защищают полимер от фотодеструкции путём дезактивации синглетно-возбуждённых фенильных групп полимера.

Дезактивация (тушение) возбуждённых состояний хромофорных групп полимера или примесей приводит к снижению квантовых выходов фотохимических реакций инициирования и поэтому в некоторой степени эквивалентно снижению интенсивности света. С этой точки зрения тушение выгодно отличается от экранирования тем, что эффективность действия тушителя одинакова по всей толщине образца. В качестве УФ – абсорбера действующего по данному механизму был использован промышленный светостабилизатор из класса бензофенонов (Chimassorb-944).

Chimassorb-944 фирмы «Ciba-Geigy» эффективный светостабилизатор для полиолефинов, обладает высокой стойкостью к экстракции, и обеспечивает также стойкость к термоокислению. Chimassorb-944 также почти в 3 раза эффективнее, чем стабилизаторы из класса бензофенонов. Продукт имеет разрешение FDA для использования в контакте с продуктами питания [5].

Результаты и обсуждение

Анализ литературных данных показал, что влияние добавки на фотостойкость ПБТ не изучено. В связи с этим эффективность стабилизации ПБТ при помощи Chimassorb-944 была оценена по изменению показателя текучести расплава (ПТР), который тонко реагирует на физико-химические процессы (деструкция, структурирование). На рис. 1 показана зависимость ПТР исходного и стабилизированного ПБТ от времени экспозиции в везерометре.

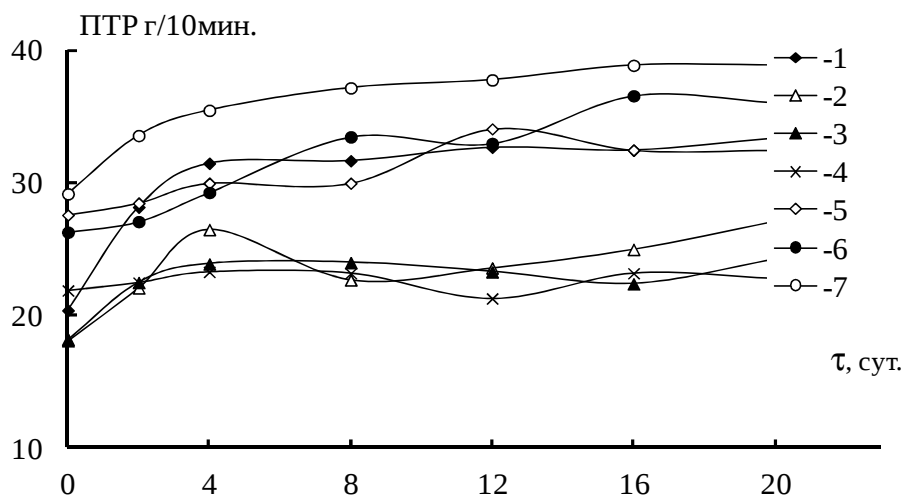


Рис. 1. Зависимость ПТР композиций ПБТ + Chimassorb-944 при фотоокислительном старении:
1 – 0 %; 2 – 0,01 %; 3 – 0,05 %; 4 – 0,1 %; 5 – 0,5 %; 6 – 1,0 %; 7 – 5,0 %

Из рисунка видно, что для достижения необходимой стойкости к фотоокислительной деструкции необходимо введение стабилизатора Chimassorb-944 в концентрациях 0,01–0,1 %.

В пользу этого говорит и изменение значений среднемассовой молекулярной массы $\overline{M}_w$ в процессе облучения в течение 20 суток. Значение $\overline{M}_w$ определяли с помощью эмпирического уравнения [1]

$$\lg ПТР = 2,911 - 3,446 \cdot 10^{-3} \times \overline{M}_w^{0,557} - 1,590 \times 10^{-6} \times \overline{M}_w^{1,114}, \quad (1)$$

где ПТР – значение показателя текучести расплава.

Результаты определений $\overline{M}_w$ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Измерение среднемассовой молекулярной массы $\overline{M}_w$ в процессе фотоокислительного старения		$\overline{M}_w \times 10^3$						
№ п/п	Состав композиций.	Время облучения τ , сут.						
		0	2	4	8	12	16	20
1	ПБТ (В-305)	45,6	39,5	37,4	37,3	36,8	36,8	36,4
7	ПБТ (В-305) + 0,01 % Chimassorb-944	47,9	44,0	40,6	43,5	42,8	41,7	40,2
8	ПБТ (В-305) + 0,05 % Chimassorb-944	47,8	47,2	42,5	42,5	43,0	43,8	43,0
9	ПБТ (В-305) + 0,1 % Chimassorb-944	44,2	47,2	43,0	43,1	44,7	43,1	43,4
10	ПБТ (В-305) + 0,5 % Chimassorb-944	39,9	39,3	38,3	38,3	36,0	36,9	36,9
11	ПБТ (В-305) + 1,0 % Chimassorb-944	40,7	40,1	38,8	36,3	36,6	34,7	35,0
12	ПБТ (В-305) + 5,0 % Chimassorb-944	38,8	36,3	35,3	34,5	34,2	33,7	33,9

Как видно из табл. 1, исходный ПБТ деструктурирует в течение всего времени фотостарения. Введение в ПБТ Chimassorb-944 от 0,01 % до 0,1 % (по массе) приводит к достаточно стабильным значениям $\overline{M}_w$ в процессе облучения.

Прочность полимера изменяется симбатно его молекулярной массе [6–8], поэтому деструкция макромолекул приводит к снижению прочности. Однако для практики важен прогноз изменения прочности и эластичности полимерных материалов при действии на них УФ-облучения [6]. Такими параметрами могут служить прочность на растяжение, модуль упругости и диэлектрические свойства. Все эти характеристики, дающие полную картину поведения полимера под нагрузкой рассмотрены ниже.

Анализ промышленного ПБТ и композиций стабилизированного Chimassorb-944 показывает эффективность его действия в качестве ингибитора фотоокислительной деструкции. На рис. 2 приведены кривые изменения прочности (σ_p) при облучении. Видно, что в результате светостарения изменение σ_p часто идёт неравномерно, после резкого изменения механических свойств в течение первых суток облучения, при большей продолжительности облучения последующие изменения невелики. Из рис. 2 видно, что несмотря на длительное время экспонирования, образцы на основе ПБТ с содержанием Chimassorb-944 0,05–0,1 % по своим прочностным характеристикам значительное преимущество, по сравнению с нестабилизированным материалом.

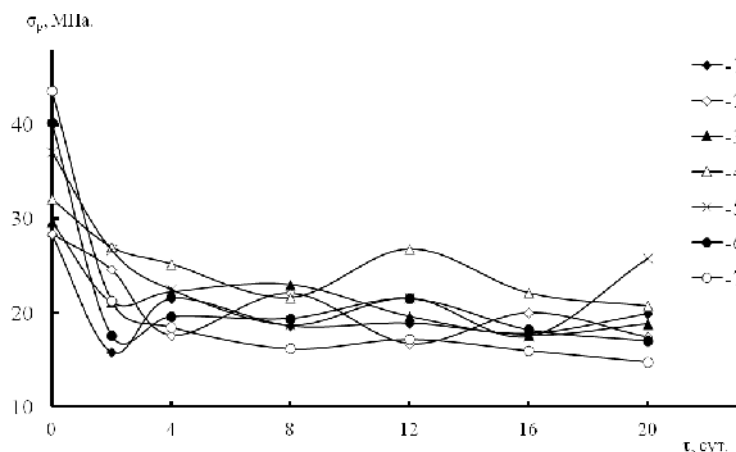


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении от продолжительности УФ-облучения композиций ПБТ + Chimassorb-944: 1 – 0 %; 2 – 0,01 %; 3 – 0,05 %; 4 – 0,1 %; 5 – 0,5 %; 6 – 1,0 %; 7 – 5,0 %

В настоящее время предполагается, что модуль упругости E полимеров зависит от следующих параметров: во-первых, параметра, который определяется гибкостью макромолекул и является функцией температуры и временного масштаба эксперимента, во-вторых, параметра, определяющегося силами межмолекулярного взаимодействия [9].

Зависимость величины модуля упругости (E) от времени экспозиции образцов при УФ-облучении характеризуются наличием максимума. Для всех исследованных материалов на начальных стадиях облучения наблюдается повышение E , затем происходит некоторое снижение величины этого показателя

(табл. 2.). Причиной роста модуля упругости обычно может являться повышение степени кристалличности материала или его сшивание с образованием поперечных связей, особенно в поверхностном слое.

Таблица 2

Значения модуля упругости ПБТ исходного и стабилизированного

№ п/п	Состав композиций.	Модуль упругости E, ГПа						
		Время облучения τ , сут.						
		0	2	4	8	12	16	20
1	ПБТ (В-305)	0,6	0,7	0,9	0,9	0,7	1,0	0,9
7	ПБТ(В-305) + 0,01 % Chimassorb-944	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	0,9	0,8
8	ПБТ (В-305) + 0,05 % Chimassorb-944	0,7	0,9	0,9	0,8	0,8	0,9	0,8
9	ПБТ (В-305) + 0,1 % Chimassorb-944	0,4	0,8	0,9	0,8	0,7	0,9	0,9
10	ПБТ (В-305) + 0,5 % Chimassorb-944	0,7	0,6	0,7	1,0	0,7	0,8	0,9
11	ПБТ (В-305) + 1,0 % Chimassorb-944	0,6	0,7	0,5	0,8	0,8	0,9	0,8
12	ПБТ (В-305) + 5,0 % Chimassorb-944	0,5	0,9	0,9	0,8	0,9	0,8	0,9

Величину модуля упругости определяли по следующему уравнению:

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

где σ_p – разрывное напряжение, МПа; ε – деформация, %.

Выводы

Полученные результаты показывают, что композиции, содержащие 0,05 и 0,1 % Chimassorb-944, обладают хорошей фотоокислительной стойкостью. Наличие различных энергоёмких групп в структуре Chimassorb-944 позволяет сделать вывод, что значительный удар УФ-излучения принимают именно эти группы (поглощая и преобразовывая эту энергию). Chimassorb-944 может работать двояко: во-первых, поглощает и рассеивает свет; во-вторых, действует как акцептор для радикалов. В связи с этим можно сделать вывод, что Chimassorb-944 ($C_{\text{Chim. 944}} = 0,05\text{--}0,1$ масс. %) является достаточно эффективным стабилизатором, который позволяет сохранить исходные физико-химические свойства ПБТФ длительное время при фотоокислительном старении, что указывает на возможности соответствующего увеличения ресурса эксплуатации изделий из них.

Библиография

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
2. Патент США № 605.11.64. Methods and compositions for protecting polymers from UV-light / S.-B. Samuels, Cytec Technology Corp. 1998.
3. Пивоваров А.П., Гак Ю.В., Луковников А.Ф. ароматические примеси в полимерах и их влияние на фотохимические превращения // Высокомолек. соед. А. 1971. Т. 13, № 9. С. 2110–2119.
4. Пивоваров А.П., Пивоварова Т.С., Луковников А.Ф. Механизм защитного действия оксифенонов и оксифенотриазолов при фотоокислении тонких плёнок полистирола // Высокомолек. соед. 1973. Т. 15, № 3. С. 661–666.
5. Демидова В.М., Беляева В.А., Колокольчикова Т.В. Тенденции применения добавок, улучшающих эксплуатационные свойства полиолефинов // Обзорная информация. Серия «Полимеризационные пластмассы». М.: НИИТЭХИМ, 1988. 245 с.
6. Савчук Т.М., Неверов А.Н. Влияние ориентации и кристалличности полиэтилентерефталата на его устойчивость к фотоокислению // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24, № 5. С. 1009.
7. Тобольский А. Свойства и структура полимеров / Под ред. Г.Л. Слонимского, Г.М. Бартенева М.: Химия, 1964. 322 с.
8. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.
9. Паштова Л.Р. Фотостабилизация полибутилентерефталата УФ-абсорберами различного механизма действия: дис... к.х.н., 02.00.06. Нальчик, 2004. 120 с.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ФТОРОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

¹Теуважуков А.Х., ¹Пшеноков А.Н., ²Борукаев Т.А.*

¹Центр профессиональной стоматологии «Эстет»

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

*boruk-chemical@mail.ru

Аннотация. Проведена обработка поверхности керамического материала 10 %-ным раствором фтороводородной кислоты. Показано, что фтороводородная кислота активно вступает в реакцию с основными компонентами керамического материала с образованием различных растворимых и малорастворимых соединений. Использование ультразвукового колебания позволяет повысить растворимость малорастворимых соединений. Обнаружено существенное изменение морфологии поверхности керамической заготовки при обработке ее фтороводородной кислотой. При этом глубина и характер этих изменений значительно зависят от времени обработки.

Ключевые слова: керамика, фтороводородная кислота, обработка, поверхность, морфология

CHANGES IN THE STRUCTURE OF THE CERAMICS SURFACE UNDER THE INFLUENCE OF HYDROFLUOROUS ACID

¹Teuvazhukov A.Kh., ¹Pshenokov A.N., ²Borukaev T.A.

¹Center of professional dentistry «Estet»

²Kabardino-Balkar state University

Abstract. The surface of the ceramic material was treated with a 10 % solution of hydrofluoric acid. It was shown that hydrofluoric acid actively reacts with the main components of the ceramic material to form various soluble and slightly soluble compounds. The use of ultrasonic vibrations allows increasing the solubility of poorly soluble compounds. A significant change in the morphology of the ceramic workpiece surface was found when it was treated with hydrofluoric acid. At the same time, the depth and nature of these changes significantly depend on the treatment time.

Keywords: ceramics, hydrofluoric acid, processing, surface, morphology

Введение

В медицинской промышленности, в частности, в ортопедической стоматологии широко используются различные материалы на основе SiO₂ [1]. Одним из таких материалов является керамика, которую используют для реставрации зубов, изготовления виниров, протезов, коронок и т.д. [2]. Такое применение керамических материалов в медицине обусловлено тем, что данные материалы обладают рядом свойств, которыми должны обладать изделия и предметы, контактирующие временно или постоянно с организмом человека [3]. Что касается керамических материалов для стоматологии, то они практически постоянно контактируют с организмом и находятся под воздействием активной среды [4]. Кроме этого, керамические заготовки находятся в тесном контакте с другими элементами и материалами полости рта. При этом керамические заготовки должны быть достаточно эффективно физически и химически связаны с основой, на которую они крепятся [5]. Для решения данной проблемы поверхность керамической заготовки, как правило, изменяют, т.е. переводят в бо-

лее шероховатую, неоднородную структуру [6]. Такая поверхность необходима для увеличения адгезии керамической заготовки к поверхности подложки за счет использования сцепляющих компонентов: силанов и адгезивов [7]. В свою очередь, изменение морфологии поверхности керамической заготовки можно проводить обработкой ее различными минеральными кислотами – фтороводородной, ортофосфорной и другими кислотами [8].

Настоящая работа посвящена исследованию структуры поверхности керамической заготовки после обработки его фтороводородной кислотой, которое в последующем используется в ортопедической стоматологии.

Экспериментальная часть

В работе в качестве исходной заготовки использовали керамику марки IPS e.max Ceram Opal Effect 20g 1 (Ivoclar, Лихтенштейн), содержащий более 65 % по массе SiO_2 [9].

Для эффективной обработки поверхности керамической заготовки использовали 10 %-ный раствор фтороводородной кислоты (HF) типа Cond Ac Porcelana 10 % (FGM, Бразилия). Обработку поверхности керамической заготовки проводили следующим образом. На керамическую заготовку равномерно было нанесён 10 %-ный раствор HF, и выдерживали образцы разное время (60, 90 и 120 с).

Очистку протравленной поверхности керамики от образовавшихся при взаимодействии HF с керамикой проводили, поместив образцы в ультразвуковую ванну с дистиллированной водой на 5–6 мин.

Электронные микрофотографии поверхностей исходной керамической заготовки и протравленных образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 LMH с EDX (Tescan, Чехия) микрозондом для химического анализа с увеличением 1200 раз.

Результаты и их обсуждение

Для обеспечения долговременной и прочной связи между керамическим материалом и реставрируемым зубом необходима обработка поверхности керамической заготовки. Для решения данной проблемы используют метод микромеханического изменения поверхности керамики путем обработки ее кислотой. При этом для травления поверхности керамики, в которой матрицей является диоксид кремния (SiO_2), в работе использовали 10 %-ный раствор HF.

Для исследования изменений структуры поверхности керамической заготовки в работе использовали «обычную» керамику с содержанием SiO_2 65,28 масс. %. Кроме основного компонента, использованная керамика содержала и другие соединения природного происхождения (Na_2O , K_2O и Al_2O_3), а также специальные упрочняющие керамику добавки (SrO , ZnO и CuO). Наличие упрочняющих добавок были определены с помощью рентгенофазового анализа, который показал, что данные упрочняющие добавки присутствуют в составе керамики в достаточном количестве.

На рис. 1–4 представлены электронные микрофотографии поверхности исходной и обработанной керамики (SiO_2). Так, анализ микрофотографии поверхности исходной керамики показывает, что поверхность образца имеет достаточно ровную, без видимых дефектов структуру. Не наблюдаются поры, туннели, шероховатости структуры и дефектности. Использование в работе такой «бездефектной» поверхностной структуры керамики не будет способствовать образованию необходимой прочной связи керамической поверхности с поверхностью зуба, используемой при восстановлении дефектов (протезировании) зубов.

Для изменения морфологии керамической поверхности в работе была проведена обработка поверхности керамического образца 10 %-ным раствором HF, и изучено влияние продолжительности процесса травления на структуру образца (рис. 2–4).

Как видно на электронных микрофотографиях поверхностей керамической заготовки, подверженных воздействию HF, образцы претерпели значительные изменения. Эти изменения поверхности керамики связаны с химическими процессами, которые происходили на поверхности при нанесении HF. В частности, как было сказано выше, основным компонентом, использованной в работе керамики, является SiO_2 , который активно вступает в реакцию с HF по схеме



При этом образующийся SiF_4 дальше может вступать в реакцию с другой молекулой HF с образованием растворимой соли

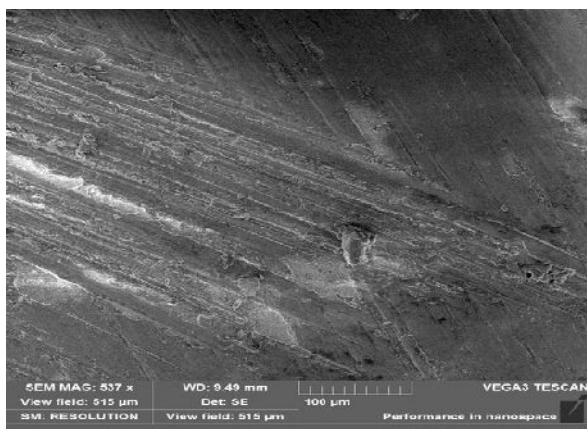


Рис. 1. Электронная микрофотография поверхности исходного образца керамики

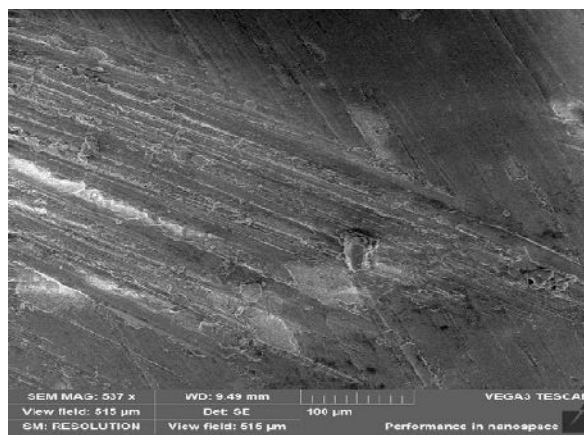


Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности керамики после травления 10 % раствором HF в течение 60 с

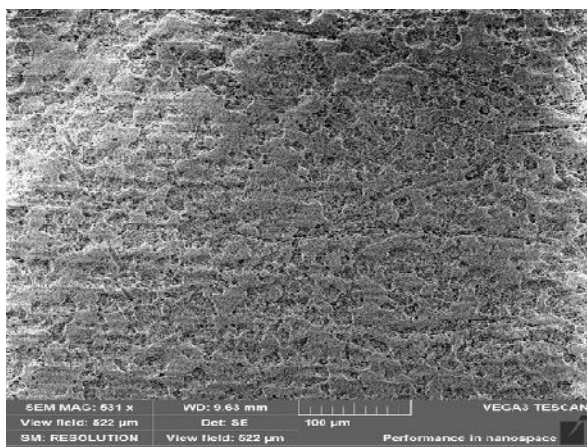


Рис. 3. Электронная микрофотография поверхности керамики после травления 10 % раствором HF в течение 90 с

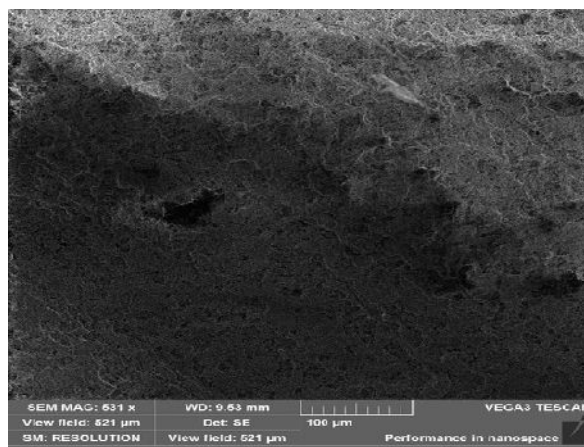
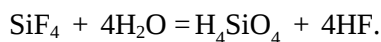


Рис. 4. Электронная микрофотография поверхности керамики после травления 10 % раствором HF в течение 120 с

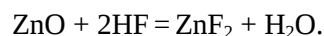
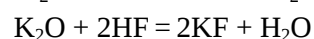
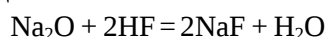
Объединяя реакции (1) и (2), можно записать суммарную реакцию



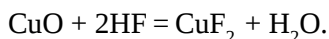
Следует отметить, что образующийся по реакции (1) SiF_4 достаточно легко может подвергнуться гидролизу с образованием ортокремниевой кислоты по схеме



Однако, кроме основной реакции между SiO_2 и HF , фтороводородная кислота может вступать в реакцию с некоторыми компонентами и добавками, которые присутствуют в керамической заготовке. В частности, некоторые возможные реакции

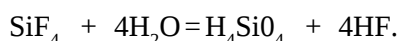


Другие присутствующие в керамике оксиды – CaO , SrO , Al_2O_3 , при данных условиях не вступают в реакцию с HF . Оксид же меди (II) ведет себя иначе. При взаимодействии его с HF по реакции



образуется фторид меди (II), который блокирует дальнейший процесс.

Таким образом, при обработке поверхности керамического образца образуются различные фториды, которые являются хорошо растворимыми в воде (NaF и KF) или малорастворимыми (например, SiF_4). Растворимые соли достаточно легко смываются с использованием водяной ванны или под действием водной струи. Для удаления образованной малорастворимой соли SiF_4 , в работе обработанную керамику помещали в водяную ванну. Под действием воды тетрафторид кремния – SiF_4 подвергается гидролизу с образованием малорастворимой в воде формы кремниевой кислоты – H_4SiO_4 по реакции



Для изменения растворимости продуктов гидролиза тетрафторида кремния, на водяную ванну воздействуют ультразвуковыми колебаниями, что позволяет значительно увеличить растворимость продуктов, образованных при травлении поверхности керамики плавиковой кислотой. В частности, при воздействии ультразвука малорастворимая ортокремневая кислота (H_4SiO_4) переходит в растворимую в воде диортокремневую кислоту – $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ по реакции



Кроме того, при воздействии ультразвука на воду происходит ее активизация [10]. Это приводит к повышению проникающей способности воды и вымыванию из пор и микротрещин керамической заготовки продуктов, которые образованы при обработке поверхности керамики фтороводородной кислотой.

После смыва продуктов, образованных при травлении поверхности керамики и сушки, морфология поверхности керамики сильно отличается от структуры исходного образца. Так, поверхность керамики обладает высокими ретенционными свойствами, видны туннели, появились микропоры, кратеры, каналы и т. д. В результате травления поверхность керамики приобрела существенную неровность и повышенную шероховатость.

Следует отметить, что выраженность изменений поверхности, т. е. морфологии поверхности, микрошероховатость поверхности керамики существенно зависит от продолжительности травления – продолжительности действия плавиковой кислоты (см. рис. 3, 4).

Анализ, электронных микрофотографий поверхностей керамики, протравленных при 60, 90 и 120 с показывает, что образец керамики, обработанный плавиковой кислотой в течение 60 с, претерпел незначительные изменения в структуре его поверхности (см. рис. 3). Увеличение времени травления поверхности керамики в течение 90 и 120 с приводит к увеличению выраженности морфологии поверхности. Однако сравнение электронных микрофотографий, приведенных на рис. 3 и 5, показывает заметную разницу морфологий поверхностей. В частности, протравливание поверхности керамики в течение 90 с приводит к получению более однородной шероховатой поверхности, где образованные поры и каналы структуры имеют достаточно одинаковые размеры и формы, которые равномерно образованы по всей поверхности (см. рис. 3). В отличие от этого образца, травление поверхности керамики в течение 120 с приводит к значительному увеличению разнообразности морфологии поверхности. В частности, увеличение длительности травления поверхности приводит к появлению более глубоких каналов, туннелей, разных по размеру больших пор и образованию бесформенных поверхностных структур, которые углубляются в материал (см. рис. 4). Следовательно, анализ полученных электронных микрофотографий поверхностей образцов керамики, протравленных плавиковой кислотой, показывает, что оптимальным временем действия кислоты для создания необходимой микроструктуры поверхности керамики является 90 с.

Выводы

Таким образом, обработка поверхности керамической заготовки 10 %-ным раствором HF приводит к заметным изменениям морфологии поверхности керамики. При этом формирующаяся структура поверхности керамики в процессе травления существенно зависит от продолжительности действия HF, оптимальная длительность которой составляет 90 с. Травление поверхности керамики приводит к образованию различных солей, часть которых растворима в воде и смывается под струей воды, а другая часть не растворима или малорастворима в воде. Для того, чтобы нерастворимые соли перевести в растворимые, мы используем ультразвуковые колебания, тем самым более тщательно очищаем поверхность керамической заготовки для улучшения дальнейшего адгезионного сцепления.

Библиография

1. Вартанов Т.О. Сравнительная характеристика материалов, применяемых для изготовления безметалловых конструкций в стоматологии // Байкальский медицинский журнал. 2012. Т. 110, № 3. С. 12–14.
2. Верещагин В.И., Хабас Т.А., Кулинич Е.А., Игнатов В.П. Керамические и стеклокерамические материалы для медицины: учебник. Томск: Издательство ТПУ, 2008. 151 с.
3. Ульянов Ю.А., Зарипова Э.М., Мингазова Э.Н. К вопросу о биосовместимости керамических имплантатов при оказании ортопедической помощи // Менеджер здравоохранения. 2023. № 9. С. 18–22.
4. Севбитов А.В., Дорофеев А.Е., Ершов К.А., Енина Ю.И., Калиновский С.И., Пустохина И.Г. Оценка влияния среды полости рта на прочностные характеристики эндокоронки из гибридной керамики в лабораторных условиях // Вестник ВолГМУ. 2020. Т. 4, № 76. С. 62–64.
5. Ермак Е.Ю., Долгих И.М., Париков В.В. Результаты клинического исследования функционирования двух цельнокерамических систем накладок // Бюллетень ВШНЦ СО РАН. 2006. Т. 48, № 2. С. 170–173.
6. Dikicier S., Korkmaz C., Atay A. Surface roughness and characteristics of CAD/CAM zirconia and glass ceramics after combined treatment procedures // BMC Oral. Health. 2022. V. 22, N 524. P. 772.
7. Matinlinna J., Ying Kei Lung C., Kit Hon Tsoi J. Silane adhesion mechanism in dental applications and surface treatments: A review // Dent. Mater. 2018. V. 34, N 1. P. 13–28.
8. Bajraktarova-Valjakova E., Grozdanov A., Guguvcevski L., Korunoska-Stevkovska V., Kapusevska B., Gigovski N., Mijoska A., Bajraktarova-Misevska C. Acid Etching as Surface Treatment Method for Luting of Glass-Ceramic Restorations, part 1: Acids, Application Protocol and Etching Effectiveness // J. Med. Sci. 2018. V. 3, N 6. P. 568–573.
9. Антонова И.Н., Никитин В.С., Полтавец О.С. Цельнокерамические материалы для стоматологической практики: аналитический обзор в соответствии с новой классификацией // Институт Стоматологии. 2020. Т. 88, № 3. С. 84–86.
10. Шацкая В.А., Шитиков Е.С., Бардушкин В.В. Особенности активации воды воздействием ультразвука для разработки полимерно-строительных материалов // Пластические массы. 2024. № 4. С. 38–40.

ВЛИЯНИЕ АФФИНОСТИ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИАМИДА-6 НА ИХ ПРОЧНОСТЬ

¹Точиев Дж.С., ²Сапаев Х.Х., ³Долбин И.В.*, ⁴Долбин И.И., ⁴Давыдова В.В.

¹Ингушский государственный университет

²Чеченский государственный университет им. А.А. Кадырова

³Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова

⁴Российский государственный университет туризма и сервиса

*i_dolbin@mail.ru

Аннотация. Предложена структурная трактовка термодинамического сродства (аффинности) для дисперсно-наполненных полимерных композитов. Показано, что прочность этих композитов определяется только аффинностью их структуры, рассматриваемой как разность фрактальных размерностей поверхности наполнителя и полимерной матрицы. Увеличение содержания наполнителя приводит к снижению степени аффинности композитов. Предложенная модель делает возможным прогнозирование прочности этих материалов с достаточно высокой точностью.

Ключевые слова: композит, наполнитель, термодинамическое сродство, структура, прочность, фрактальная размерность.

THE EFFECT OF STRUCTURE AFFINITY OF COMPOSITES ON THE BASE OF POLYAMIDE-6 ON THEIR STRENGTH

¹Tochiev D.S., ²Sapaev Kh.Kh., ³Dolbin I.V., ⁴Dolbin I.I., ⁴Davydova V.V.

¹Ingush State University

²Chechen State University

³Kabardino-Balkarian State University

⁴Russian State University of Tourism and Service

Abstract. The structural treatment of thermodynamical affinity of particulate-filled polymer composites was proposed. It has been shown that these composites strength is defined by their structure affinity only, which is considered as difference of fractal dimensions of filler surface and polymer matrix. The filler contents increasing leads to reduction of composites affinity degree. The proposed model allows to predict these materials strength with high enough precision.

Keywords: composite, filler, thermodynamical affinity, structure, strength, fractal dimension.

Введение

Аффинностью называется термодинамическая характеристика, количественно описывающая степень взаимодействия веществ [1]. Этот термин трактует сродство одного вещества к другому при протекании какой-либо реакции. Это может быть химическим сродством, сродством к электрону, протону и т. п. В случае полимерных композитов под аффинностью, как правило, понимается термодинамическое сродство между наполнителем и полимерной матрицей [2]. Однако, кроме химических аспектов, применительно к полимерным композитам существует еще и структурная аффинность, которая заключается в близости структурных характеристик компонент композита, характеризующаяся разностью фрактальных размерностей поверхности наполнителя и полимерной матрицы [3–8].

Прочность полимерных материалов вообще и композитов на их основе, в частности, характеризуемая напряжением разрушения последних σ_p^k , с практической точки зрения является важнейшим показателем этих материалов, определяющим безопасную эксплуатацию изготовленных из них конструкций. Поэтому в научной литературе цитируется достаточно большое число теоретических и эмпирических моделей, учитывающих влияние на величину σ_p^k ряда факторов [9]. Ранее было показано ухудшение механических показателей полимерных композитов по мере снижения их степени аффиности [10]. Поэтому целью настоящей работы является количественное описание влияния аффиности структуры композитов на основе полиамида-6 на их прочность.

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полиамид-6 (ПА-6) со среднечисловой молекулярной массой 3200 моль/кг, полидисперсностью $\sim 4,2$ и степенью кристалличности 0,67 промышленного производства. Наполнителями служили минеральные вещества перлит (П) и диатомид (Д). Эти мелко измельченные наполнители насыпали в фарфоровую чашку, помещали в муфельную печь и нагревали при температуре 1173 К в течение трех часов. Затем после охлаждения до комнатной температуры наполнители дополнительно измельчали в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 при скорости 400 об/мин в течение 5 мин. ПА-6 предварительно сушили в вакуумном шкафу при температуре 373 К в течение суток.

Композиты ПА-6/П и ПА-6/Д получены смешиванием компонент в расплаве на двухшнековом микроэкструдере SYZS-10P (производство КНР) с четырьмя ступенями нагрева (температура нагрева 488, 498, 508 и 518 К, соответственно) при скорости вращения шнеков 35 об/мин. Используются композиты с содержанием наполнителей 1, 3, 5, 7 и 10 масс. %.

После гранулирования полученного экструдата из него получали образцы для испытаний на инжекционной литьевой машине фирмы Ray-Ran Test Equipment LTD (Великобритании) при температуре рабочего цилиндра 543 К и пресс-формы 373 К.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки (ГОСТ 14236-81). Для этой цели использована испытательная машина A1-7000M Gotech производства фирмы Gotech Testing Machines Inc. (Тайвань). Данные получены при температуре 293 ± 3 К и скорости перемещения ползуна прибора 10 мм/мин.

Результаты и их обсуждение

В работе [9] приведено следующее уравнение для расчета прочности (напряжения разрушения σ_p^k) для полимерных композитов

$$\sigma_p^k = \sigma_p^m \left(1 - a \phi_n^{2/3} \right), \quad (1)$$

где σ_p^m – напряжение разрушения матричного полимера, a – параметр, зависящий от предполагаемой формы частиц наполнителя и концентрации напряжения, ϕ_n – объемное содержание наполнителя, которое можно определить согласно следующей формуле [11]

$$\phi_n = \left[1 + \left(\frac{\rho_n}{\rho_p} \right) \left(\frac{1 - W_n}{W_n} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где ρ_n и ρ_p – плотность наполнителя и матричного полимера, соответственно, принятые равными 1140 и 2200 кг/м³ [12], W_n – массовое содержание наполнителя.

Основной недостаток уравнения (1) очевиден – параметр a в указанном уравнении выбирается произвольно методом подбора и без всякой связи со структурой композита. Это затрудняет теоретическое описание прочности композитов, и исключает возможность прогнозирования этого показателя. Из уравнения (1) следует, что увеличение параметра a приводит к снижению прочности композита σ_p^k при

прочих равных условиях. Можно предположить, что такое же влияние на величину σ_p^k будет оказывать снижение аффинности структуры композита Δd_f , которую можно определить как разность двух размерностей [10]

$$\Delta d_f = d_f - d_n, \quad (3)$$

где d_f и d_n – фрактальные размерности структуры полимерной матрицы и поверхности наполнителя, соответственно, а увеличение Δd_f означает снижение степени аффинности структуры композита.

Величину Δd_f можно оценить с помощью следующего соотношения [10]

$$\chi = 0,02 + 1,07(\Delta d_f)^3, \quad (4)$$

где χ – параметр, характеризующий степень агрегации наполнителя, который в свою очередь можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [13]

$$\frac{E_k}{E_m} = 1 + 11 \left(\frac{\phi_n}{\chi} \right)^{1,7}, \quad (5)$$

где E_k и E_m – модули упругости композита и матричного полимера, соответственно (отношение E_k/E_m принято называть степенью усиления композита).

Идентификация коэффициента a в уравнении (1) с помощью параметра Δd_f имеет несколько оснований. Во-первых, достаточно очевидно, что снижение аффинности структуры композитов, характеризующее повышением параметра Δd_f , должно привести к формированию все большего числа зазоров, трещин, пор и полостей на межфазной границе наполнитель-полимерная матрица и это, как правило, способствует преждевременному разрушению образцов композитов. Во-вторых, как показано в работе [10], увеличение Δd_f ухудшает механические свойства полимерных композитов, в частности, снижает их степень усиления E_k/E_m . В третьих, оценки согласно уравнениям (1) и (4) продемонстрировали близость параметров a и Δd_f по абсолютной величине для рассматриваемых композитов – величина a варьируется в пределах 0,59-1,16, а значения Δd_f изменяются в интервале 0,57–1,02. Приведенные выше соображения позволяют модифицировать уравнение (1) заменой коэффициента a на параметр Δd_f и получить уравнение следующего вида:

$$\sigma_p^k = \sigma_p^m (1 - \Delta d_f \phi_n^{2/3}). \quad (6)$$

На рис. 1 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (6) и полученных экспериментально зависимостей напряжения разрушения σ_p^k от объемного содержания наполнителя ϕ_n для исследуемых композитов ПА-6/П и ПА-6/Д. Как следует из этого сравнения, получено хорошее как качественное (и расчетные, и экспериментальные зависимости показали снижение σ_p^k по мере роста ϕ_n), так и количественное соответствие предложенной модели и экспериментальных результатов (их среднее расхождение составляет менее 5 %). Это соответствие указывает, что для повышения прочности полимерных композитов необходимо улучшать структурное сродство компонентов их структуры, характеризующее параметром Δd_f . Кроме того, разработка методов, позволяющих предсказание степени аффинности Δd_f структуры полимерных композитов дает возможность прогнозирования их свойств, например, степени усиления E_k/E_m [10] или прочности σ_p^k согласно уравнению (6). В принципе это возможно в силу того обстоятельства, что параметр Δd_f имеет четко выраженный физический смысл, а не является подгоночным коэффициентом как показатель a в уравнении (1).

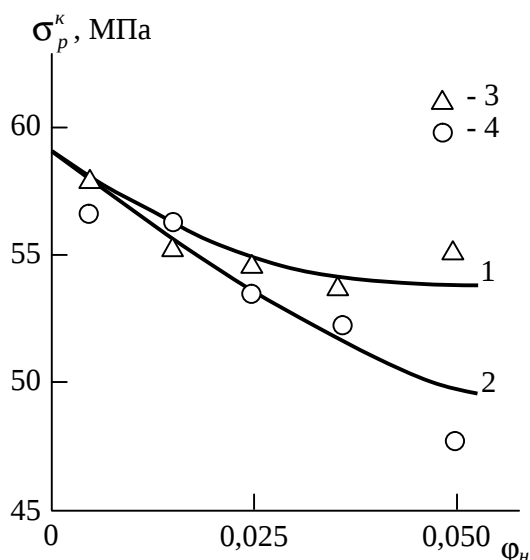


Рис. 1. Сравнение рассчитанных согласно уравнениям (4) и (6) (1, 2) и полученных экспериментально (3, 4) зависимостей напряжения разрушения σ_p^{κ} от объемного содержания наполнителя ϕ_n для композитов ПА-6/П (1, 3) и ПА-6/Д (2, 4)

Отметим, что предсказание величины степени аффинности Δd_f может оказаться достаточно простым, по крайней мере, для рассматриваемых композитов. На рис. 2 приведена зависимость $\Delta d_f (\phi_n^{1/2})$ (такая форма зависимости выбрана с целью ее линеаризации), которая оказалась приблизительно линейной и аналитически аппроксимируется следующим образом:

$$\Delta d_f = 0,5 + 1,95\phi_n^{1/2}. \quad (7)$$

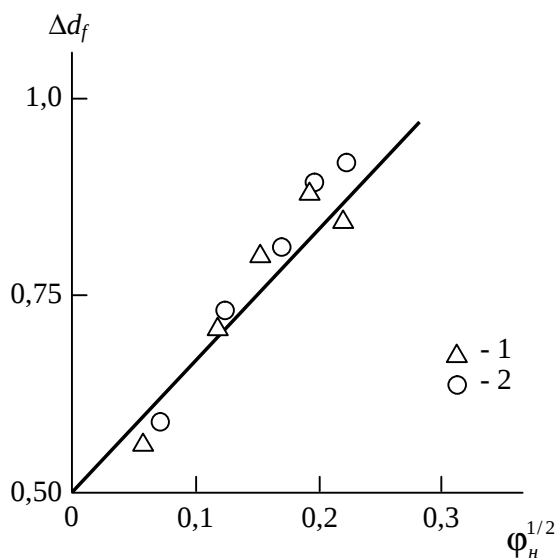


Рис. 2. Зависимость степени аффинности структуры Δd_f от объемного содержания наполнителя ϕ_n для композитов ПА-6/П (1) и ПА-6/Д (2)

Отметим важную особенность уравнения (7) – величина Δd_f для микрокомпозитов всегда равна или больше 0,5, в отличие от нанокомпозитов [10]. Эта важная особенность является фундаментальной – величина d_n для микронаполнителей близка к 2,0, а величина d_f , как правило, варьируется в пределах

2,5–2,8 [14]. На рис. 3 приведено сравнение зависимостей $\sigma_p^k(\phi_n)$, рассчитанных согласно уравнениям (6), (7) и полученных экспериментально. Как следует из этого сравнения, вновь получено хорошее соответствие теории и эксперимента (их среднее расхождение составляет $\sim 4\%$). По существу, расчет согласно указанным уравнениям представляет собой прогнозирование прочности рассматриваемых композитов только по значениям ϕ_n .

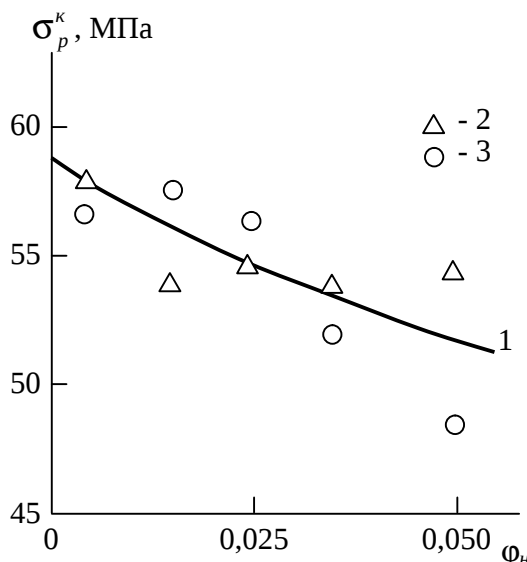


Рис. 3. Сравнение рассчитанной согласно уравнениям (6), (7) (1) и полученных экспериментально (2, 3) зависимостей напряжения разрушения σ_p^k от объемного содержания наполнителя ϕ_n для композитов ПА-6/П (1, 2) и ПА-6/Д (1, 3)

Выводы

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали, что прочность рассматриваемых композитов определяется только аффинностью их структуры, характеризуемой разностью фрактальных размерностей структуры полимерной матрицы и поверхности наполнителя. В свою очередь, степень аффинности композита растет по мере увеличения содержания наполнителя. Предложенная трактовка позволяет прогнозировать прочность композитов с достаточно высокой точностью.

Библиография

1. Патрушев Л.И. Искусственные генетические системы. Т. 1. Генная и белковая инженерия. М.: Наука, 2004. С. 526–547.
2. Paul D.R., Robeson L.M. Polymer nanotechnology: nanocomposites // Polymer. 2008. V. 49, N 9. P. 3187–3204.
3. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Функционализация нанонаполнителя в полимерных нанокompозитах – влияние степени агрегации // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 1. С. 5–11.
4. Долбин И.В., Дубовицкая Л.Л., Давыдова В.В., Козлов Г.В. Физический смысл изменения свойств полимерных нанокompозитов у порога перколяции анизотропных нанонаполнителей // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 3. С. 14–17.
5. Долбин И.В., Доронкина И.Г., Дубовицкая Л.Л., Козлов Г.В. Структурные основы межфазной адгезии (наноадгезии) в дисперсно-наполненных полимерных нанокompозитах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2022. Т. 12, № 5. С. 5–9.
6. Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Количественное определение степени дисперсии наполнителя в полимерных композитах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, № 2. С. 88–92.

7. Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Долбин И.В. Влияние связности цепочек наполнителя на свойства композитов на основе полиамида-6 // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2023. Т. 13, № 3. С. 94–99.
8. Точиев Дж.С., Сапаев Х.Х., Давыдова В.В., Долбин И.В. Роль анизотропии наполнителя в формировании свойств полимерных композитов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2024. Т. 14, № 2. С. 113–118.
9. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // J. Mater. Sci. 1990. V. 25, N 12. P. 4933–4942.
10. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние аффинности компонент композитов полимер/углеродные нанотрубки на их свойства // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58, № 5. С. 521–525.
11. Jeong W., Kessler M.R. Toughness enhancement in ROMP functionalized carbon nanotube/polydicyclopentadiene composites // Chem. Mater. 2008. V. 20, N 22. P. 7060–7068.
12. Fornes T.D., Paul D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories // Polymer. 2003. V. 44, N 17. P. 4993–5013.
13. Козлов Г.В., Долбин И.В. Особенности процесса агрегации наполнителя в нанокompозитах полимер-углеродные нанотрубки // Прикладная механика и техническая физика. 2020. Т. 61, № 2. С. 125–129.
14. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.

ВЛИЯНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕГО МОДИФИКАТОРА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ

Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Алакаева Д.А., Бесланеева З.Л.*, Жекамухов А.Б.

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

*zera-beslaneeva@mail.ru

Аннотация. Методом низкотемпературной поликонденсации по механизму акцепторно-каталитической полиэтерификации синтезированы сополиарилаты на основе 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропана, 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида, эквимольной смеси данных бисфенолов и хлорангидридов различных карбоновых кислот. Изучены строения полученных полиэфиров и исследовано влияние модифицирующего агента на некоторые термические свойства полиэфиров.

Ключевые слова: акцепторно-каталитическая полиэтерификация, 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропан, 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталид, 3,5-дибром-4-гидроксibenзойная кислота.

EFFECT OF HALOGEN-CONTAINING MODIFIER ON THERMAL PROPERTIES OF AROMATIC POLYESTERS

Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Alakaeva D.A., Beslaneeva Z.L., Zhekamukhov A.B.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. Copolyarylates based on 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl)propane, 3,3-bis(4'-hydroxyphenyl)phthalide, an equimolar mixture of these bisphenols and acid chlorides of various carboxylic acids were synthesized by the method of low-temperature polycondensation using the mechanism of acceptor-catalytic polyesterification. The structures of the obtained polyesters were studied and the effect of the modifying agent on some thermal properties of the polyesters was investigated.

Keywords: acceptor-catalytic polyesterification, 2,2-bis(4'-hydroxyphenyl)propane, 3,3-bis(4'-hydroxyphenyl)phthalide, 3,5-dibromo-4-hydroxybenzoic acid.

Создание тепло- и термостойких материалов является одной из ключевых задач полимерной химии. Ароматические полиарилаты относятся к термопластичным полимерам. Универсальность применения, прочность, возможность повторного использования и вторичной переработки делают термопластичные полимеры прогрессивными материалами [1–5]. Перспективность таких материалов объясняется также легкостью их переработки. Преимуществом термостойких полимеров является то, что их можно перерабатывать и они способны заменять металлы в различных сферах применения. Кроме того, многие термостойкие термопластичные полимеры обладают хорошей износостойкостью, что повышает их долговечность, по сравнению с другими материалами. В результате снижается спрос на материалы, что приводит к снижению образования отходов и потребления энергии.

Растущее использование термостойких полимеров в различных отраслях промышленности, таких как автомобилестроение, аэрокосмическая промышленность, электроника и производство, является одним из ключевых факторов глобального роста. При этом среднегодовой рост составит 6 % в течение прогнозируемого периода, т. е. 2023–2035 гг. К 2035 году доля рынка термостойких полимеров в автомобильном сегменте по прогнозам составит около 30 %. Поскольку эти отрасли продолжают развиваться и расширять свою деятельность, растет спрос на материалы, способные выдерживать высокие температуры.

Среди тепло- и термостойких полимеров особое место занимают полиарилаты, которые представляют собой продукты поликонденсации ароматических дикарбоновых кислот и ароматических двухатомных фенолов. Обладают хорошими диэлектрическими свойствами, которые мало изменяются в широком диапазоне температур, и достаточно высокими физико-механическими характеристиками, стабильными в условиях длительного старения [6–12].

Марочный ассортимент полиарилатов содержит две группы материалов, отличающихся химическим составом: на основе 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропана (бисфенола А) и 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталида (фенолфталеина). У них различный интервал рабочих температур – для первых он ограничен 175–180 °С, для вторых – 220–250 °С [3, 4].

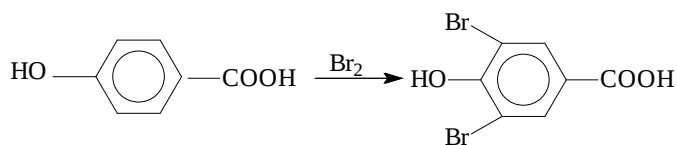
Для разработки точного технологического процесса, адаптации производственных решений и достижения оптимальных показателей необходимо определить рабочий диапазон эксплуатации изделий из данных материалов. Для термопластичных полимеров одним из важных эксплуатационных характеристик является температура стеклования, так как она соответствует верхней температурной границе теплостойкости пластмасс.

Широкие возможности направленного регулирования свойств полиарилатов открывает синтез смешанных полимеров на основе нескольких хлорангидридов дикарбоновых кислот или различных бисфенолов, а также синтез сополимеров с полиарилатными фрагментами в цепи [10–16].

Для повышения термических показателей полимеров активно используется 4-оксибензойная кислота. Гомополимер 4-оксибензойной кислоты демонстрирует наивысшую термостойкость среди всех полиэфиров, и представляет интерес для промышленного применения. Ожидается, что при увеличении молекулярной массы введение в макромолекулярную цепь полиарилатов более жесткого фрагмента улучшит их свойства.

В данной работе представлены результаты химической модификации ароматического полиарила на основе 4,4'-диоксидифенилпропана или 3,3-бис-(4-гидроксифенил)фталида с использованием хлорангидрида 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты.

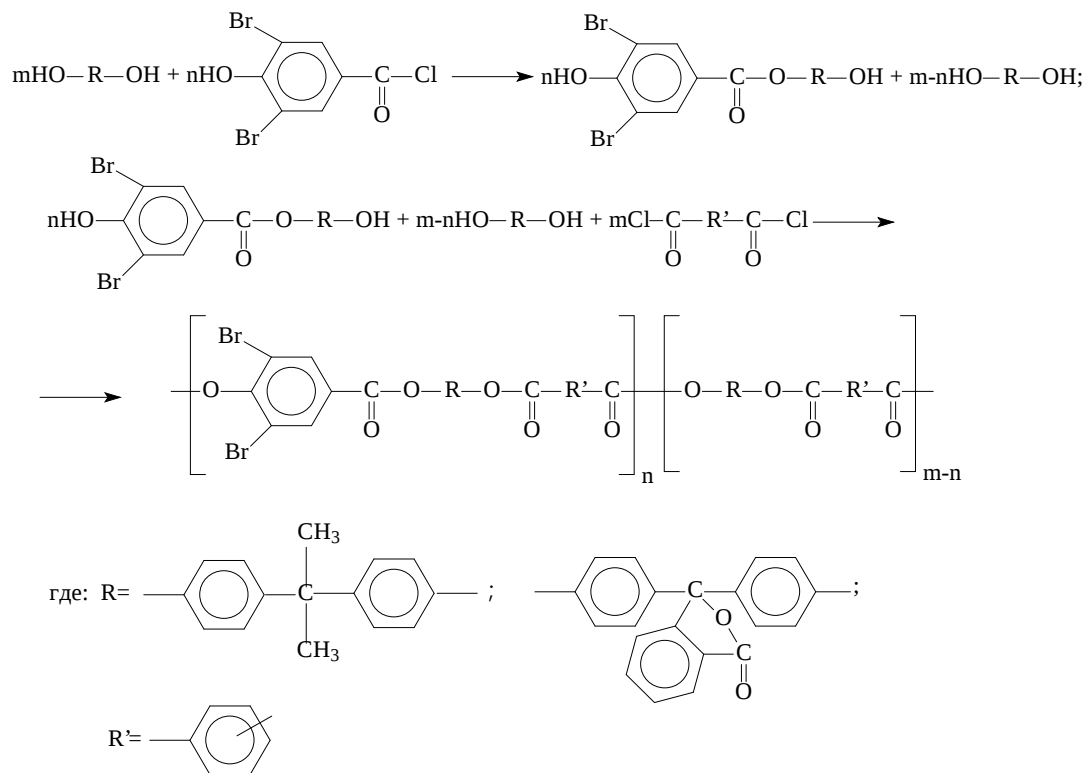
Бромирование 4-гидроксibenзойной кислоты проводилось молекулярным бромом, который вводится в реакционную среду в жидком виде. Бромирование проводили в присутствии ледяной уксусной кислоты при температуре 75 °С. После полного введения брома реакционную массу нагревают до 110–120 °С и реакцию проводят в течение 1 ч. По мере увеличения содержания брома в реакционной среде бромированный продукт начинает выпадать в осадок. Осадок отфильтровывают водой и сушат при температуре 110 °С. Выход 3,5дибром-4-гидроксibenзойной кислоты составляет 80–85 %. Температура плавления 267–268 °С.



Характеристики полученного продукта согласуются с имеющимися в литературе [17].

Синтез модифицированных полиэфиров проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде 1,2-дихлорэтана в течение 2 ч с триэтиламино в качестве катализатора реакции и акцептора HCl. Учитывая строение и реакционную способность хлорангидрида 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты, целесообразно проводить поликонденсацию в две стадии для более полного использования модифицирующей добавки. Такие условия способствуют образованию статистического линейного полимера с регулярной структурой. Данные вискозиметрии и ИК-спектроскопии подтвердили, что только при двухстадийном ведении процесса поликонденсации хлорангидрид 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты полностью реагирует.

Процесс получения сополиэфира можно представить следующим образом:



Строение модифицированных сополиариалатов подтверждается результатами элементного анализа и данными ИК-спектроскопии. Наличие полос поглощения, соответствующих сложноэфирным связям в области $1735\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, ароматическому ядру $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, связям $\text{C}-\text{Br}$ в области $680\text{--}690\text{ см}^{-1}$ и отсутствие полос поглощения гидроксильных групп в области $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о прошедшей совместной поликонденсации хлорангидрида 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты, диоксисоединений и смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот (50:50 % масс.). Унимодальность дифференциальных кривых турбидиметрического титрования подтверждает образование статистических сополимеров, а не механической смеси гомополимеров.

Исследования показали, что сополиарилаты с низким содержанием (до 10 мол. %) модифицирующей добавки обладают низкой полидисперсностью. Это наблюдается для всех синтезированных сополиариалатов. При увеличении количества звеньев 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты в макромолекуле полидисперсность возрастает, что, вероятно, связано с меньшей реакционной способностью гидроксильной группы, находящейся в о-положении к бромам, создающим стерический эффект. Все полученные модифицированные сополиэфиры с содержанием до 20 мол. % остатков 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты растворимы в различных органических растворителях, таких как хлороформ, дихлорэтан, тетрачлорэтан, ДМАА и ДМФА.

Полимеры на основе 4-гидроксibenзойной кислоты характеризуются высокой кристалличностью, что предполагает, что синтезированные сополиэфиры с добавлением 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты будут проявлять тенденцию к кристаллизации. Рентгеноструктурный анализ пленочных образцов сополиэфиров, содержащих различные концентрации модифицирующей добавки (от 1 до 10 мол. %), показал, что с увеличением содержания 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты наблюдается сужение дифракционных кривых. Дифрактограммы смещаются в сторону больших углов рассеяния 2θ , что указывает на сокращение межмолекулярных расстояний и возможность взаимодействия между макромолекулами.

Электронно-микроскопические снимки продемонстрировали образование фибриллярной структуры с кристаллическими включениями между фибриллами. Размеры надмолекулярных образований варьируются от 200 до 300 Å. Сравнение результатов электронно-микроскопического анализа образцов сополиэфиров с содержанием 10 и 50 % молекулярных остатков 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты показало, что увеличение концентрации модификатора приводит к росту включений, вероятно, частиц бромированного мономера, а также к увеличению размеров макромолекулярных образований и расстояний между ними.

Можно предположить, что полярные атомы брома способствуют упорядочению надмолекулярной структуры за счет усиления межмолекулярного взаимодействия. Однако с повышением их концентрации в полимере структура становится более рыхлой. Пространственное отделение цепей ведет к ослаблению межцепных взаимодействий, что может негативно сказаться на свойствах полимера, так как они определяются энергией межмолекулярного взаимодействия.

Сравнительный анализ влияния модифицирующей добавки на температуру стеклования (T_g) и температуру текучести (T_f) сополимеров показал, что с увеличением содержания фрагмента 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты (до 10 мол. %) термомеханические характеристики возрастают. Однако при дальнейшем увеличении содержания наблюдается снижение этих показателей, что, вероятно, связано с уменьшением молекулярной массы сополиэфиров при содержании модификатора более 10 мол. % (рис. 1).

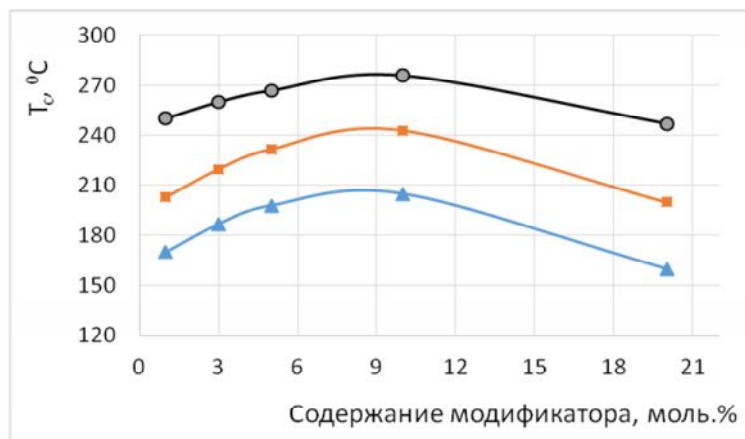


Рис. 1. Зависимость T_g сополиэфиров на основе 4,4'-диоксифенилпропана (▲), фенолфталеина (●) и их эквимольной смеси бисфенолов (■) от содержания модификатора

Повышение теплостойкости для модифицированных полиэфиров, содержащих малые проценты модификатора, вероятно, связано с тем, что полярные атомы брома способствуют межмолекулярному взаимодействию, что снижает сегментальную подвижность макроцепи. В полиэфирах, содержащих более 10 мол. % модифицирующей добавки вклад молекулярной массы преобладает над межмолекулярным взаимодействием и потому T_g и T_f ухудшаются. Сравнение температуры стеклования синтезированных сополиэфиров показывает, что наиболее высокие показатели T_g (274–276 °C) и T_f (340–345 °C) характерны сополиэфиру на основе фенолфталеина с 10 мол. % модификатора. Для сополиэфира на основе 4,4'-диоксифенилпропана с тем же количеством модификатора T_g и T_f соответственно равны 205–207 °C и 270–273 °C.

Данные термогравиметрического анализа показали, что наличие остатков 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты в макроцепи способствует повышению термоокислительной стойкости сополиэфиров. Как и в случае теплостойкости, для всех трех рядов сополиэфиров характерна тенденция повышения термостойкости с введением до 10 мол. % звеньев 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты. Дальнейшее повышение содержания модификатора заметно понижает молекулярную массу сополиэфиров, и как следствие также резко падает термостойкость. У сополиэфиров с 10 мол. % модификатора температуры 2 %-ной потери массы находятся на уровне 420 °C и выше, а повышение термостойкости наиболее ярко проявляется у сополимеров на основе 4,4'-диоксифенилпропана. При этом содержание остатков 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты в макромолекуле сополимера не должно превышать 5–10 мол. %, что, по-видимому, связано с образованием высокоупорядоченной структуры, вероятной лишь при малых содержаниях модифицирующего мономера.

Таким образом, методом акцепторно-каталитической полиэтерификации на основе 2,2-бис(4'-гидроксифенил)пропана и /или 3,3-бис(4'-гидроксифенил)фталата, а также эквимольной смеси данных бисфенолов, используя в качестве модифицирующего агента 3,5-дибром-4-гидроксibenзойную кислоту синтезированы сополиэфиры, обладающие повышенными теплофизическими характеристиками. Данные сополимеры могут найти широкое применение в качестве термостойких, теплостойких полимерных материалов.

Библиография

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 7–17.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 610 с.
3. Виноградова С.В., Васнев В.А., Валецкий П.М. Полиарилаты. Получение и свойства // *Успехи химии*. 1994. Т. 63, № 10. С. 885–904.
4. Виноградова С.В., Васнев В.А., Выгодский Я.С. Кардовые полигетероарилены. Синтез, свойства и своеобразие // *Успехи химии*. 1996. Т. 65, № 3. С. 266–295.
5. Виноградова С.В., Васнев В.А. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров // *Успехи химии*. 2004. Т. 73, № 5. С. 526–541.
6. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакции получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дис.... док. хим. наук. Нальчик, 2004. 343 с.
7. Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А. и др. Синтез и свойства хлорсодержащего ароматического полиэфирарилата // XII Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", г. Иваново, 18–22 сентября 2023 года. Иваново: АО Ивановский издательский дом, 2023. С. 172–173.
8. Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажева Р.Ч. и др. Синтез новых ароматических полиэфирарилатов с дихлорэтиленовыми группами // *Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX международной научно-практической конференции*, г. Нальчик, 03–08 июля 2023 года. Нальчик: Принт Центр, 2023. С. 314.
9. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А., Барокова Е.Б. Химическая модификация поликарбоната (обзор) // *Пластические массы*. 2006. № 9. С. 25–30.
10. Вологиров А.К., Бештоев Б.З., Ошроева Р.З. Полиарилаты с повышенной химической устойчивостью // *Успехи современного естествознания*. 2005. № 7. С. 50.
11. Вологиров А.К., Микитаев А.К. Синтез и исследование свойств ненасыщенных полиарилатов // *Современные наукоемкие технологии*. 2004. № 1. С. 87–88.
12. Kharaev A.M., Bazheva R.C., Khochuev I.Y., Kharaeva R.A., Sultigova Z.K., Inarkieva Z.I., Martazanova R.M. Copolyesters based on 3,5-dibrom-4-hydroxybenzoic acid chloranhydride // *Journal of Physics: Conference Series: Advances in Composites Science and Technologies 2020, ACST 2020*. 2021. P. 012032.
13. Ozden S., Charayev A. M., Bazheva R. C. Synthesis and modification of aromatic polyesters with chloroacetyl 3,5-dibromo-p-hydroxybenzoic acid // *Journal of Applied Polymer Science*. 2009. V. 111, N 4. P. 1755–1762.
14. Yogeshwar K. Chamkure, Rakesh K. Sharma, New organosoluble polyarylates containing pendent fluorene units: synthesis, characterization and thermal behaviour // *J. Polym. Res*. 2019. V. 26, N 1. P. 17.
15. Shingte R.D., Chatterjee D., Tawade B.V., Shrimant B., Wadgaonkar P.P. Aromatic polyesters containing cardo perhydrocumyl cyclohexylidene groups: Synthesis, characterization and gas permeation study // *Journal of Macromolecular Science. Part A*. 2019. V. 56, N 2. P. 136.
16. Honkhambe P.N., Biyani M.V., Bhairamadgi N.S., Wadgaonkar P.P., Salunkhe M.M. Synthesis and characterization of new aromatic polyesters containing pendent naphthyl units // *Journal of Applied Polymer Science*. 2010. V. 117, N 5. P. 2545.
17. А.с. № 810666 (СССР). Способ получения 3,5-дибром-4-гидроксibenзойной кислоты / Б.Г. Ясницкий, И.Е. Коробейникова, Т.А. Богун. Опубл. 09.04.1981 г. Бюл. № 9.

ФИТОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОДОВ И ЛИСТЬЕВ МАГОНИИ ПАДУБОЛИСТНОЙ

¹Цаххаева З.С.*, ¹Шампарова А.А., ¹Квашин В.А., ²Тогузова А.А., ¹Миссирова Ф.А.

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

²Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова

*hanuma.mag@yandex.ru

Аннотация. В статье представлены результаты исследования фитохимического состава листьев и плодов магонии падуболистной, произрастающей в Кабардино-Балкарии. С применением стандартных методов установлено высокое содержание аскорбиновой кислоты, каротиноидов и флавоноидов в плодах магонии, которые могут быть рекомендованы как дополнительный сырьевой источник витаминов и биофлавоноидов.

Ключевые слова: магония, аскорбиновая кислота, каротиноиды, флавоноиды.

PHYTOCHEMICAL STUDY OF THE FRUITS AND LEAVES OF MAHONIA AQUIFOLIUM

¹Tsakhkhaeva Z.S., ¹Shamparova A.A., ¹Kvashin V.A., ²Toguzova A.A., ¹Missirova F.A.

¹Kabardino-Balkarian State University

²North Ossetian State University named after

Abstract. The paper presents the results of a study of the phytochemical composition of the leaves and fruits of Mahonia Aquifolium growing in Kabardino-Balkaria. Using standard methods, a high content of ascorbic acid, carotenoids and flavonoids in Mahonia fruits has been established. Mahonia Aquifolium can be recommended as an additional raw source of vitamins and bioflavonoids.

Keywords: mahonia, ascorbic acid, carotenoids, flavonoids.

Введение

Данное исследование выполнено в рамках научного направления кафедры фармации КБГУ по изучению фитохимических особенностей растений, произрастающих на территории Кабардино-Балкарии, пригодных для использования в качестве лекарственного растительного сырья.

Целью исследования было определение фитохимического состава плодов и листьев магонии падуболистной. Магония падуболистная (*Mahonia aquifolium* Pursh.) – вечнозеленый кустарник, относящийся к роду Магония (*Mahonia*) семейства Барбарисовые (*Berberidaceae*). Впервые растение обнаружено на северо-западном побережье Тихого океана и в штате Британская Колумбия. На протяжении многих столетий коренные жители Северной Америки использовали её для лечения псориаза, экземы, а также потери аппетита и слабости. В настоящее время лекарственные растительные препараты на основе магонии падуболистной применяются для лечения гастрита и общей слабости пищеварительной системы, стимуляции работы почек и желчного пузыря, а также уменьшения катаральных явлений. Корень и корневая кора обладают вяжущим, тонизирующим кровь, желчегонным, мочегонным действием. Плоды обладают мягким слабительным действием. Известно, что корневища магонии содержат берберин, обладающий выраженным антибактериальным действием [1].

Экспериментальная часть

Для анализа брали плоды и листья магонии падуболистной, собранные в июле 2024 г. на территории Атажукинского сада в г. Нальчик.

Методы исследования. Фитохимический анализ плодов и листьев магонии включал исследования на содержание аскорбиновой кислоты, флавоноидов и каротиноидов. Исследования проводили с применением общих специфических реакций [2].

Определение аскорбиновой кислоты проводили в водном настое. Флавоноиды определяли в спиртовом извлечении. Содержание каротиноидов определяли в высушенных плодах магонии в извлечении, полученном методом экстракции хлороформом.

Количественные определения проводили по стандартным методикам [3].

Результаты и обсуждение

Для идентификации флавоноидов готовили спиртовые извлечения плодов и листьев магонии (1:10). Присутствие флавоноидов в плодах подтверждено реакцией с основным ацетатом свинца и цианидиновой пробой. В листьях магонии флавоноиды не обнаружены.

Определение суммы флавоноидов в плодах в пересчете на рутин проводили спектрофотометрическим методом [4]. Измельченные плоды магонии экстрагировали 80 мл 70 %-ного этилового спирта в колбе с обратным холодильником в течение 45 мин. Оптическую плотность полученного спиртового извлечения измеряли на спектрофотометре Эквю В-1100 при длине волны 415 нм относительно раствора стандартного образца рутина. Сумма флавоноидов в пересчете на рутин в плодах магонии падуболистной составляет 210 мг %.

Исследование хлороформного извлечения из плодов и листьев магонии качественными реакциями показало наличие каротиноидов в плодах и отсутствие в листьях.

Количественное определение суммы каротиноидов в пересчете на β -каротин в плодах магонии проводили спектрофотометрическим методом [3]. Высушенные и измельченные плоды магонии падуболистной экстрагировали н-гексаном, перемешивая при комнатной температуре в течение 20 мин. Оптическую плотность полученного извлечения определяли на спектрофотометре Эквю В-1100 при длине волны 450 нм. Установлено, что сумма каротиноидов в пересчете на β -каротин в сухих плодах магонии падуболистной составляет 65 мг %.

Исследование водных настоев плодов и листьев магонии качественными реакциями показало наличие аскорбиновой кислоты в плодах магонии. В листьях аскорбиновая кислота отсутствует. Количественное определение аскорбиновой кислоты в плодах магонии падуболистной проводили титриметрическим методом, по количеству 2,6-дихлорфенолиндофенола пошедшего на окисление аскорбиновой кислоты. Точную навеску свежих предварительно измельченных плодов магонии настаивали в течение 10 мин с 300 мл воды очищенной. Полученный настой фильтровали. К 1 мл фильтрата добавляли 1 мл 2 % раствора хлористоводородной кислоты, 13 мл воды очищенной и титровали 0,001 н. раствором 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия до появления розовой окраски. Установлено, что содержание аскорбиновой кислоты в плодах магонии составляет 82 мг %.

Выводы

Исследован фитохимический состав плодов и листьев магонии падуболистной, произрастающей на территории Атажукинского сада в г. Нальчик (табл. 1). Установлено, что плоды магонии падуболистной по содержанию флавоноидов, каротиноидов и аскорбиновой кислоты сопоставимы с облепихой крушиновидной, являющейся известным источником этих биологически активных веществ [5]. По содержанию флавоноидов плоды магонии почти в два раза превосходят плоды облепихи.

Таблица 1

Химический состав плодов магонии и облепихи.

Группа веществ	Содержание в плодах магонии, мг%.	Содержание в плодах облепихи, мг%.
Флавоноиды	210	110
Каротиноиды	65	120
Аскорбиновая кислота	82	140

Известно, что организм человека нуждается в поливитаминных натуральных продуктах. По данным современной нутрициологии, значительное место среди них принадлежит плодово-ягодным культурам. Плоды магонии падуболистной могут служить дополнительным сырьевым источником витаминов и биофлавоноидов. Полученные результаты позволяют рекомендовать магонию падуболистную как ценный вид лекарственного растительного сырья, перспективный для дальнейшего, более глубокого изучения.

Библиография

1. Андреева И.А. Содержание флавоноидов в плодах некоторых древесных интродуцентов, выращиваемых в условиях ботанического сада Самарского госуниверситета / Самарский научный вестник. 2022. Т. 11, № 2. С. 16–22.
2. Гринкевич Н.И., Сафронович А.Н. Химический анализ лекарственных растений. М.: Высшая школа, 1983. 176 с.
3. Государственная фармакопея Российской Федерации XV издания. URL: <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/> (дата обращения: 01.11.2024).
4. Цаххаева З.С., Тогузова А.А., Таболова Е.А. Фитохимическое изучение семян пажитника голубого // Медико-фармацевтический журнал Пульс. 2020. Т. 22, № 4. С. 141–145.
5. Квашин В.А., Цаххаева З.С., Шамарина М.А., Агтаева Л.М. Исследование химического состава плодов *Hippophae Rhamnoides* L., произрастающей в пойме реки Малка // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2021. Т. 11, № 3. С. 26–28.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ БЛОКСОПОЛИЭФИРОВ ДИХЛОРАНГИДРИДОМ ЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Шаов А.Х.*, Борукаев Т.А., Бесланеева А.Н., Нжеква К., Дауров А.А.

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

*ah_shaov@mail.ru

Аннотация. Для получения высокомолекулярных соединений, содержащих в основной цепи фосфорорганические фрагменты, используют различные мономеры, в частности, дихлорангидриды органических кислот фосфора.

Известно, что фосфорорганические полимеры из дихлорангидридов кислот фосфора с высокими молекулярными массами не удается получать по причине делокализации электронной плотности на атоме фосфора после вступления одного атома хлора в реакцию, и в результате происходит пассивация второго атома хлора.

Ключевые слова: блоксополиэфиры, химическая модификация, дихлорангидрид циклогексилфосфоновой кислоты.

STUDY OF THE POSSIBILITY OF CHEMICAL MODIFICATION OF AROMATIC BLOCK POLYESTERS WITH CYCLOHEXYLPHOSPHONIC ACID DICHLOROANHYDRIDE

Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Beslaneeva A.N., Nzhekva K., Daurov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

Abstract. Various monomers, in particular dichlorides of organic phosphorus acids, are used to obtain high-molecular compounds containing organophosphorus fragments in the main chain. It is known that organophosphorus polymers from phosphorus acid dichlorides with high molecular weights cannot be obtained due to the delocalization of the electron density on the phosphorus atom after one chlorine atom has entered the reaction, resulting in the passivation of the second chlorine atom.

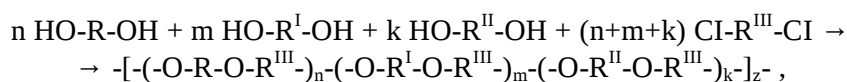
Keywords: block copolyesters, chemical modification, cyclohexylphosphonic acid dichloride.

Введение

С целью выяснения возможности получения фосфорсодержащих ароматических блоксополиэфиров с использованием дихлорангидрида циклогексилфосфоновой кислоты была проведена сополиконденсация (химическая модификация) во время синтеза ароматических блоксополиэфиров (АБСПЭФ) на основе дифенилпропана (АБСПЭФ-Д) и фенолфталеина (АБСПЭФ-Ф) [1].

Исходный дихлорангидрид циклогексилфосфоновой кислоты (ДХА ЦГФК), использованный для химической модификации блоксополиэфиров, получали по известной методике [2].

Схему синтеза фосфорсодержащих блок-сополимеров (ФОП) в общем виде можно представить следующим образом:



где R – остаток олигосульфона; $R^I - (C_6H_4)_2C=CCl_2$; R^{II} – остаток диана или фенолфталеина; R^{III} – смесь остатков ДХА изо- и терефталевой, а также циклогексилфосфоновой кислот.

Экспериментальная часть

Реакцию проводили в две стадии: на первой высокотемпературным способом получали олигосульфон со степенью конденсации 10; на второй методом низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации в среде дихлорэтана получены химически модифицированные блоксополимеры.

Зависимости выхода фосфорилированного блоксополиэфира на основе дифенилолпропана и фенолфталеина приведены на рис. 1 и 2.

Результаты и обсуждение

В ИК-спектрах фосфорсодержащих блоксополиэфиров при низких содержаниях фосфорорганического фрагмента не обнаруживаются полосы поглощения фосфорорганических группировок, а с увеличением концентрации ДХА ЦГФК в спектрах полимеров появляются характерные для P-C, P=O и P-O-C – групп полосы поглощения.

Установлено, что с повышением содержания фосфорорганического фрагмента выход, приведенная вязкость и температура размягчения фосфорсодержащих полимеров закономерно снижаются (рис. 4–6).

Получение фосфорсодержащих блок-сополиэфиров подтверждается результатами турбидиметрического титрования: наличие одного максимума на дифференциальных кривых молекулярно-массового распределения свидетельствует об образовании статистически смешанных блок-сополимеров, а не смеси гомополимеров (рис. 3).

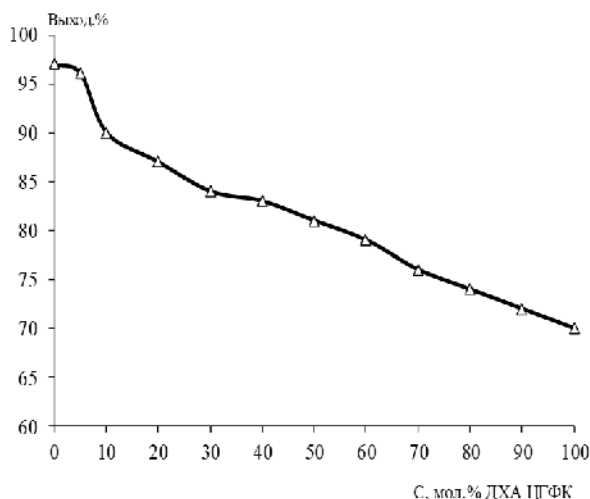


Рис. 1. Зависимость выхода фосфорсодержащего блоксополисульфонарилата на основе диана от мольной концентрации ДХА ЦГФК

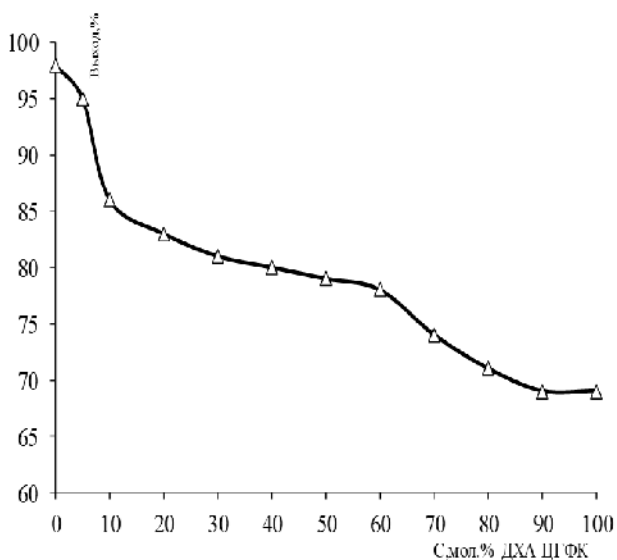


Рис. 2. Зависимость выхода фосфорсодержащего блоксополисульфонарилата на основе фенолфталеина от мольной концентрации ДХА ЦГФК

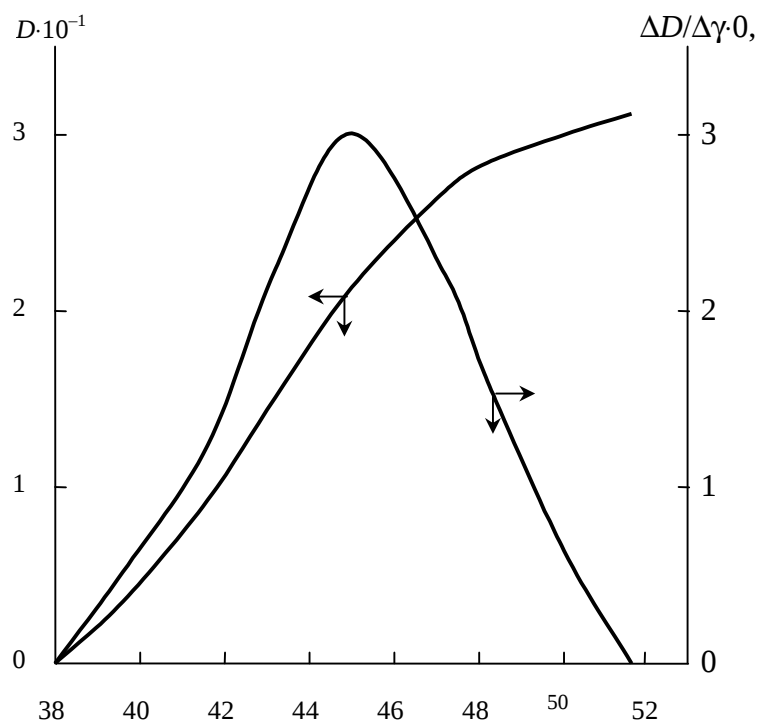


Рис. 3. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (3, 4) кривые ММР блоксополиэфиров:
1, 3–АБСПЭФ-Ф; 2, 4–АБСПЭФ-Ф+3,0 % ДХА ЦГФК

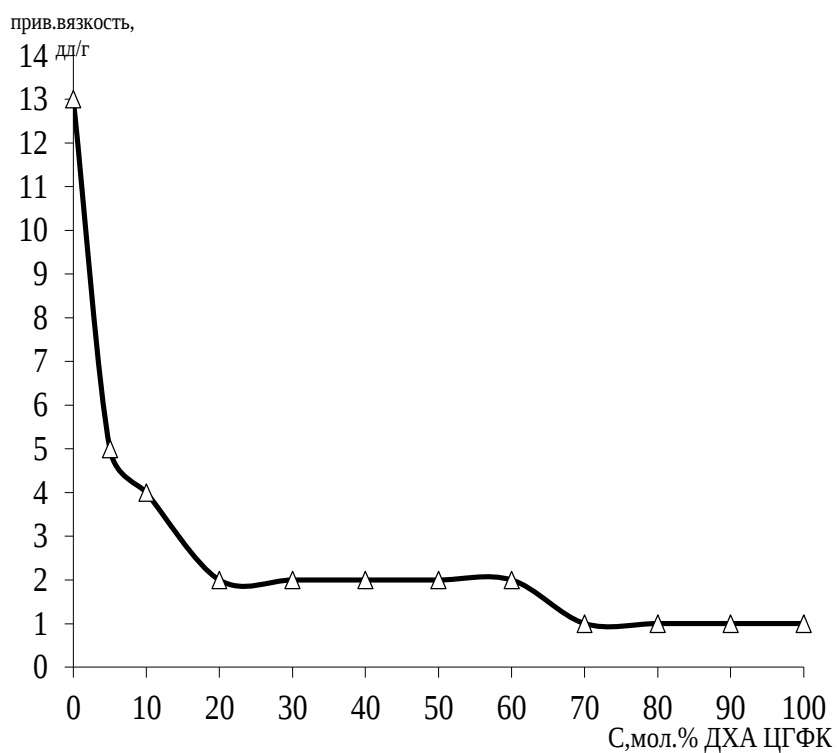


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости фосфорсодержащего блоксополисульфонарилата на основе диана от мольной концентрации ДХА ЦГФК

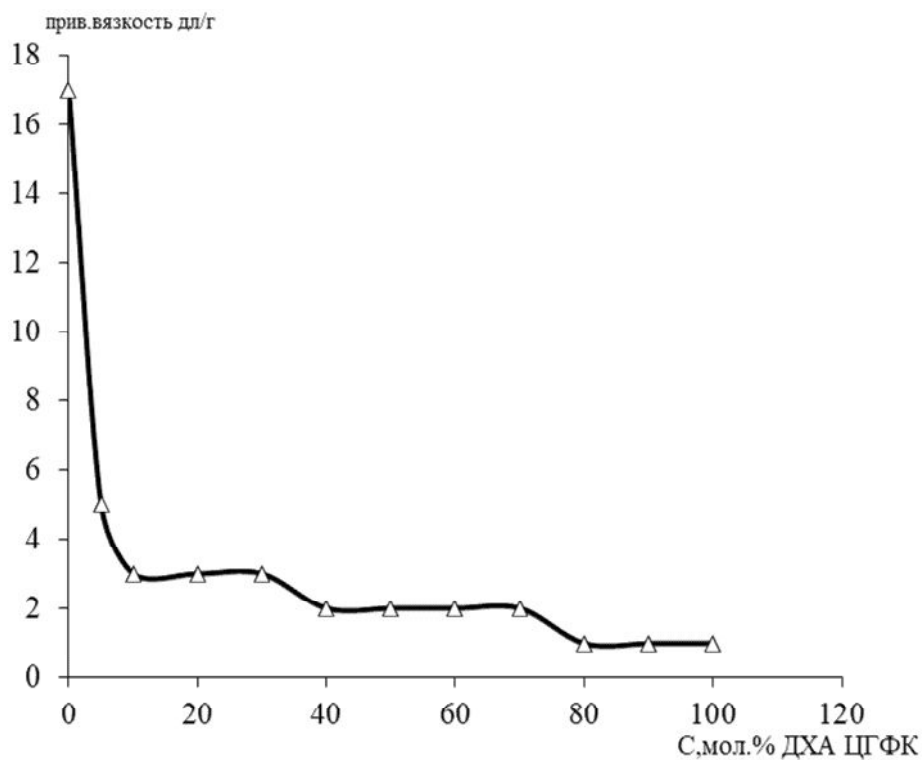


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости фосфорсодержащего блоксополисульфонариата на основе фенолфталеина от мольной концентрации ДХА ЦГФК

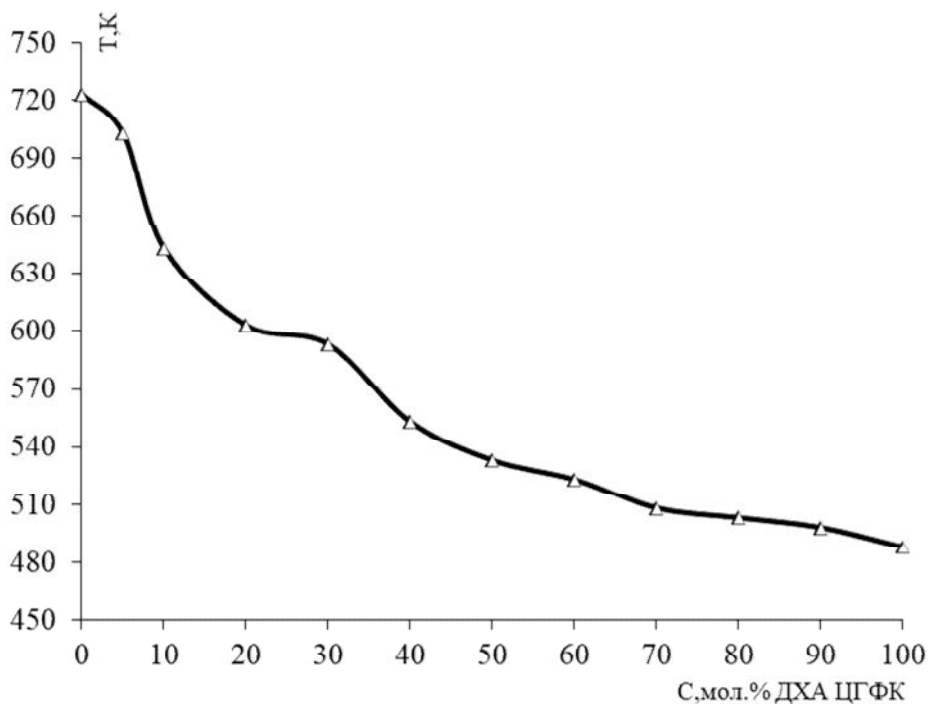


Рис. 6. Зависимость температуры начала размягчения фосфорсодержащего блоксополисульфонариата на основе диана от мольной концентрации ДХА ЦГФК

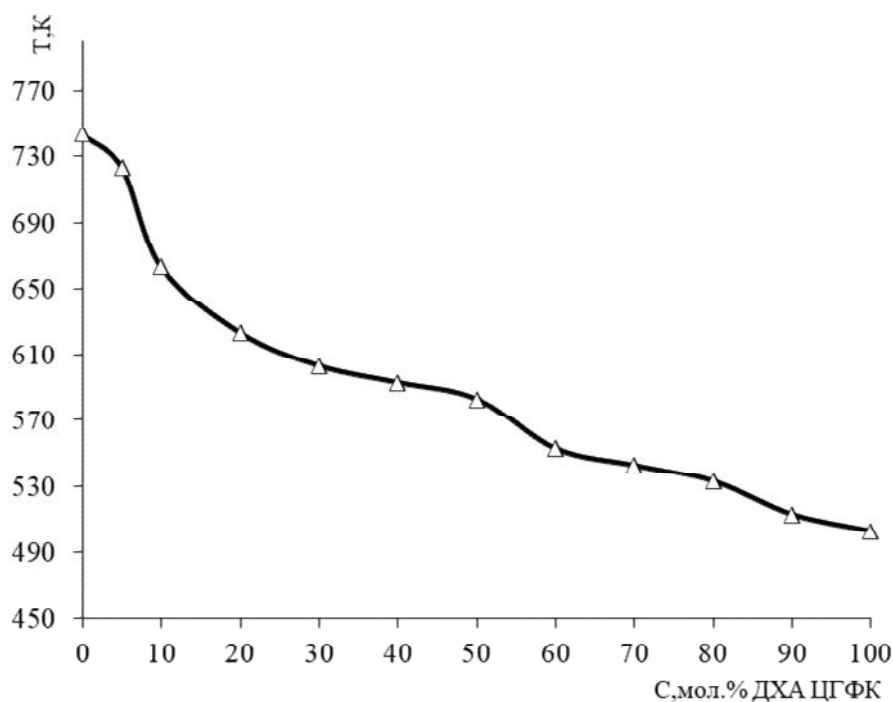


Рис. 7. Зависимость температуры начала размягчения фосфорсодержащего блоксополисульфонарилата на основе фенолфталеина от мольной концентрации ДХА ЦГФК

Выводы

Установлено, что при химической модификации блоксополисульфонарилата введением дихлорангидрида циклогексилфосфоновой кислоты во время синтеза полимера происходит уменьшение выхода целевого продукта, а также снижение приведенной вязкости полимера по мере повышения концентрации фосфорорганического соединения. Данный факт связан со снижением активности одного из атомов хлора после вступления в реакцию первого атома галогена, в результате чего нарушается эквиволярное соотношение исходных мономеров, т. е. происходит обрыв цепи во время поликонденсации.

Библиография

1. Гефтер Е.Л. Фосфорорганические мономеры и полимеры. М.: Академия наук СССР, 1960. 287 с.
2. Соборовский Л.З., Зиновьев Ю.М. Дихлорангидрид циклогексилфосфоновой кислоты (циклогексилдихлорфосфиноксид) // Методы получения химических реактивов и препаратов. 1965. № 12. С. 66–67.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

2.1. Объем статьи – в пределах 10 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

Краткие сообщения – в пределах 4 машинописных страниц, включающих не более 2 рисунков и 2 таблиц.

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилию, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- литературу (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);
- подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение *.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подрисуночных подписей обязательны.

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

Самарский А.А., Гулин А.В. Устойчивость разностных схем. М.: Наука, 1973. 210 с.

Интегральные схемы: Принципы конструирования и производства / под ред. А.А. Колосова. М.: Сов. радио, 1989. 280 с.

статья из книги, сборника, журнала

Петренко В.И., Доготь А.Я. Пневмогидравлический кавитационный процесс // Геодинамические основы прогнозирования нефтегазоносности недр: тезисы докладов 1-й Всесоюзной конференции. М., 1988. Ч. 3. С. 616–617.

Хлынов В.А. Общегосударственное планирование рыночной экономики: Опыт Японии // Экономист. 1994. № 4. С. 89–94.

Базаров А.Ж. О некоторых нелокальных краевых задачах для модельных уравнений второго порядка // Известия вузов. Математика. 1990. Т. 2, № 3. С. 11–15.

диссертации и авторефераты диссертаций

Ерков С.А. Формирование художественного восприятия произведений изобразительного искусства на уроках изобразительного искусства в 5, 6 классах средней общеобразовательной школы: дисс... канд. пед. наук. М., 2006. 184 с.

Вахромов Е.Е. Психологические особенности самоактуализации подростков с отклоняющимся поведением: автореф. дисс... канд. психол. наук. М., 2003. 30 с.

При несоблюдении указанных правил редакция оставляет за собой право не публиковать статью.

3. Порядок рецензирования

3.1. Рукопись направляется на рецензирование ведущим специалистам в данной области (внешнее и внутреннее рецензирование).

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

3.2. По результатам рецензирования редколлегия принимает решение о целесообразности опубликования материала, о чем дополнительно сообщается автору.

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

Адрес ИПЦ КБГУ: 360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

E-mail: rio@kbsu.ru, izvestia_kbsu@mail.ru. E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакционной коллегии – **Долбин Игорь Викторович.**

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

Назначение платежа: редакционно-издательские услуги («Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1. В стоимость входят расходы по доставке журнала по территории России. Автор (или авторы) статьи получает 2 экземпляра журнала бесплатно.

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 400 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М. Бербекова» (КБГУ)

Почтовый и юридический адрес:

360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: yka@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

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

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 000000000000000000130

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

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

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

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XIV, № 4, 2024

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

В печать 20.12.2024. Формат 60×84 ¹/₈.
12,55 усл.п.л. 12,5 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 27.03.2025.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 968.

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