

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

**ТОМ VII, № 2, 2017**

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

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

***Редакционная коллегия***

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

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г.  
Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 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:** Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173

**Телефоны:** (88662) 722313

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

© Авторы, 2017

© Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2017

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**  
The 1<sup>st</sup> Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**  
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**  
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**  
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**  
Deputy Editor **M. H. SHKHANUKOV-LAFISHEV**  
Executive sekretary **M.Ch. SHOGENOVA**

***Editorial board***

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

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011  
Subscription index in the catalog «Russian Press» 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, 360004, Nalchik, Chernyshevsky st., 173

**Phone number:** (88662)722313

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

© Authors, 2017

© Kabardino-Balkarian State University, 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

### ХИМИЯ

<b>Балаева С.М., Козлов Г.В.</b> Особенности процесса агрегации углеродных нановолокон в полимерных нанокompозитах .....	5
<b>Беев А.А., Беева Д.А., Квашин В.А.</b> Некоторые свойства сополиариленаэфиркетонов на основе 4,4'-диоксидифенила и фенолфталеина .....	11
<b>Беев А.А., Хаширова С.Ю., Беева Д.А., Квашин В.А.</b> Сополиариленаэфиркетоны на основе 4,4'-диоксидифенила и фенолфталеина .....	14
<b>Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Маламатов А.Х., Малкандуев Ю.А.</b> Получение азометинов на основе <i>m</i> -фенилендиаминa и замещенных бензальдегидов, способные к окислительной полимеризации .....	17
<b>Булычева Е.Г., Беломоина Н.М., Бузин М.И., Васильев В.Г., Вассерман Л.А., Hsu S.L-Ч.</b> Полифенилхиноксалины с ионогенными группами: синтез и свойства .....	22
<b>Вологиров А.К., Кумыков Р.М.</b> Синтез и свойства хлорсодержащих полиарилатов ....	28
<b>Жирикова З.М.</b> Влияние углеродных наноструктур на ударную вязкость полимерных нанокompозитов .....	33
<b>Жирикова З.М.</b> Особенности механизма усиления полимерных композитов углеродными нанотрубками .....	37
<b>Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Парчиева М.М., Ялхороева М.А., Бажев А.З., Хараев А.М.</b> Температурные и фазовые переходы в некоторых жирноароматических полимерах .....	41
<b>Кумыков Р.М., Иттиев А.Б.</b> Получение новых полигетероариленов с улучшенной перерабатываемостью в изделия с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения .....	45
<b>Кунижев Б.И., Куготова А.М., Кумышев М.А., Матуева Р.А., Цечоева А.Х., Таова Э.Ю.</b> Механизм кратерообразования и изменение структуры полиметилметакрилата при действии лазерного излучения .....	50
<b>Мусаев Ю.И., Балаева М.О., Мусаева Э.Б.</b> Синтез дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида и полифениленсульфидпиррола на его основе .....	53
<b>Саламов А.Х., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю., Ялхороева М.А., Султыгова З.Х.</b> Полифениленсульфид как суперконструкционный полимер .....	56
<b>Созаева Д.Р.</b> Способы гидролиза-экстрагирования пектиновых веществ .....	59
<b>Шабаев А.С., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Локьяева З.А., Чеченов И.З., Ржевская Е.В., Хаширов А.А.</b> Сравнительные исследования термической деструкции полиэфиркетонов различного строения методом пиролитической газовой хроматографии ...	64
<b>Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Шустов Г.Б., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И.</b> Стабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфонатом кальция .....	70
<b>Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Акталиева А.Г., Хакаяшева Э.В., Машуков Н.И., Мирзев Р.С., Кузамышев В.М., Кяров А.А.</b> Полимеризационные и поликонденсационные блок-сополимеры .....	75
<b>Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» .....</b>	<b>80</b>

## CONTENTS

### CHEMISTRY

<b>Balaeva S.M., Kozlov G.V.</b> The features of carbon nanofibers aggregation process in polymer nanocomposites .....	
<b>Beev A.A., Beeva D.A., Kvashin V.A.</b> Some properties of copolyarylenetherketones based on 4,4'-dioxydiphenyl and phenolphthalein .....	11
<b>Beev A. A., Khashirova S. U., Beeva D.A., Kvashin V.A.</b> Aromatic sopoliarilenefirketones on the base of 4,4'-dioxydiphenyl and phenolphthalein .....	14
<b>Borukayev T.A., Shaov A.Kh., Malamатов A.Kh., Malkanduev Yu.A.</b> Receipt of azomethines based on m-phenylenediamine and substituted benzaldehydes capable of oxidative polymerization .....	17
<b>Bulycheva E.G., Belomoina N.M., Buzin M.I., Vasiliev V.G., Wasserman L.A., Hsu S.L.-Ч.</b> Polyphenylquinoxalines with ionogenic groups: synthesis and properties .....	22
<b>Valogirov A.K., Kumykov R.M.</b> Synthesis and properties of chlorocontaining polyarillates ....	28
<b>Zhirikova Z.M.</b> Effect of carbon nanostructures on the toughness of polymer nanocomposites ..	33
<b>Zhirikova Z.M.</b> Peculiarities of mechanism of strengthening polymer composites by carbon nanotubes .....	37
<b>Inarkieva Z.I., Bazheva R.Ch., Parchieva M.M., Yalhoroeva M.A., Bazhev A.Z., Kharaev A.M.</b> Temperature and phase transitions in some fateral aromatic polymers .....	41
<b>Kumikov R.M., Ittiev A.B.</b> Production of new polygeteroarylene with improved processing into the product using the reaction of nucleophilic polynotro-substitution .....	45
<b>Kunizhev B.I., Kugotova A.M., Kumyshev M.A., Matueva R.A., Tsechoeva A.Kh., Taova E.Yu.</b> The mechanism of crater formation and change of polymethylmethacrylatestructure in case of the action of laserradiation .....	50
<b>Musaev Yu.I., Balaeva M.O., Musaeva E.B.</b> Synthesis of the Diketoxime 4,4'-Diacetyldiphenylsulfide and Polyphenylenesulfidpyrrol on its basis .....	53
<b>Salamov A.Kh., Shachmurzova K.T., Kurdanova J.I., Baikaziev A.E., Khashirova S.Yu., Yalharoeva M.A., Sultygova Z.Kh.</b> The pps as superconstructional polymer .....	56
<b>Sozaeva D.R.</b> The methods of hydrolysis and extraction pectin .....	59
<b>Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Bashorov M.T., Lok'yaeva Z.A., Chechenov I.Z., Rzhetskaya E.V., Khashirov A.A.</b> Comparative study of thermal degradation polyetherketones different structures by the method of pyrolytic gas chromatography .....	64
<b>Shaov A.Kh., Borukaev T.A., Kharaev A.M., Shetov R.A., Mashukov N.I., Shustov G.B., Bazheva R.Ch., Inarkieva Z.I.</b> Stabilization of polyethylene of the high density Cyclohexyl phosphonic of calcium .....	70
<b>Shustov G.B., Shetov R.A., Aktalieva A.G., Khakyasheva E.V., Mashukov N.I., Mirzoev R.S., Kuzamyshev V.M., Kyarov A.A.</b> Polymerization and polycondensation block-copolymers .....	75
<b>The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University» .....</b>	80

---

---

# ХИМИЯ

---

---

УДК 541.64: 546.26

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА АГРЕГАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Балаева С.М., \*Козлов Г.В.

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

\*i\_dolbin@mail.ru

*Специфика структуры углеродных нановолокон (нанотрубок) приводит к наличию двух типов агрегации для этого нанонаполнителя: формированию их жгутов и кольцеобразных структур. Интенсификация первого из указанных процессов агрегации реализуется при содержаниях нановолокон (нанотрубок) выше порога перколяции. Оба типа агрегации оказывают отрицательное воздействие на свойства соответствующих полимерных наноккомпозитов.*

**Ключевые слова:** наноккомпозит, углеродные нановолокна, агрегация, жгуты, кольцеобразные структуры.

## THE FEATURES OF CARBON NANOFIBERS AGGREGATION PROCESS IN POLYMER NANOCOMPOSITES

Balaeva S.M., Kozlov G.V.

*Kabardino-Balkarian State University*

*A carbon nanofibers (nanotubes) structure specific character results in availability of two aggregation types for this nanofiller: their bundles and ring-like structures formation. Intensification of the first from the indicated aggregation processes is realized at nanofibers (nanotubes) contents above percolation threshold. The both aggregation types influenced negatively on corresponding polymer nanocomposites properties.*

**Key words:** nanocomposite, carbon nanofibers, aggregation, bundles, ring-like structures.

### Введение

Углеродные нанотрубки (нановолокна) в настоящее время рассматриваются как наиболее перспективные нанонаполнители для полимерных наноккомпозитов [1–3]. Однако эти наночастицы имеют ярко выраженную специфику, отличающую их от других типов нанонаполнителей – дисперсных наночастиц или органоглины. Эта специфика заключается в их очень высокой степени анизотропии (отношение длины к диаметру для углеродных нанотрубок может достигать 100) и гораздо меньшей поперечной жесткости по сравнению с продольной (отношение соответствующих модулей упругости равно примерно 0,03 [3]). Такая специфика определяет особенности формирования структуры углеродных нанотрубок (нановолокон) в полимерных наноккомпозитах. Кроме общего для всех нанона-

полнителей эффекта (формирования агрегатов исходных наночастиц или жгутов [3]), наблюдается и специфический для нанотрубок эффект – формирование кольцеобразных структур [4, 5]. Поэтому целью настоящей работы является исследование взаимосвязи двух указанных механизмов агрегации и их влияния на механические свойства нанокомпозитов полипропилен/углеродные нановолокна.

### Эксперимент

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» промышленного производства марки 01 030, имеющий средневесовую молекулярную массу  $(2-3) \times 10^5$  и индекс полидисперсности 4,5. В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нановолокна (УНВ), имеющие число слоев 20–30, диаметр 20–30 нм и длину более 2 мкм. Массовое содержание УНВ варьировало в пределах 0,15–3,0 масс. %.

Нанокомпозиты ПП/УНВ получены смешиванием компонентов в расплаве на двухшнековом экструдере Thermo Haake (модель Reomex RTW 25/42, производство 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 (Тайвань) при температуре 483 К и давлении 43 МПа.

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (производство Тайвань) при температуре 293 К и скорости деформации  $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

### Результаты и обсуждение

Авторы [6] предложили использовать для определения модуля упругости  $E_n$  нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки модифицированное правило смесей, которое в первоначальном виде дает верхнее предельное значение модуля упругости композитов [7]:

$$E_n = E_m(1 - \varphi_n) + bE_{\text{УНТ}}\varphi_n, \quad (1)$$

где  $E_m$  и  $E_{\text{УНТ}}$  – модули упругости матричного полимера и углеродных нанотрубок, соответственно,  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя,  $b < 1$  – коэффициент, отражающий степень реализации свойств УНВ в полимерном нанокомпозите. Параметр  $bE_{\text{УНТ}}$  по существу представляет собой эффективный модуль УНВ или, более точно, агрегатов (жгутов) УНВ.

Величину  $\varphi_n$  можно определить согласно известной формуле [8]:

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

где  $W_n$  – массовое содержание нанонаполнителя,  $\rho_n$  – его плотность, определяемая для наночастиц следующим образом [8]:

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

если диаметр углеродных нанотрубок  $D_{\text{УНТ}}$  дается в нм.

Расчет коэффициента  $b$  согласно уравнению (1) показал его снижение в пределах 0,0270-0,0055 для интервала  $W_n=0,15-3,0$  масс. %. Это означает, что эффективный модуль упругости УНТ (или, точнее, их жгутов)  $E_{\text{жс}}=bE_{\text{УНТ}}=5,5-27,0$  ГПа при условии  $E_{\text{УНТ}}=1000$  ГПа [3]. Отметим, что приведенные выше значения  $E_{\text{жс}}$  дают определенные основания для использования правила смесей (1). Как известно [7], это правило корректно в случае равенства деформаций в наполнителе и полимерной матрице. Трудно ожидать подобного равенства для нанокомпозитов полимер/УНВ, для которых модули упругости полимера и УНВ различаются на три порядка. Снижение модуля упругости  $E_{\text{жс}}$  жгутов УНВ по сравнению с отдельной УНВ на два порядка приближает нанокомпозит к корректному применению правила смесей, хотя строгое его использование возможно только для полимер/полимерных композитов (например, полиэтилен низкой плотности/полиэтилен высокой плотности [9]).

Далее можно рассчитать диаметр жгута УНВ  $D_{\text{жс}}$  с помощью следующего уравнения [3]:

$$\frac{1}{E_{жсг}} = \frac{1}{E_{УНТ}} + \frac{10}{3G} \frac{D_{жсг}^2}{L_{жсг}^2}, \quad (4)$$

где  $G$  – модуль сдвига жгута и  $L_{жсг}$  – его длина. Второе слагаемое в правой части уравнения (4) учитывает сдвиг входящих в жгут нановолокон друг относительно друга.

Величина  $G$  была принята равной 1 ГПа [3], а  $L_{жсг}$  – длине нановолокна  $L_{УНВ}=2$  мкм. Расчет согласно уравнению (4) при сделанных выше предположениях показал увеличение  $D_{жсг}$  в пределах 0,210–0,466 мкм в интервале  $\varphi_n=0,0027-0,0545$ . На рис. 1 приведена зависимость диаметра жгутов УНВ  $D_{жсг}$  от параметра  $\varphi_n^{1/2}$  для нанокомпозитов ПП/УНВ. Такая форма зависимости  $D_{жсг}(\varphi_n)$  выбрана с целью ее линейризации. Как можно видеть, указанная зависимость распадается на два линейных участка: при  $\varphi_n < 0,01$  величина  $D_{жсг}$  постоянна и относительно невелика, а при  $\varphi_n > 0,01$  наблюдается сильный рост  $D_{жсг}$  по мере увеличения  $\varphi_n$ . Причины этого перехода будут исследованы ниже, а сейчас рассмотрим эффект изгиба (формирования кольцеобразных структур) УНВ. Как известно [10], радиус указанных структур  $R_n$  можно оценить в рамках теории перколяции:

$$R_n = \left( \frac{\pi L_{УНВ} D_{УНВ}^2}{32 \varphi_n} \right)^{1/3}, \quad (5)$$

где  $L_{УНВ}$  и  $D_{УНВ}$  – длина и диаметр УНВ, соответственно.

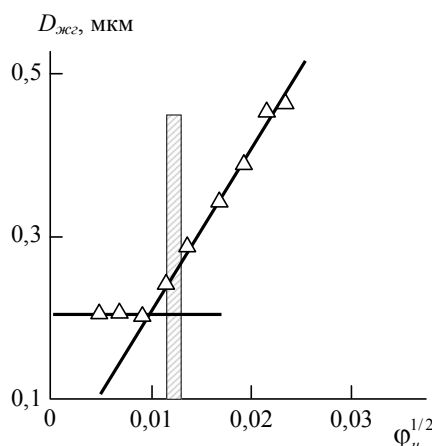


Рис. 1. Зависимость диаметра жгута УНВ  $D_{жсг}$  от параметра  $\varphi_n^{1/2}$  для нанокомпозитов ПП/УНВ.

Примечание: на рис. 1, 3 и 4 заштрихованная область указывает интервал порога перколяции для УНВ

На рис. 2 приведена зависимость  $D_{жсг}(R_n)$  для нанокомпозитов ПП/УНВ, которая качественно подобна корреляции  $D_{жсг}(\varphi_n^{1/2})$ , показанной на рис. 1. Вновь наблюдается условие  $D_{жсг} = \text{const} = 0,210$  мкм для больших  $R_n$ , соответствующих малым  $\varphi_n$ , а затем увеличение  $D_{жсг}$  по мере снижения  $R_n$ . Как известно [6], при определенных значениях  $\varphi_n$  углеродные нанотрубки (нановолокна) могут формировать непрерывный перколяционный каркас, порог перколяции  $\varphi_c$  которого определяется следующим образом [10]:

$$\varphi_c = \frac{\pi}{12} \left( \frac{D_{УНВ}}{2R_n} \right). \quad (6)$$

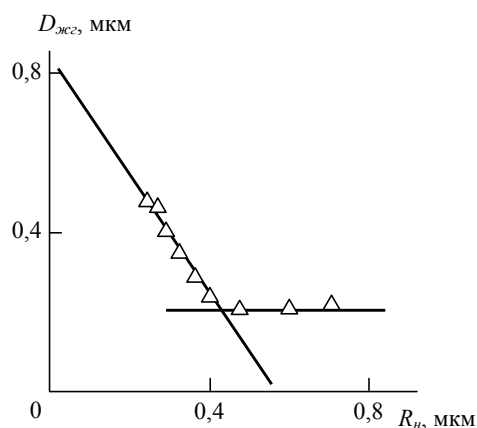


Рис. 2. Зависимость диаметра жгута УНВ  $D_{жсг}$  от радиуса кольцевых структур  $R_n$  для нанокompозитов ПП/УНВ

Поскольку величина  $\varphi_c$  является функцией  $R_n$  и, следовательно,  $\varphi_n$  согласно уравнению (5), то на рис. 3 приведены зависимости  $\varphi_n(W_n)$  и  $\varphi_c(W_n)$  для нанокompозитов ПП/УНВ. Как следует из данных рис. 3, условие  $\varphi_n > \varphi_c$ , соответствующее формированию непрерывного перколяционного каркаса УНВ, достигается при  $W_n = 0,8 - 1,0$  масс. %. На рис. 1 заштрихованной областью показан интервал  $\varphi_n$ , соответствующий указанному выше интервалу  $W_n$ , т.е. условию  $\varphi_n > \varphi_c$ , который достаточно хорошо согласуется со значением  $\varphi_n$ , при котором начинается рост  $D_{жсг}$ . Следовательно, хотя жгуты УНВ формируются и при  $\varphi_n < \varphi_c$  вследствие их высокой удельной поверхности и сильного ван-дер-ваальсова взаимодействия [6], но при условии  $D_{жсг} = const$ , при  $\varphi_n > \varphi_c$  начинается линейный рост функции  $D_{жсг}(\varphi_n^{1/2})$ , что описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} D_{жсг} &= const \quad \text{при } \varphi_n \leq \varphi_c, \\ D_{жсг} &= 2,0\varphi_n^{1/2}, \quad \text{мкм, при } \varphi_n > \varphi_c. \end{aligned} \quad (7)$$

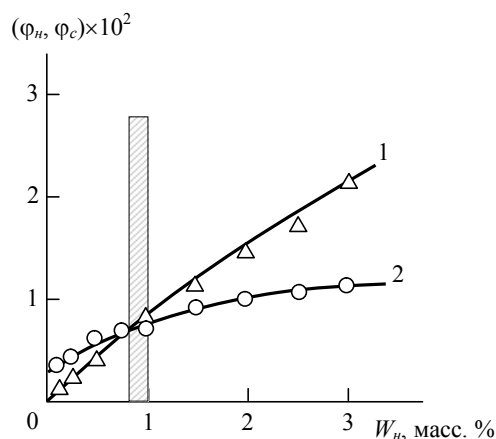


Рис. 3. Зависимости объемного содержания  $\varphi_n$  (1) и порога перколяции  $\varphi_c$  (2) УНВ от массового содержания нанонаполнителя  $W_n$  для нанокompозитов ПП/УНВ

Таким образом, приведенные выше данные показали, что усиление агрегации УНВ в жгуты начинается только при достижении их содержания  $\varphi_n > \varphi_c$ , тогда как изгиб или образование кольцеобразных структур УНВ не контролируется формированием перколяционного каркаса, т.е. рост  $R_n$  является монотонным по мере снижения  $\varphi_n$  [4]. Иначе говоря, для углеродных нанотрубок (нановолокон) вследствие специфики их структуры наблюдаются два разных типа агрегации: формирование жгутов и образование кольцеобразных структур. Оба механизма агрегации оказывают сильное влияние на свойства нанокompозитов полимер/УНТ и полимер/УНВ. На рис. 4 приведена зависимость



степени усиления нанокompозитов ПП/УНВ  $E_n/E_m$  (где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокompозита и матричного полимера, соответственно) от объемного содержания УНВ  $\varphi_n$ , где условие достижения порога перколяции УНВ показано заштрихованной областью. Как можно видеть, если при  $\varphi_n < \varphi_c$  наблюдается линейный и достаточно сильный рост  $E_n/E_m$  по мере увеличения  $\varphi_n$ , то при  $\varphi_n > \varphi_c$  величина  $E_n/E_m$  не зависит от содержания УНВ. Этот график наглядно демонстрирует отрицательное влияние агрегации УНВ в виде формирования жгутов на механические свойства полимерных нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками (УНТ) или УНВ. Аналогичный эффект наблюдался и для нанокompозитов эпоксиполимер/УНТ [6].

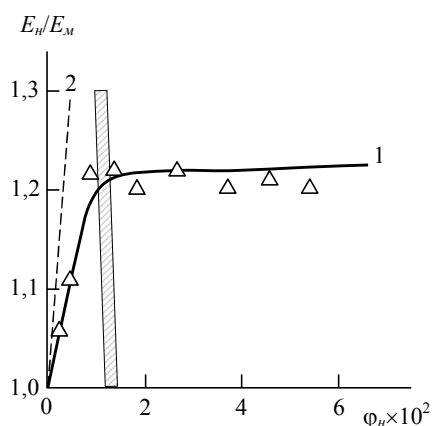


Рис. 4. Зависимости степени усиления  $E_n/E_m$  от объемного содержания нанонаполнителя  $\varphi_n$  для нанокompозитов ПП/УНВ. 1 – экспериментальные данные; 2 – расчет согласно уравнению (8) при  $b_\alpha=8,23=const$

Не менее сильно проявляется и отрицательное влияние формирования кольцеобразных структур на механические свойства нанокompозитов. Как известно [8], степень усиления этих наноматериалов можно описать следующим уравнением:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(c b_\alpha \varphi_n)^{1,7}, \quad (8)$$

где  $c$  – коэффициент, равный 2,41 для углеродных нанотрубок [8],  $b_\alpha$  – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии и связанный с  $R_n$  следующим соотношением [4]:

$$b_\alpha = 17(R_n^2 - 0,02). \quad (9)$$

На линейном участке зависимости  $E_n/E_m(\varphi_n)$  (рис. 4) при условии  $D_{жсг}=const$  величина  $R_n$  снижается от 0,71 до 0,47 мкм по мере повышения  $\varphi_n$  в интервале 0,0027-0,0091, что соответствует уменьшению  $b_\alpha$  от 8,23 до 3,40. Если бы указанный эффект не был реализован, т.е.  $b_\alpha=const=8,23$ , то расчет согласно уравнению (8) дает гораздо более сильную зависимость  $E_n/E_m$  от  $\varphi_n$ , показанную на рис. 4 штриховой линией. Так, при  $\varphi_n=0,0091$  величина  $E_n/E_m$  была бы равна 1,60, а модуль упругости  $E_n=1,84$  ГПа вместо наблюдаемых экспериментально  $E_n/E_m=1,22$  и  $E_n=1,41$  ГПа.

Как следует из уравнения (5), величина  $R_n$  снижается по мере уменьшения  $D_{УНВ}$ , а из данных рис. 2 вытекает увеличение  $D_{жсг}$  по мере снижения  $R_n$ . На рис. 5 приведены зависимости  $E_n/E_m(W_n)$  для нанокompозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ с  $D_{УНТ}=45$  нм и  $D_{УНВ}=25$  нм, соответственно, при равных длинах УНТ и УНВ, составляющих примерно 2 мкм. Как можно видеть, для нанокompозитов ПП/УНТ наблюдается более сильный рост  $E_n/E_m$  по мере увеличения  $W_n$ , чем для нанокompозитов ПП/УНВ, что следует отнести на счет более высоких  $R_n$  и, следовательно, более низких  $D_{жсг}$  в силу большей величины  $D_{УНТ}$  для первых. На этом же рисунке приведена зависимость  $E_n/E_m(W_n)$  для нанокompозитов полипропилен/глобулярный углерод (ПП/УГ). Сравнение указанных зависимостей для нанокompозитов на основе ПП демонстрирует, что использование в качестве нанонаполнителя УНТ (УНВ) с малым диаметром снижает механические свойства нанокompозита даже по сравнению с дисперсным УГ, тогда как применение

УНТ с большим диаметром дает определенные преимущества по сравнению с УГ.

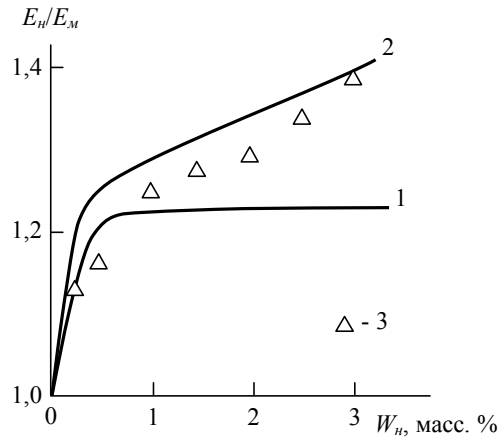


Рис. 5. Зависимости степени усиления  $E_n/E_m$  от массового содержания нанонаполнителя  $W_n$  для нанокompозитов ПП/УНВ (1), ПП/УНТ (2) и ПП/УГ (3)

### Выводы

Специфика структуры углеродных нанотрубок (нановолокон) приводит к тому, что для этого типа нанонаполнителя реализуется два процесса агрегации: образование их жгутов и формирование кольцеобразных структур. Если первый из указанных процессов интенсифицируется только после достижения порога перколяции, когда нанотрубки (нановолокна) формируют непрерывный каркас, то снижение радиуса кольцеобразных структур происходит монотонно по мере роста содержания нанонаполнителя. Реализация обоих указанных механизмов агрегации существенно ухудшает механические свойства нанокompозитов полимер/УНТ или полимер/УНВ.

### Библиография

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
2. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 1. С. 3–19.
3. Елецкий А.В. Механические свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. 2007. Т. 177, № 3. С. 223–274.
4. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Описание степени усиления нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки в рамках перколяционных моделей // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 5. С. 961–964.
5. Козлов Г.В., Долбин И.В. Влияние реального уровня анизотропии углеродных нанотрубок на степень усиления полимерных нанокompозитов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2017. Т. 60, № 6. С. 72–76.
6. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничая В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксисаминные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // Высокомолек. соед. А. 2011. Т. 53, № 6. С. 897–905.
7. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // J. Mater. Sci. 1990. V. 25, № 12. P. 4933–4942.
8. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
9. Козлов Г.В., Шоранова Л.О., Микитаев А.К. Усиление полимер-полимерных композитов // Проблемы исследования и проектирования машин: сборн. стат. VI Междунар. научн-техн. конф. Пенза: ПГУ, 2010. С. 96–100.
10. 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, № 2. P. 102–103.

## НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛА И ФЕНОЛФТАЛЕИНА

Беев А.А., \*Беева Д.А., Квашин В.А.

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

\*d.beeva@mail.ru

*В работе исследованы некоторые физико-механические и термические характеристики синтезированных путем высокотемпературной поликонденсации сополиэфиркетонов на основе смеси дифенолов – фенолфталеина и 4,4'-диоксидифенила в зависимости от соотношения мономеров. Показано, что повышение содержания фенолфталеина приводит к повышению молекулярной массы, температур стеклования, ударной прочности, снижению температур начала разложения и температур плавления сополиэфирэфиркетонов.*

**Ключевые слова:** поликонденсация, сополиариленэфиркетоны, 4,4'-диоксидифенил, фенолфталеин.

## SOME PROPERTIES OF COPOLYARYLENETHERKETONES BASED ON 4,4'-DIOXYDIPHENYL AND PHENOLPHTHALEIN

Beev A.A., Beeva D.A., Kvashin V.A.

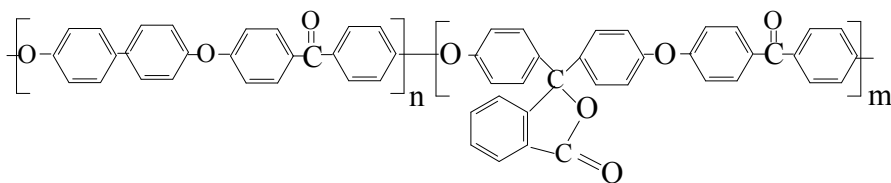
*Kabardino-Balkarian State University*

*The main mechanical and physicochemical characteristics of copolyesterketones synthesized by high-temperature polycondensation based on a mixture of diphenols – phenolphthalein and 4,4'-dioxydiphenyl, depending on the ratio of monomers, are investigated. It is shown that an increase in the phenolphthalein content leads to an increase in the molecular weight, glass transition temperatures, impact strength, lower decomposition temperatures and melting points of copolyesteretherketones.*

**Key words:** polycondensation, sopoliarilenefirketones, 4,4'-dioxydiphenyl, phenolphthalein.

Многие важные отрасли современной техники, такие как, электронная, авиакосмическая, аддитивные технологии и другие испытывают острую нужду в новых материалах и композитах органической природы, проявляющих высокие значения теплофизических и физико-механических свойств. К таким материалам можно, в частности, отнести ароматические полиэфирэфиркетоны и сополиэфирэфиркетоны. Производство этих суперконструкционных инженерных пластиков из-за повышенных значений важных эксплуатационных показателей в экономическом аспекте является оправданным, число публикаций, посвященных таким материалам, с каждым годом стабильно растет [1–3].

Нами исследованы некоторые физико-механические и термические свойства синтезированных ранее при мольных соотношениях фенолфталеин:4,4'-диоксидифенил 0,1÷0,9 и 0,9÷0,1 сополиариленэфиркетонов (СПАЭК) строения:



Для полученных ароматических сополиэфирэфиркетонов были исследованы некоторые свойства для выявления возможных направлений их практического применения. На рис. 1 показана зависимость температур стеклования СПАЭК от соотношения дифенолов.

Температуры плавления ( $T_{\text{плавл.}}$ ) и стеклования ( $T_{\text{стекл.}}$ ) определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии («Perkin-Elmer»). Примечателен тот факт, что некоторые образцы СПАЭК имеют определенную долю кристалличности, проявляющуюся в появлении на кривых ДСК пиков плавления.

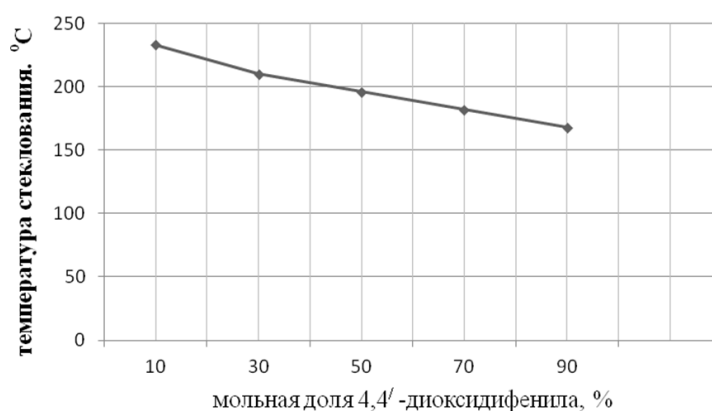


Рис. 1. Зависимость температур стеклования сополиарилэфирэфиркетонов от мольной доли 4,4'-диоксидафенила

Как видно из рисунка, происходит стабильное снижение значений температур стеклования, что можно объяснить повышением сегментальной подвижности в структуре сополимеров с повышением мольной доли 4,4'-диоксидафенила. Наблюдаемое понижение ударной вязкости приведенных сополиэфиркетонов (рис. 2) вероятно, объясняется указанным фактом.

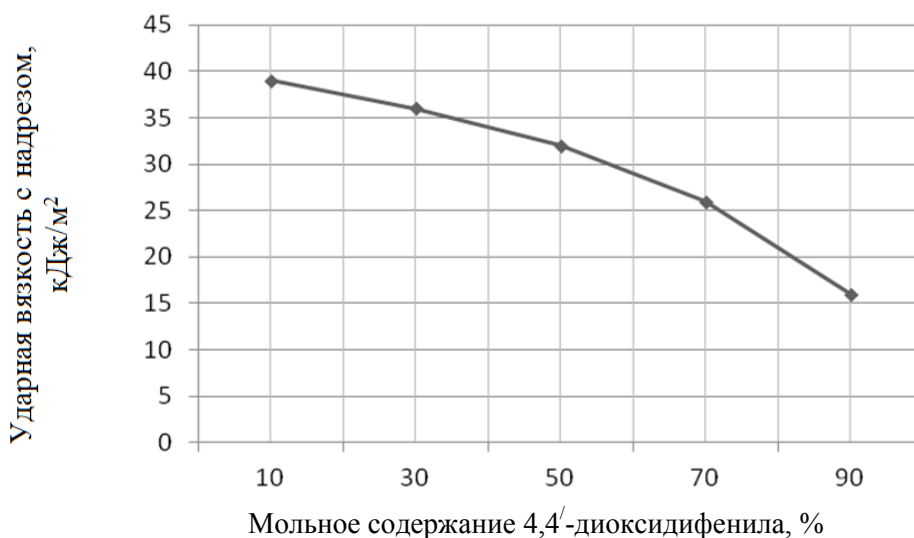


Рис. 2. Зависимость удельной ударной вязкости ароматических сополиэфирэфиркетонов от содержания 4,4'-диоксидафенила

С увеличением содержания 4,4'-диоксифенила в сополиарилэнкетонах уменьшаются показатели температуры стеклования, приведенной вязкости и соответственно молекулярной массы, ударной вязкости полученных в реакциях сополиконденсации продуктов. Для термостойкости же, в тех же условиях, (рис. 3) наблюдается обратная зависимость.

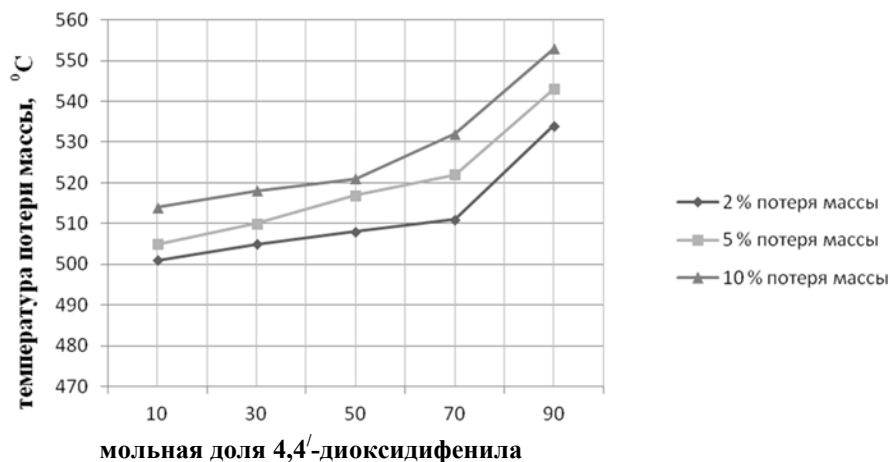


Рис. 3. Зависимость температуры потери массы (ТГА) сополиэфирэфиркетонов от содержания 4,4'-диоксифенила

Для всех синтезированных полимерных образцов, при возрастании приведенной вязкости, имеет место симбатное повышение ударной вязкости сополиэфиров.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили в атмосфере воздуха с использованием дериватографа фирмы «Perkin-Elmer» со скоростью нагревания 5 °С каждую минуту.

Наличие областей кристалличности в полученных полимерах показано методом ДСК. Было выявлено, что если сополиэфирэфиркетоны с примерным содержанием 4,4'-диоксифенила  $\approx 80\%$  и выше имеют на кривых пики плавления, то при меньшем содержании этого диола, указанные пики не обнаруживаются.

Удельная ударная вязкость с надрезом  $\bar{A}$  определена на образцах с размерами  $4 \times 6 \times 10$  мм на приборе «Динстат» по ГОСТ 4647-2015 (Межгосударственный стандарт. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи).

Резюмирование изложенных, а также не приведенных в данной статье сведений, позволяет сделать заключение о возможной перспективности синтезированных сополиарилэнэфиркетонов 4,4'-диоксифенила и фенолфталеина в качестве основы тепло-, и термостойких полимерных материалов, а также композитов на их основе специального назначения.

### Библиография

1. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А. Полиэфирэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиарленэфиркетонов // *Фундаментальные исследования*. 2016. № 1. С. 63–66.
2. Шарапов Д.С. Синтез и свойства гомо- и сополиарилэнэфиркетонов на основе бисфенола А и ряда кардовых бисфенолов: автореф. дисс. канд. хим. наук. М., 2006. 24 с.
3. Беев А.А., Беева Д.А. Ароматические сополиарилэнэфиркетоны на основе гидрохинона и фенолфталеина // *Новые полимерные композиционные материалы: сб. статей XIII междунар. науч.-практич. конф., посв. памяти засл. деятеля науки РФ и КБР Микитаева А.К. Нальчик, 2017*. С. 22–25.

**СОПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ  
4,4'-ДИОКСИДИФЕНИЛА И ФЕНОЛФТАЛЕИНА**

**Беев А.А., Хаширова С.Ю., \*Беева Д.А., Квашин В.А.**

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

**\*d.beeva@mail.ru**

*Синтезированы сополиэфиркетоны на основе смеси дифенолов – фенолфталеина и 4,4'-диоксидифенила путем высокотемпературной поликонденсации. Изучены основные механические и физико-химические характеристики в зависимости от соотношения дифенолов. Выявлено, что повышение содержания фенолфталеина приводит к повышению молекулярной массы, температур стеклования, ударной прочности, снижению температур начала разложения и температур плавления сополиэфиркетонов.*

**Ключевые слова:** поликонденсация, сополиэфиркетоны, фенолфталеин, дифенол.

**AROMATIC SOPOLIARILENEFIRKETONES ON THE BASE  
OF 4,4'-DIOXYDIPHENYL AND PHENOLPHTHALEIN**

**Beev A.A., Khashirova S.U., Beeva D.A., Kvashin V.A.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*Synthesized copolyesterketones based on a mixture of diphenols – phenolphthalein and 4,4'-dioxydiphenyl by high-temperature polycondensation. The main mechanical and physicochemical characteristics are studied depending on the ratio of diphenols. It was found that an increase in the phenolphthalein content leads to an increase in the molecular weight, glass transition temperatures, impact strength, lower decomposition temperatures and melting points of copolyetheretherketones.*

**Key words:** polycondensation, copoliarilenefirketones, phenolphthalein, difenol.

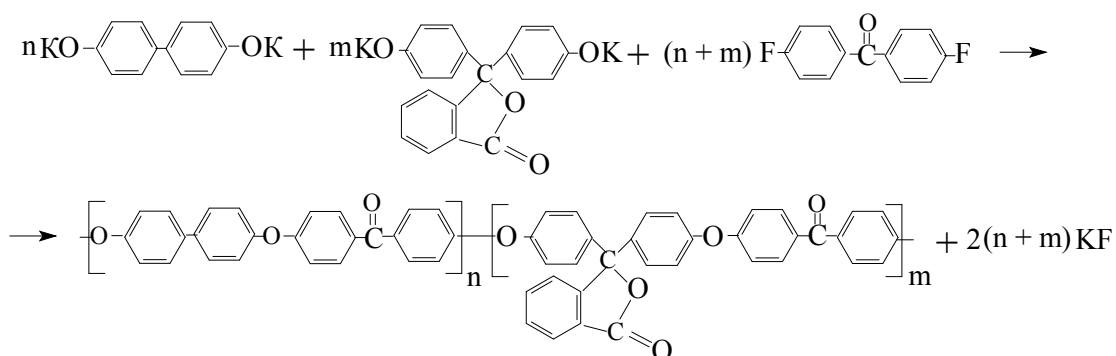
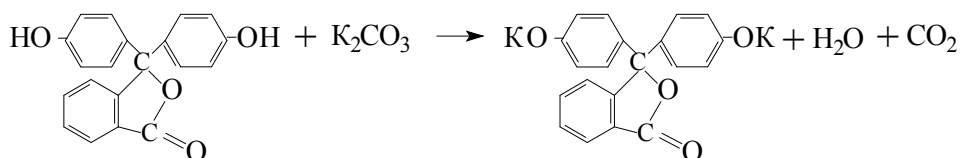
Проведение исследований по разработке методик получения сополиариленэфиркетонов (СПАЭК) различного химического строения [1–3] имеет важное научное и прикладное значение. Объяснением этому является тот факт, что в сополиариленэфирах заложен огромный потенциал, реализация которых может часто приводить к получению высокомолекулярных соединений и композиционных материалов с уникальными эксплуатационными характеристиками для ряда передовых отраслей современной техники.

Меняя химическую природу исходных мономеров, порядок их соединения между собой, можно синтезировать полиэфир, существенно различающиеся по свойствам, в том числе, по способности к кристаллизации с вытекающими из этого характеристиками [4]. Также немаловажно и то обстоятельство, что использование смеси мономеров разного строения (например, активированных ариленгалогенидов, диоксисоединений) дает возможность оптимизации и упрощения самого процесса получения сополиэфиров по сравнению с методами синтеза гомополиэфиров [5].

В связи с изложенным, в данной работе приводятся полученные результаты работ по синтезу ароматических СПАЭК на основе 4,4'-диоксидифенила (ДОДФ), фенолфталеина (Ф/Ф) и 4,4'-дифторбензофенона (ДФБФ). Синтезированы ароматические сополиэфирэфиркетона, представляющих при-

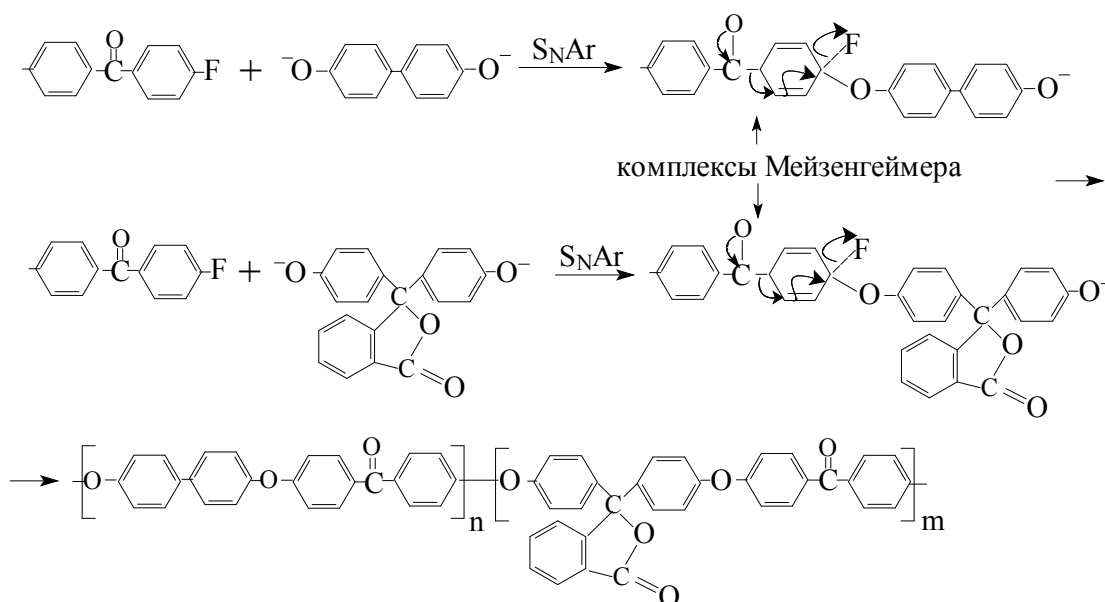
кладной интерес в качестве основы термо-, и теплостойких конструкционных полимерных материалов для ряда отраслей техники, в частности специальных материалов для 3D-технологий.

Синтезы сополиариленэфиркетонов осуществлены по высокотемпературным реакциям нуклеофильного замещения согласно приведенным ниже схемам:



Сополиэфир синтезированы при таких мольных соотношениях дифенолов равных, фенолфталеин:4,4'-диоксифенил 0,1 ÷ 0,9 и 0,9 ÷ 0,1.

Нуклеофильное замещение галогена в арилдигалогенидах протекает через образование комплекса Мейзенгеймера, где отрицательный заряд кольца стабилизируется электроном электроноакцепторной группы:



Согласно полученным результатам, увеличение мольной доли фенолфталеина приводит к повышению значений приведенной вязкости и молекулярной массы СПАЭК (рисунок).

Приведенные вязкости определены для 0,5 %-ных растворов СПАЭК в дихлоруксусной кислоте.

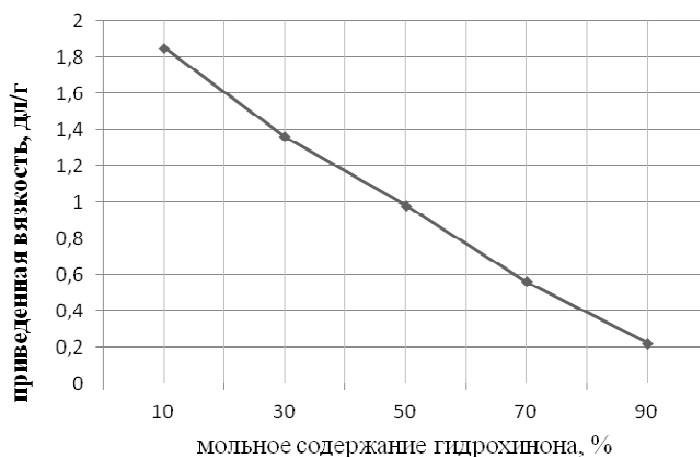
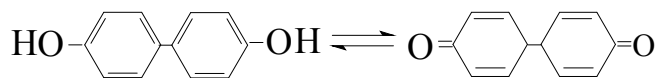


Рисунок. Зависимость приведенной вязкости сополиэфиркетонов от содержания 4,4'-диоксидифенила

Данное явление не находится в согласии с классически известным фактом о том, что дифенолы с объемными радикалами из-за экранирующего эффекта не позволяют получать полимеры с высокой молекулярной массой. Обнаруженное устойчивое уменьшение приведенной вязкости сополиэфирэфиркетонов с увеличением молярной концентрации 4,4'-диоксидифенила, который не содержит в своей структуре каких-либо заместителей, скорее всего можно объяснить определенной склонностью дифенола к реакции окисления с переходом его в хиноидную форму [6]:



Последнее должно приводить к нарушению эквимольности компонентов и соответствующему понижению приведенной вязкости конечных продуктов, что и наблюдается в экспериментах.

### Библиография

1. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А. Синтез полиэфиркетонов и полиэфирэфиркетонов // Современные наукоемкие технологии. 2016. № 4. С. 53–56.
2. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И. Полиариленэфирсульфонкетоны, получаемые реакцией нуклеофильного замещения // Изв. высших учебных заведений. Сер. хим. и хим. технология. 2016. Т. 59, № 7. С. 4–17.
3. Ароматические полиэфиркетоны. Пат. США № 4703102.
4. Шапошникова В.В. Синтез полиариленэфиркетонов с заданным комплексом ценных свойств: автореф. дисс. докт. хим. наук. М., 2013. 48 с.
5. Беев А.А., Беева Д.А. Синтез ароматических сополиэфиркетонов высокотемпературной неравновесной поликонденсацией // Развитие науки и технологий: проблемы и перспективы развития: сб. науч. трудов междунар. науч.-практич. конф. Санкт-Петербург, 15.06. 2017. С. 331–336.
6. Осянин В.А., Климочкин Ю.Н. Окисление: учебно-методическое пособие. Самара, 2014. С. 34.



## ПОЛУЧЕНИЕ АЗОМЕТИНОВ НА ОСНОВЕ М-ФЕНИЛЕНДИАМИНА И ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗАЛЬДЕГИДОВ, СПОСОБНЫХ К ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

\*Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Маламатов А.Х., Малкандуев Ю.А.

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

\*boruk-chemical@mail.ru

*Синтезированы новые азометины на основе м-фенилендиамин и различных ароматических альдегидов. Обнаружено, что полученные соединения в твердом состоянии обладают люминесцентными свойствами. Показано, что полученные азометины способны к окислительной полимеризации, в результате которой получают растворимые и плавкие полисопряженные полимеры с невысокими молекулярными характеристиками.*

**Ключевые слова:** азометиновые соединения, м-фенилендиамин, ароматические альдегиды, люминесценция, окислительная полимеризация.

## RECEIPT OF AZOMETHINES BASED ON M-PHENYLENEDIAMINE AND SUBSTITUTED BENZALDEHYDES CAPABLE OF OXIDATIVE POLYMERIZATION

Borukayev T.A., Shaov A.Kh., Malamatov A.Kh., Malkanduev Yu.A.

*Kabardino-Balkarian State University*

*Synthesized new azomethines on based m-phenylenediamine and various aromatic aldehydes. Discovered that the compounds obtained in the solid state have luminescence properties. It is shown that received azomethines capable of oxidative polymerization, as a result of which obtained soluble and fusible polyisoprenopolymers of low molecular characteristics.*

**Key words:** azomethine compounds, m-phenylenediamine, aromatic aldehydes, luminescence, oxidative polymerization.

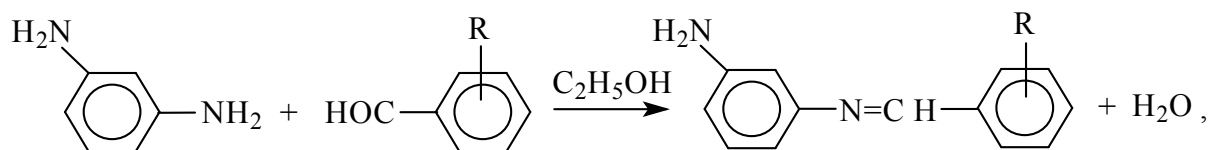
В последнее время внимание исследователей привлекают соединения с сопряженными связями, в частности, азометиновые. Это связано с комплексом свойств, которыми данные соединения обладают [1]. При этом значение и перспективность применения азометиновых соединений в различных областях науки и техники (органическая электроника [2], биомедицина [3], текстильная [4], резиновая промышленность [5]) показывают, что потенциал этого класса соединений далеко не исчерпан. Поэтому вопрос поиска новых структур азометиновых соединений, обладающих специальными свойствами (высокая люминесценция, повышенная электропроводность, растворимость в органических растворителях) представляется весьма перспективным и актуальным.

Целью настоящей работы является синтез новых азометиновых соединений на основе м-фенилендиамин и различных замещенных бензальдегидов, способных к окислительной полимеризации.

В работе в качестве замещенных бензальдегидов использовали бензальдегид, м-, о-нитробензальдегид, п-диэтиламинобензальдегид, о-, п-гидроксibenзальдегид и 4-гидрокси-3,5-дитретбутилбензальдегид.

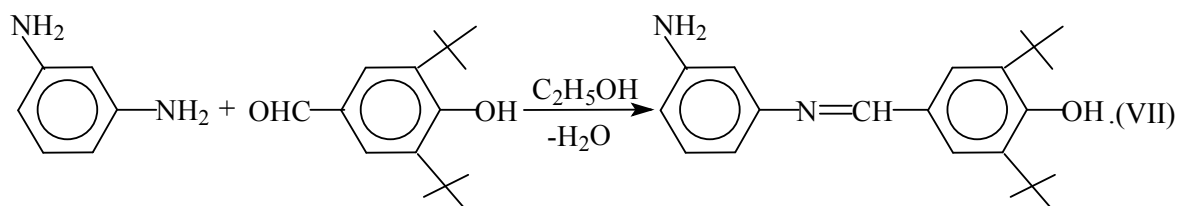
Синтез азометиновых соединений проводили при температуре 20–40 °С в среде этилового спирта при стехиометрическом соотношении (1,1 моль диамина и 1 моль альдегида) продолжительность

реакции 1,5–2 ч. Выходы целевых продуктов составляли от 70 % и выше. Схемы реакций синтеза азометиновых соединений можно представить следующим образом:



где R= H (I); *o*-OH (II); *n*-OH (III); *m*-NO<sub>2</sub> (IV); *o*-NO<sub>2</sub> (V); *n*-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (VI);

и



Синтезированные азометиновые соединения представляли собой кристаллические вещества от желтого до оранжевого цвета, плавкие и растворимые в органических растворителях (дихлорэтан, ацетон, диметилацетамид и т.д.).

Азометиновые соединения (I, II) получали следующим образом. В двугорлую колбу загружали 0,0470 моль *m*-фенилендиамина и добавляли 60 мл свежеперегнанного этилового спирта, смесь перемешивали до полного растворения диамина. В раствор по каплям добавляли 0,0470 моль бензальдегида (*o*-гидроксibenзальдегида), после чего реакционная смесь окрашивалась в желтый (I) или светло-оранжевый (II) цвет. Затем подняли температуру реакционной смеси до 40 °С. В процессе перемешивания из реакционной среды выпадал осадок желтого (I), светло-оранжевого (II), цвета. Реакционную смесь еще перемешивали 1 ч, после осадок отфильтровывали, промывали несколько раз спиртом и сушили в вакууме при температуре не выше 30 °С до постоянной массы.

Азометиновые соединения (III–VII) получали следующим образом. В двугорлую колбу загружали 0,0278 моль мета-фенилендиамина и добавляли 30 мл этилового спирта. Смесь перемешивали до полного растворения диамина. Затем в реакционную среду по каплям добавляли раствор 0,0253 моль замещенного бензальдегида в 30 мл этанола, после чего реакционная смесь окрашивалась в желтый, оранжевый или темно-зеленый цвет в зависимости от используемого альдегида. В процессе перемешивания реакционной среды из раствора выпадал осадок. После выпадения осадка смесь перемешивали еще 1,5 ч. Затем осадок отфильтровывали, промывали этиловым спиртом, и сушили в вакууме при комнатной температуре.

ИК спектры соединений записывали на ИК – Фурье спектрометре SHIMADZU в диапазоне 400–4000 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде таблеток, прессованных с KBr. Спектры – ЯМР (<sup>1</sup>H -300 мГц, ДМСО) записывали на приборе MSL-300. Оценку люминесцентных свойств синтезированных веществ проводили на КР-спектрометре ДФС-24 (ЛОМО). Элементный анализ выполнен на CHNOS-анализаторе Elementar Vario EL-III, погрешность определения 0,1 %.

Строение полученных азометиновых соединений подтверждали с помощью элементного анализа и спектральными методами – при помощи ЯМР <sup>1</sup>H и ИК-спектроскопии.

Исследование синтезированных азометиновых соединений показали следующие результаты:

**3-аминодифенилазаметин (I).** Выход составлял 82 %. Соединение представляло собой порошок желтого цвета с *T*<sub>пл.</sub> 165±1 °С. Анализ ИК спектра показал наличие следующих полос, см<sup>-1</sup>: 1615 (–CH=N–); 3416 (–NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 8,3 (–CH=N–); 6,5 – 8,0 (Ar); 3,5 (–NH<sub>2</sub>). Элементный анализ показал близость экспериментальных значений расчетным. λ<sub>возб.</sub>, нм 342, λ<sub>люмин.</sub>, нм 530.

**3-амино, 2'-гидроксифенилазозметин (II).** Выход 81 %, порошок оранжевого цвета.  $T_{пл.}$   $98 \pm 1$  °C. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1606 (–CH=N–); 3354 (–NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 8,4 (–CH=N–); 6,5 – 8,0 (Ar); 3,5 (–NH<sub>2</sub>); 5,5 (–OH). Элементный анализ показал близость экспериментальных значений расчетным.  $\lambda_{возб.}$ , нм 342,  $\lambda_{люмин.}$ , нм 582.

**3-амино, 4'-гидроксифенилазозметин (III).** Выход 85 %, порошок желтого цвета.  $T_{пл.}$  185–187 °C. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1601 (–C=N–); 3317–3400 (–NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 8,5 (–CH=N–), 6,6–8,0 (Ar), 3,6 (–NH<sub>2</sub>), 5,5 (–OH). Элементный анализ показал близость экспериментальных значений расчетным. Не светится.

**3-амино, 3'-нитродифенилазозметин (IV).** Выход 68 %, порошок желтого цвета.  $T_{пл.}$   $170 \pm 1$  °C. ИК-спектр,  $cm^{-1}$ : 1625 (–CH=N–); 3366 (–NH<sub>2</sub>); 1350 (–NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 8,4 (–CH=N–); 6,5–8,0 (Ar); 3,6 (–NH<sub>2</sub>). Элементный анализ показал близость экспериментальных значений расчетным.  $\lambda_{возб.}$ , нм 343,  $\lambda_{люмин.}$ , нм 635.

**3-амино, 2'-нитродифенилазозметин (V).** Выход 66 %, порошок оранжевого цвета.  $T_{пл.}$   $73 \pm 1$  °C. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1595 (–CH=N–), 3374 (–NH<sub>2</sub>); 1339 (–NO<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 8,45 (–CH=N–); 6,4–8,2 (Ar); 3,55 (–NH<sub>2</sub>). Элементный анализ показал близость экспериментальных значений расчетным.  $\lambda_{возб.}$ , нм 342,  $\lambda_{люмин.}$ , нм 385.

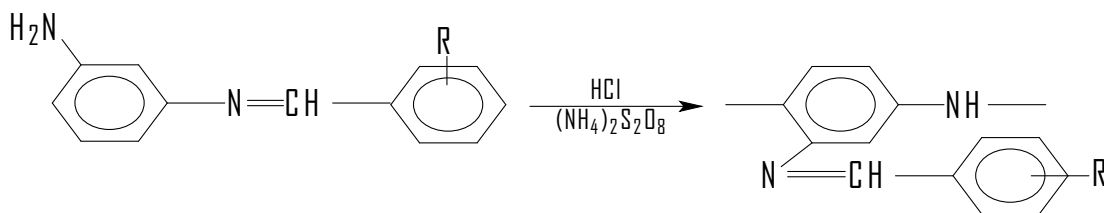
**3-амино, 4'-диэтиламинодифенилазозметин (VI).** Выход 80 %, порошок ярко-желтого цвета.  $T_{пл.}$   $165 \pm 1$  °C. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1604 (–CH=N–), 3384 (–NH<sub>2</sub>); 1077–1229 (–Net<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 8,4 (–CH=N–); 6,5 – 7,9 (Ar); 3,5 (–NH<sub>2</sub>); 1,5–2,1 (–CH<sub>2</sub>, –CH<sub>3</sub>). Элементный анализ показал близость экспериментальных значений расчетным.  $\lambda_{возб.}$ , нм 343,  $\lambda_{люмин.}$ , нм 412.

**3-амино, 3,5'-дитретбутил-4'-гидроксифенилазозметин (VII).** Выход 88 %, порошок желтого цвета.  $T_{возг.}$  320 °C. ИК спектр,  $cm^{-1}$ : 1624 (–CH=N–); 3424 (–NH<sub>2</sub>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 8,3 (–CH=N–); 6,6–8,2 (Ar); 3,5 (–NH<sub>2</sub>); 5,5 (–OH); 1,6–2,3 (t-бутил). Элементный анализ показал близость экспериментальных значений расчетным.  $\lambda_{возб.}$ , нм 343,  $\lambda_{люмин.}$ , нм 548.

Необходимо отметить, что способ введения альдегидов в реакционную среду определялся в зависимости от их типа и агрегатного состояния. В частности, если альдегид при комнатной температуре находится в жидком состоянии, то его добавляют в реакционную среду по каплям; если же альдегид представляет собой твердое вещество, то его необходимо растворить в определенной части этилового спирта и только потом добавлять в реакционную среду по каплям [6].

Известно, что соединения, содержащие азометиновые группы обладают люминесцентными свойствами. В связи с этим представляло интерес исследование люминесцентных свойств полученных соединений. Как показали исследования, при облучении полученных азометиновых соединений УФ-светом с длиной волны 300–330 нм наблюдается их свечение, т.е. соединения проявляют люминесцентные свойства ( $\lambda_{люмин.}$  = 380–580 нм.). Это обусловлено наличием в данных соединениях хромоформной группы – азометиновой. Очевидно при облучении данных соединений УФ-светом происходит возбуждение  $\pi$ -электронов азометиновой связи и переход их в другой энергетический уровень, который сопровождается флуоресценцией. При этом обнаружено, что интенсивность свечения и длина волны люминесценции зависят от строения исходного замещенного бензальдегида, используемого при синтезе азометиновых соединений, т.е. от типа заместителей в бензальдегиде, которые участвуют в системе сопряжения всей молекулы азометина.

Следует отметить, что синтезированные азометиновые соединения содержат свободную аминогруппу по отношению к которой пара положение свободна. Это позволяет использовать их в качестве мономеров для окислительной полимеризации. В связи с этим в работе окислительной полимеризацией азометиновых соединений получены полимеры с сопряженными связями. Процесс окислительной полимеризации данных соединений проводили в солянокислом водном растворе при использовании персульфата аммония в качестве окислителя с учетом гетерогенного течения процесса:



где R= H; *m* – NO<sub>2</sub>; *o* – NO<sub>2</sub>; *n*–N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; *n*– OH; *o*–OH.

При этом количество взятого мономера составляло 0,0047 моль, растворителя 47 мл 0,1М HCl. Количество инициатора – 0,0058 моль, растворенного предварительно в 47 мл дистиллированной воды. Приготовленные растворы термостатировали в течение 30 мин и затем смешивали. Процесс полимеризации контролировали с помощью иономера универсального ЭВ-74. При этом отмечали изменение pH реакционной среды через каждые 5 мин до достижения постоянного значения pH.

В процессе окислительной полимеризации азометиновых соединений полимеры выпадали в осадок. Осадок отфильтровывали, промывали 10 % аммиачным раствором, затем дистиллированной водой и сушили при температуре 40 °С в вакууме. Полученные полимеры представляли собой порошки бежевого или коричневого цвета, растворимые в диметилформамиде, N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде. Приведенная вязкость синтезированных полимеров составляла 0,3–0,4 дл/г.

Строение полученных полимеров подтверждали с помощью ИК спектроскопии, где были обнаружены полосы: 1670–1650 см<sup>-1</sup> –N=C-связи, сопряженная с –C=C- бензольного кольца; 1680–1720 см<sup>-1</sup> – азометиновая группа –C=N–.

Для предварительного определения механизма окислительной полимеризации синтезированных азометиновых соединений, нами была получена зависимость pH от времени при синтезе полимера на основе 2-амино, 3'-нитродифенилазозометина, которая повторяет аналогичную зависимость для полианилина (рисунок). Сравнение зависимостей позволило предположить, что механизм окислительной полимеризации 2-амино, 3'-нитродифенилазозометина тоже протекает через несколько стадий. Первой стадией окислительной полимеризации 2-амино,3'-нитродифенилазозометина является прямой одноэлектронный перенос с молекулы мономера на персульфат-ион, с образованием катион-радикалов, являющихся активными центрами. Кинетическое уравнение, описывающее скорость прямого одноэлектронного переноса, как элементарного акта, можно представить следующим образом:

$$W_i = - d[\text{Bfd}]/dt = k_i[\text{Bfd}][\text{Ox}],$$

где,  $W_i$  – скорость прямого одноэлектронного переноса;  $k_i$  – константа скорости прямого одноэлектронного переноса; [Bfd] – текущая концентрация бензилиденфенилендиамина; [Ox] – текущая концентрация окислителя.

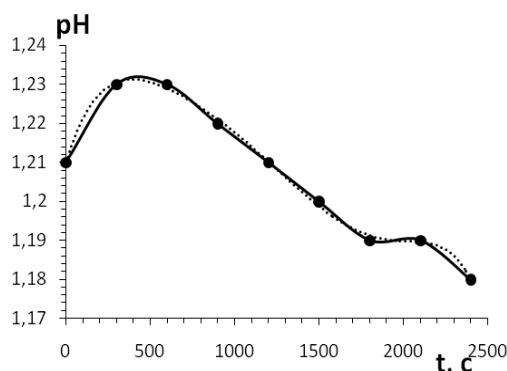


Рисунок. Зависимость pH реакционной среды от времени при температуре 20 °С

Образующиеся на первой стадии катион-радикалы способны к быстрой рекомбинации с выделением протонов в реакционную систему. Следовательно, окислительная полимеризация 2-амино, 3'-нитродифенилазозометина включает стадии, медленную (одноэлектронный перенос) и быструю (рекомбинация катион-радикалов).

Таким образом, получены азометиновые соединения на основе м-фенилендиамина и замещенных бензальдегидов. Обнаружено, что полученные азометиновые соединения при облучении УФ-светом проявляют люминесцентные свойства, что позволит их использовать в качестве меток, для различных целей. Показано, что синтезированные азометиновые соединения способны к окислительной полимеризации с получением полимеров с сопряженными системами, которые могут найти применение в качестве электроактивных материалов.

*Работа выполнена в рамках ГЗ №4.5516.217/БЧ.*

### **Библиография**

1. Новаков И.А., Новопольцева О.М. Азометины: направления практического использования в химической промышленности и медицине // Химия и технология элементорганических мономеров и полимерных материалов: сб. научн. тр. Волгоград, 2003. С. 3–28.
2. Liu G., Chen Y., Li R-W., Zhang B., Kang E.-T., Wang C., Zhuang X. Resistance-Switchable Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites for Molecular Electronics // ChemElectroChem. 2014. Vol. 1, N 3. P. 514–519.
3. Ganguly A., Chakraborty P., Banerjee K., Choudhuri S.K. The role of a Schiff base scaffold, N-(2-hydroxy acetophenone) glycinate-in overcoming multidrug resistance in cancer // Eur. J. Pharm. Sci. 2014. Vol. 51. P. 96–109.
4. Turek W.E., Stochmal-Pomarzanska E., Pron A., Haber J. Propylene Oxidation over Poly(azomethines) Doped with Heteropolyacids // J. Catal. 2000. Vol. 189. P. 297–313.
5. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Танков Д.Ю., Попов Ю.В., Корчагина Т.К. Гидроксилсодержащие азометиновые соединения в составе сшивающего агента сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом // Известия Волгоградского технического университета. 2008. Т. 39, № 1. С. 112–117.
6. Борукаев Т.А., Отарова Р.М., Орлов А.В., Киселева С.Г., Карпачева Г.М., Маламатов А.Х. Новые мономерные вещества – бензилиденфенилендиамины для окислительной полимеризации // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т. VI, № 3. С. 19–23.

## ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНЫ С ИОНОГЕННЫМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

\*Булычева Е.Г.<sup>1</sup>, Беломоина Н.М.<sup>1</sup>, Бузин М.И.<sup>1</sup>, Васильев В.Г.<sup>1</sup>, Вассерман Л.А.<sup>2</sup>, Hsu S.L-Ч.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН*

<sup>3</sup>*Национальный Ченг-Кунг Университет, Тайнань, Тайвань*

\*bulychev@ineos.ac.ru

*Полифенилхиноксалины – это термически стабильные полимеры с хорошими механическими свойствами, однако допирование о-фосфорной кислотой приводит к их пластификации, что препятствует использованию таких полимеров в качестве высокотемпературных протонпроводящих мембран. В работе описан абсолютно новый подход к стабилизации механических характеристик полифенилхиноксалинов благодаря введению в их состав ионогенных групп.*

**Ключевые слова:** полифенилхиноксалины. полимераналогичные превращения, допирование, ионогенные группы, протонная проводимость.

## POLYPHENYLQUINOXALINES WITH IONOGENIC GROUPS: SYNTHESIS AND PROPERTIES

Bulycheva E.G.<sup>1</sup>, Belomoina N.M.<sup>1</sup>, Buzin M.I.<sup>1</sup>, Vasiliev V.G.<sup>1</sup>, Wasserman L.A.<sup>2</sup>, Hsu S.L-Ч.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS*

<sup>2</sup>*N.M. Emanuel' Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences*

<sup>3</sup>*National Cheng-Kung University, Tainan, Taiwan*

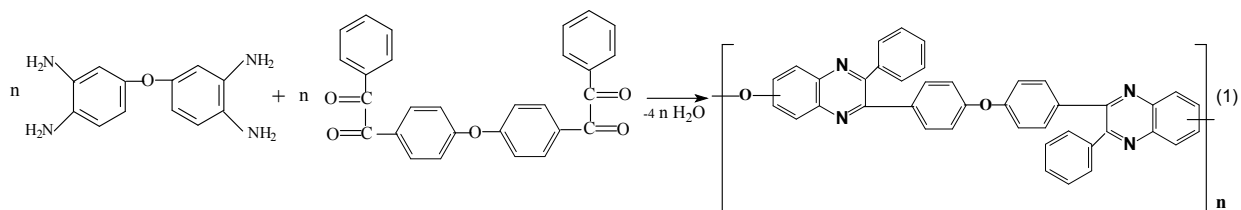
*Polyphenylquinoxalines are thermally stable polymers with good mechanical properties, but doping with o-phosphoric acid leads to their plasticization, which prevents the use of such polymers as high-temperature proton-conducting membranes. The paper describes a completely new approach to stabilizing the mechanical properties of polyphenylquinoxalines due to the introduction of ionogenic groups into their composition.*

**Key words:** polyphenylquinoxalines, polymeranalogous transformations, doping, ionogenic groups, proton conductivity.

Полифенилхиноксалины (ПФХ) представляют собой семейство ароматических конденсационных полимеров известных своей высокой термической и химической стабильностью [1, 2], что весьма ценно при использовании в качестве высокотемпературных топливных элементов. Однако было замечено, что допирование ПФХ о-фосфорной кислотой (ФК) резко ухудшает стабильность таких полимеров, особенно при повышенных температурах.

Представляло интерес исследование возможных способов модификации ПФХ для стабилизации их свойств.

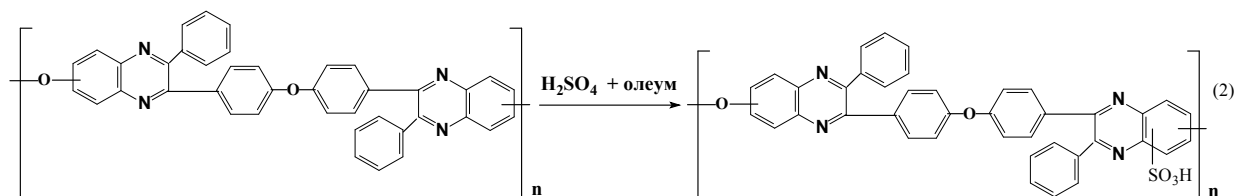
ПФХ были синтезированы в соответствии с ранее описанной методикой [3].



Строение полученных ПФХ было подтверждено данными ИК-спектроскопии; в спектре полимеров содержались максимумы поглощения в области  $1613\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к связям  $\text{C}=\text{N}$  хиноксалинового цикла и отсутствовали максимумы поглощения в области  $1680\text{ см}^{-1}$ , характерные для  $\alpha$ -дикарбонильных групп.

Проведенные нами ранее исследования допирования ФК ПФХ показали, что при низкой концентрации ФК (8М, 10М и 12М) вес мембраны не изменялся, т.е. допирование не происходило. В результате допирования 14М раствором ФК при  $70\text{ }^\circ\text{C}$  мембраны теряли форму и размер, что препятствует их использованию в качестве протонпроводящих мембран.

Для дальнейшего проведения полимераналогичной реакции сульфирования ПФХ растворяли в серной кислоте, затем в систему добавляли олеум в объемном соотношении 1:3 и перемешивали при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$  (схема 2).



Количество введенных ионогенных сульфогрупп варьировалось продолжительностью реакции [4].

Изучены механические свойства пленок полученных сульфированных ПФХ (СПФХ) в режиме одноосного растяжения. В табл. 1 представлены величины деформации  $\epsilon_r$  и напряжения  $\sigma_r$  при разрыве пленок СПФХ, содержащих различное количество сульфогрупп.

Таблица 1

Деформационно-прочностные характеристики пленок ПФХ и СПФХ с различным содержанием серы

Содержание серы, мас. %	ПФХ – 0	СПФХ – 3	СПФХ – 5	СПФХ – 9
$\epsilon_r$ , %	9,6	3,9	5,5	9,2
$\sigma_r$ , МПа	122,1	75,9	96,4	87,8

Из данных таблицы следует, что механические свойства ПФХ с ионогенными группами отличаются от свойств исходного полимера. При небольшом количестве сульфогрупп СПФХ характеризуются более низкими величинами прочности и деформации при разрыве, по мере увеличения содержания сульфогрупп полимеры становятся прочнее и менее хрупкими, хотя самую высокую прочность имеет ПФХ.

Исследованы гидродинамические диаметры ассоциатов макромолекул полимеров ПФХ и СПФХ в растворе N-МП ( $C_{\text{пол}} = 0.3\text{ мас. \%}$ ) методом динамического лазерного светорассеяния (фотонно-корреляционной спектроскопии) с использованием оборудования «ZetaSizer Nano» (ZEN 3600) («Malvern Instrument», Великобритания), оснащенного 4 мW He–Ne лазером ( $\lambda_0 = 633\text{ нм}$ ). Фиксированный угол рассеяния  $173^\circ$ .

Установлено бимодальное распределение частиц СПФХ по размерам (рис. 1, кривая 2). Для сравнения приведены аналогичные исследования для ПФХ (рис. 1, кривая 1).

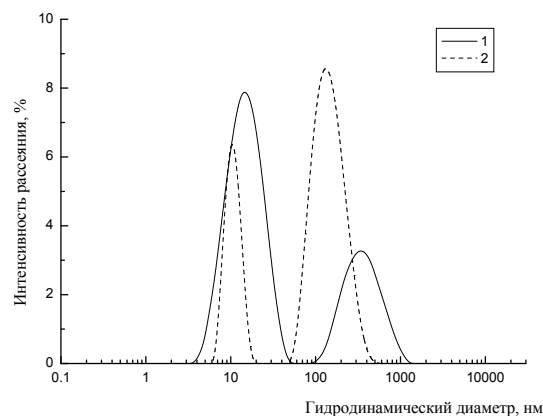


Рис. 1. Распределение по размерам ассоциатов в растворах N-МП ПФХ (1) и СПФХ-1.2%S (2)

Как видно из полученных данных (табл. 2), гидродинамические диаметры малой моды характеризуются размерами ~16 нм, но относительное содержание для ПФХ составляет 67,8 %, а для СПФХ, содержащего 1,2 % S, – 32,1 %. Следует отметить, что макромолекулы ассоциатов ПФХ большой моды имеют гидродинамический диаметр (427.0 нм), который больше чем у макромолекул ассоциатов СПФХ с 1.2 % S (243 нм).

Таблица 2

Средние значения гидродинамического диаметра  $Dh$  ассоциатов макромолекул ПФХ и СПФХ 1.2 % S

Полимер	$Dh$ , нм	Относительное содержание, %	Средние значения	
			Большая мода	Малая мода
ПФХ	427,0	32,2	15,8	67,8
СПФХ, 1,2 % S	243,0	67,9	16,0	32,1

Вероятно, введение заряженных ионных групп приводит к уменьшению гидродинамического диаметра ассоциатов макромолекул и их доля возрастает по сравнению с незаряженным полимером. Несмотря на жесткие условия сульфирования общий характер распределения макромолекул ассоциатов ПФХ и СПФХ идентичен.

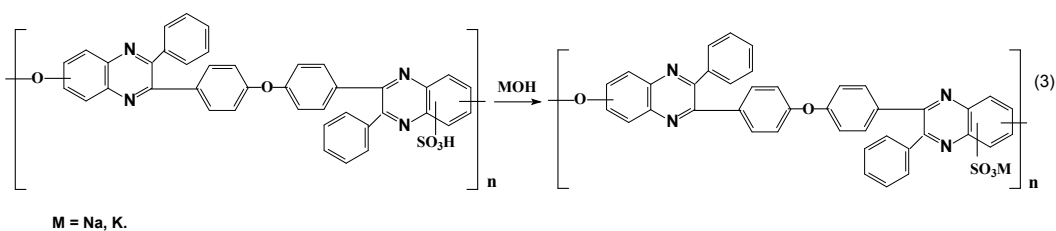
Допирование мембран из СПФХ с различным содержанием сульфогрупп проводили при комнатной температуре 14М раствором ФК. Обнаружено, что мембраны из СПФХ толщиной около 50 мкм с 5,9 % S и 9,8 % S теряли форму и размер. Мембраны с 2,7 и 3,5 % S были более устойчивы, однако, степень допирования СПФХ – 2,7 % составляла лишь 137 %, а степень допирования СПФХ – 3,5 – 145 %.

С целью увеличения устойчивости таких мембран в ФК была проведена последовательно еще одна полимераналогичная реакция – замещение атомов водорода в сульфогруппах СПФХ на ионы металлов.

Можно было надеяться, что такая реакция приведет к образованию ионных пар, электростатическое взаимодействие которых приведет к возникновению мультиплетов, являющихся физическими узлами пространственной сетки.

Реакцию замещения атомов водорода в сульфогруппах СПФХ проводили в гетерогенных условиях в соответствии со схемой (3):





Пленки СПФХ различного состава заливали 10 %-ными водными растворами хлоридов или гидроокисей натрия или калия и выдерживали в течение 7 суток при комнатной температуре. Пленки промывали водой до установления нейтрального pH, затем сушили при 150 °С на воздухе до постоянного веса. О степени замещения атомов водорода в сульфогруппах судили по количеству вошедшего в полимер металла, определенного методом неструктивного рентгенофлуоресцентного анализа (табл. 3).

Таблица 3

Состав СПФХ и иономеров на его основе

Образец	Содержание элемента, масс. % Расчетное/найденное		
	S	Na	K
СПФХ-9	8,5/ 9,1		
СПФХ-9-Na	8,0/ 8,9	6,7/6,6	
СПФХ-9-K	8,4/ 7,9		9,2/7,1

Как видно из приведенных в таблице данных, в используемых условиях происходит практически количественное замещение атомов водорода в сульфогруппах СПФХ на ионы металлов.

Для проведения допирования мембрану СПФХ-2.7-Na обрабатывали при 70 °С в течение 2,5 часов при 70 °С 14 М ФК. Степень допирования составляла 174 %.

Результаты исследования прочностных характеристик мембраны СПФХ-2.7-Na после допирования представлены в табл. 4, а температурная зависимость протонной проводимости – на рис. 3.

Таблица 4

Механические свойства допированной СПФХ-2,7-Na мембраны

Образец	Предел прочности (МПа)	Модуль упругости (ГПа)	Относительное удлинение при разрыве (%)
1	64.70	1.31	5.27
2	66.16	1.08	7.46
3	70.20	1.52	6.03
Среднее значение	67.02±2.32	1.30±0.18	6.25±0.91

Длина образца: 30 мм, ширина: 0,45 мм, толщина: 47 мкм.

Параметры сканирования: 5мм/мин.

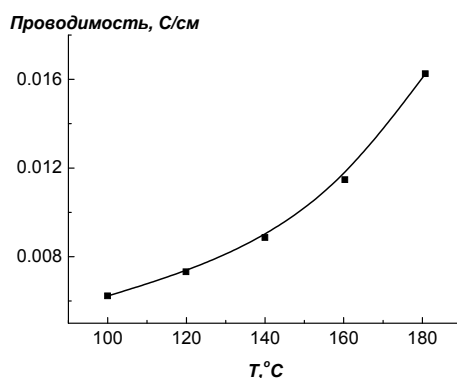


Рис. 3. Зависимость протонной проводимости от температуры для допированного образца СПФХ-2,7-На

Влияние введения атомов щелочных металлов на термостабильность было исследовано методом динамического термогравиметрического анализа (ТГА). На рис. 4 сопоставлены кривые ТГА для ПФХ, СПФХ, содержащего 2,7 и 9 % S, а также иономеров СПФХ-9-На и СПФХ-9-К, снятые на воздухе.

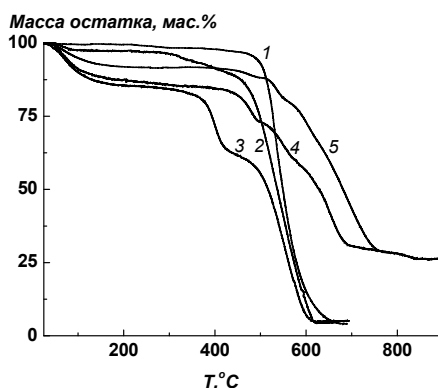


Рис. 4. Кривые ТГА для ПФХ (1), СПФХ-2,7 (2), СПФХ-9 (3), СПФХ-9-На (4) и СПФХ-9-К (5) на воздухе при скорости нагрева 10 °C/мин

СПФХ содержат значительное количество сорбированной воды, что проявляется в появлении на кривых ТГА области потери массы вблизи 100 °C, связанной с ее десорбцией и повышающейся с увеличением содержания сульфогрупп (от 2,7 до 9,1 мас. %). Введение сульфогрупп в ПФХ приводит к понижению его термостабильности: на кривых ТГА для СПФХ присутствует этап разложения в области 300–400 °C, который предшествует высокотемпературному этапу потери массы, начинающемуся в области 500 °C и характеризующему термостабильность исходного ПФХ. Величина потери массы на первом этапе деструкции СПФХ возрастает при увеличении содержания сульфогрупп. Очевидно, в области температур 300–400 °C происходит десульфирование, как наблюдалось ранее [5]. Замена атомов водорода в сульфогруппах на ионы щелочных металлов приводит к повышению термической стабильности иономеров по сравнению с СПФХ. Температура начала второго этапа разложения иономеров повышается по сравнению с исходным СПФХ-9, смещаясь в температурную область конечного и общего для всех исследованных полимеров этапа деструкции, протекающего выше 500 °C.

Из проведенного исследования термических, прочностных и протонопроводящих свойств СПФХ, модифицированных ионами металлов, можно сделать вывод об их перспективности для использования в качестве высокотемпературных протонопроводящих мембран.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16–53–52032 МНТ\_а) и Министерства науки и техники, Тайвань R.O.C. (грант МОСТ 105–2923-E–006–003-MY3) с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и технологии» Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН.*

**Библиография**

1. Wrasidlo W.J. Dielectric and Mechanical Relaxations in Polyphenylquinoxalines // Polymer Preprints. 1970. № 11. С. 1159–1164.
2. Беломоина Н.М., Русанов А.Л., Врума М. Модифицированные фенилхиноксалинсодержащие полимеры и материалы на их основе // Высокомолек. соед. С. 2007. Т. 49, № 7. С. 1426–1447.
3. Коршак В.В., Кронгауз Е.С., Травникова А.П. Кинетика и механизм реакции образования полифенилхиноксалинов // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22, № 7. С. 1450–1454.
4. Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Эльманович И.В., Хсу С.Л.-Ч. Способы получения и свойства полифенилхиноксалинов с реакционноспособными группами // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2015. Т. V, № 6. С. 6–13.
5. Васильев В.Г, Бузин М.И., Никифорова Г.Г., Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Папков В.С. Модификация сульфированного полифенилхиноксалина катионами щелочных и щелочноземельных металлов // ДАН. 2016. Т. 466, № 4. С. 440–443.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛАТОВ

**\*Вологиров А.К., Кумыков Р.М.**

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

**\*volars1@mail.ru**

*Методом акцепторно-каталитической поликонденсации получен хлорсодержащий полиарилат на основе 2,2-ди(3-аллил-4-оксифенил)пропана, дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2(п-карбоксифенил)-этилена и определены параметры, влияющие на его выход и приведенную вязкость. Изучены основные физико-химические характеристики полиарилата.*

**Ключевые слова:** поликонденсация, полиарилат, полиэфир, огнестойкость, теплостойкость, термостойкость, пространственный полимер.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHLOROCONTAINING POLYARILLATES

**Valogirov A.K., Kumykov R.M.**

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*Method acceptare-catalytic polycondensation of the obtained chlorinated polyarylate based on 2,2-di(3-allyl-4-oxyphenyl)propane, dichlorohydride 1,1-dichlor-2,2(n-carboxyphenyl)-ethylene and the parameters that affect its output and a given viscosity. We study the basic physico-chemical characteristics of polyarylate.*

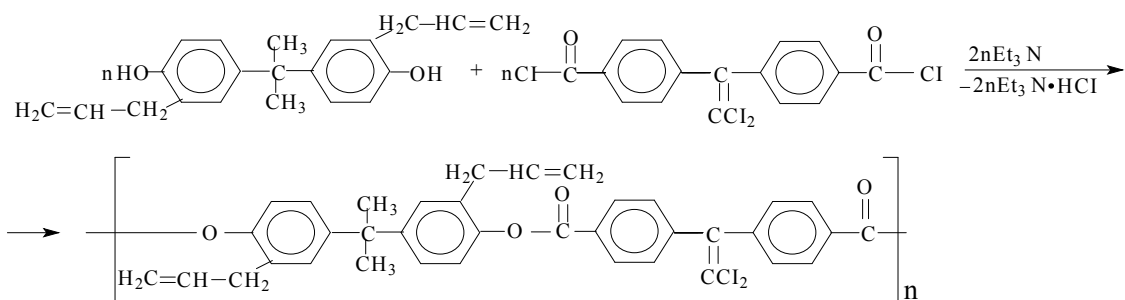
**Key words:** polycondensation, polyarylate, polyester, fire-resistance, heat-resistance, thermal resistance, spatial polymer.

Современные технологии требуют создания новых огне- и теплостойких полимерных материалов. В связи с этим синтез новых полимеров с повышенной огнестойкостью и теплостойкостью является актуальной задачей. Введение атомов хлора и двойных связей в состав полимеров является одним из перспективных способов повышения их огнестойкости и теплостойкости [1]. В связи с этим представляет интерес синтез акцепторно-каталитической поликонденсацией полиарилата на основе 2,2-ди(3-аллил-4-оксифенил)пропана (ДАД), содержащего двойные связи, и дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена (ХАЭТИК), содержащего как двойные связи, так и атомы хлора. Выбор данного способа синтеза обусловлен тем, что в силу своей универсальности позволяет получать полимеры с заданными химическими структурами и свойствами, а также быстротой и мягкими условиями проведения синтеза [2].

### **Экспериментальная часть**

Исследования закономерностей акцепторно-каталитической поликонденсации полиарилатов проводили в растворе.

Схему синтеза полиарилата можно представить следующим образом:



Приведенную вязкость 0,5 %-ных растворов полиарилата в дихлорэтане при 20 °С измеряли вискозиметром Оствальда. ИК-спектры полиарилата записывали на приборе UR-20 с применением пластин NaCl толщиной 5–6 мкм.

Термостойкость полиарилата изучали методом динамического ТГА с использованием дериватографа «МОМ». Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин.

Термомеханический анализ полиарилата проводили при скорости повышения температуры 4 град/мин и неосцилирующем нагружении величиной 5 кг/см<sup>3</sup>. Исследования проводили на пленочных образцах, полученных методом полива из раствора и высушенных до постоянного веса. Испытаниям подвергались полимеры линейного и пространственного строения.

Исследование деформационно-прочностных свойств проводили на машине с маятниковым си-лоизмерителем АУК (Венгрия).

Кислородный индекс полиарилатов определяли на приборе Stanton-Recraft (Англия).

Строение полученных полиарилатов подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах синтезированного полиарилата содержатся максимумы поглощения в области 1640 см<sup>-1</sup>, относящаяся к алильной группе, 1200–1260, 1735, 1740 см<sup>-1</sup> относящиеся к сложноэфирным связям, >C=CCl<sub>2</sub>-группе в области 980 см<sup>-1</sup>, и отсутствие полос поглощения гидроксильных групп, в области 3300–3600 см<sup>-1</sup>, свидетельствует о прошедшей поликонденсации.

#### Обсуждение результатов

Основными параметрами, влияющими на выход и молекулярную массу полимеров, полученных в условиях акцепторно-каталитической поликонденсации, являются: природа исходных реагентов и растворителя, температура и продолжительность реакций, соотношение ДАД : ТЭА, а также концентрация исходных веществ.

На приведенную вязкость и выход полиарилата большое влияние оказывает природа растворителя (табл. 1). Из полученных данных следует, что приведенная вязкость полиарилатов, полученных в растворителях с высокой полярностью, выше, чем в растворителях с низкой полярностью. Снижение приведенной вязкости полимера, синтезированного в ацетоне, обладающего максимальной полярностью по сравнению с полиарилатом, полученным в менее полярном 1,2-дихлорэтане, по-видимому, связано со специфической сольватирующей способностью ацетона. Низкая вязкость полиарилата, полученного в хлороформе, вероятно, объясняется образованием последним четвертичной аммонийной соли с триэтиламино (ТЭА) и нарушением вследствие этого эквимольности реакционной смеси.

Таблица 1

Влияние природы растворителя на выход и приведенную вязкость полиарилата

Растворитель	$\eta_{пр}$ , дл/г	Выход полимера, %	Растворимость полимера*	$\varepsilon'$ растворителя
Дихлорэтан	0,54	90	Р	10,42
Хлорбензол	0,51	87	Р	5,68
Толуол	0,42	86	Н	2,38
Бензол	0,41	86	НР	2,38
Ацетон	0,47	87	НР	20,7
Тетрагидрофуран	0,48	76	Р	7,58
Хлороформ	0,43	80	Р	4,7

(\*) Р – растворим; НР – нерастворим; Н – набухает

Зависимость приведенной вязкости и выхода полиарилата от концентрации ДАД имеет вид кривой с одним максимумом, лежащим в области концентрации 0,8 моль/л (рис. 1).

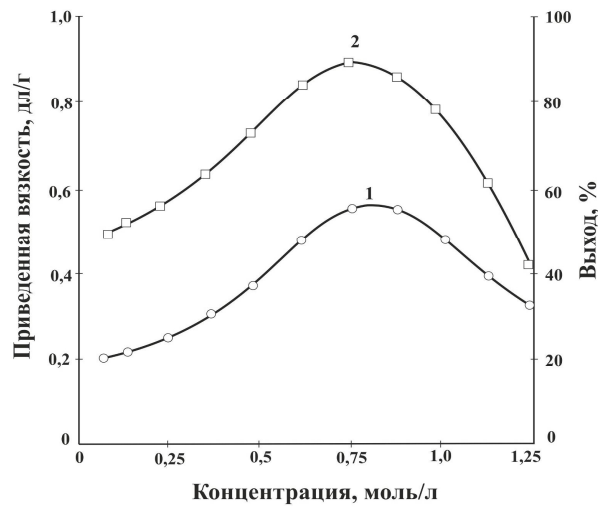


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости (1) и выхода (2) полиарилата от концентрации ДАД в дихлорэтано

Исследование зависимости приведенной вязкости и выхода ненасыщенного полиарилата от продолжительности проведения процесса показали, что при 20 °С временем, необходимым для протекания процесса на статочную глубину является 45 минут (рис. 2).

Дальнейшее увеличение продолжительности процесса не приводит к заметному увеличению выхода и приведенной вязкости полиарилата.

Из результатов исследования влияния количества ТЭА на выход и приведенную полиарилата следует, что полимер с максимальными значениями указанных параметров образуется при соотношении ДАД : ТЭА = 1:2 моль (рис. 3).

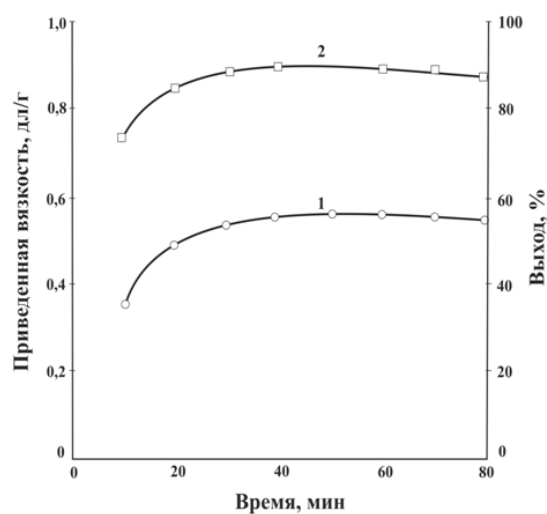


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости (1) и выхода (2) полиарилата от времени проведения реакции.

Концентрация ДАД – 0,8 моль/л. Растворитель – дихлорэтан

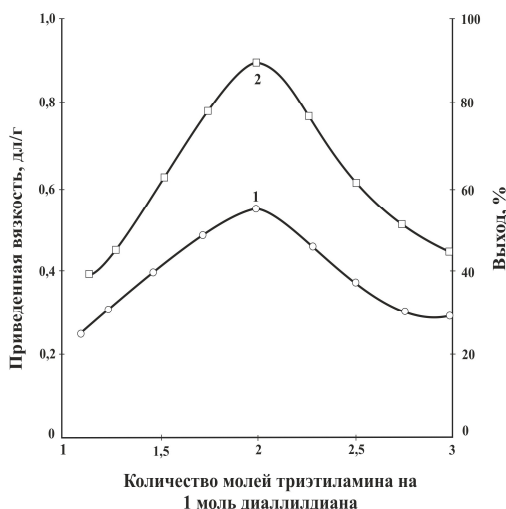


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости (1) и выхода (2) полиарилата от количества ТЭА. Растворитель-дихлорэтан, концентрация ДАД – 0,8 моль/л

Исследование влияния температуры на выход и приведенную вязкость полиарилата в интервале температур 0–80 °С в дихлорэтане (температура кипения 83 °С) показало, что данная зависимость имеет вид кривой с одним максимумом (рис. 4).

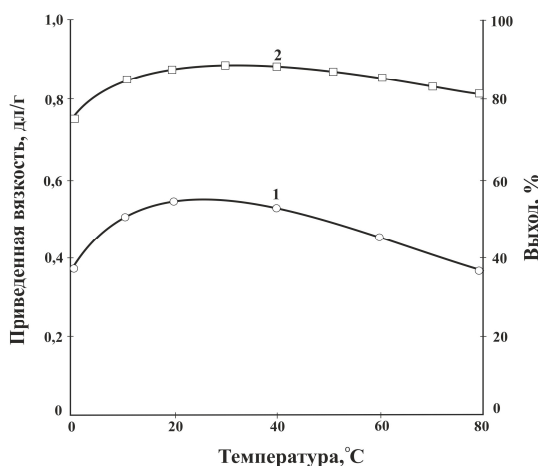


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости (1) и выхода (2) полиарилата от температуры реакции в дихлорэтане. Концентрация ДАД – 0,8 моль/л

Результаты исследования некоторых физико-химических характеристик полиарилата линейного и пространственного строения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые свойства линейного и пространственного полиарилата\*

$\eta_{пр.}$ , дл/г	Выход, %	ТГА, °С		$\sigma_{р.}$ , МПа	$\epsilon.$ , %	КИ	ММ	$T_{с.}$ , °С	$T_{тек.}$ , °С
		2 %	10 %						
0,54	94	340	399	83	42	$\frac{31,4}{34,2}$	39000	$\frac{111}{318}$	$\frac{146}{418}$
		354	435						

\* – в числителе и знаменателе приведены характеристики соответственно для линейного и пространственного полиарилата.

Термомеханические характеристики после термической обработки образцов полиарилата увеличились более чем в 2 раза. Следует отметить, что для полиарилата с высокой плотностью поперечных шивок  $T_{тек}$  не наблюдается. Термомеханические характеристики повышаются с увеличением плотности поперечных шивок в пространственно-структурированных полимерах. И это возрастание не может быть беспредельным, пределом является достижение области термической деструкции, так как для плотно сшитого полиарилата пластические деформации исключены, то течения как такового нет, а протекают деструктивные процессы.

Сравнительный анализ термостойкости линейного и пространственного полиарилата показал, что термостойкость после термообработки повышается.

Увеличение термостойкости объясняется, по-видимому, тем, что при сшивке в результате образования поперечных связей увеличивается химическая устойчивость полиарилата и уменьшается содержание аллильных групп, являющихся центрами деструктивных процессов.

Кислородный индекс (КИ) пространственного полиарилата выше, чем у линейного, вероятно это связано с тем, что аллильные группы участвуют в процессах сшивания и коксования, а также увеличивают плотность упаковки полимера.

Высокая огнестойкость и теплостойкость в сочетании с хорошими механическими показателями позволяют применять полученный полимер в качестве конструкционного материала в электротехнике, электронике, герметизирующих покрытий электронных приборов.

#### **Библиография**

1. Вологиров А.К. Синтез и исследование свойств новых огнестойких сополиарилатов // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2013. Т. III, № 5. С. 94–97.
2. Чайка А.А., Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Исследование закономерностей синтеза ненасыщенных полиэфиров методом акцепторно-каталитической поликонденсации // Исследовано в России. 2007. С. 781–789. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2007/074.pdf>.



## ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Жирикова З.М.

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

[zaira.dumaeva@mail.ru](mailto:zaira.dumaeva@mail.ru)

*В настоящей работе показано примерное постоянство ударной вязкости по мере увеличения содержания углеродных нанотрубок и нановолокон, определяемая антибатным изменением уровня локального порядка и гибкости полимерной матрицы. Это приводит к неизменности уровня молекулярной подвижности в указанных наноматериалах.*

**Ключевые слова:** наноккомпозит, углеродные нанотрубки и нановолокна, ударная вязкость, фрактальная размерность, характеристическое отношение.

## EFFECT OF CARBON NANOSTRUCTURES ON THE TOUGHNESS OF POLYMER NANOCOMPOSITES

Zhirikova Z.M.

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*In the present work, an approximate stability of the toughness is shown with an increase in the content of carbon nanotubes and nanofibers, determined by the antibiotic change in the level of local order and the flexibility of the polymer matrix. This leads to an unchanged level of molecular mobility in these nanomaterials.*

**Key words:** nanocomposite, carbon nanotubes and nanofibres, impact strength, fractal dimension, characteristic ratio.

Ударная вязкость представляет собой одно из наиболее важных свойств полимеров, характеризующее их поведение в очень жестких условиях (высокая скорость нагружения совместно с часто наносимым искусственным дефектом – надрезом) [1]. Поэтому исследованию поведения полимерных материалов в таких условиях всегда уделялось много внимания [2]. Особенно важным аспектом этих исследований является взаимосвязь структуры полимерных материалов и их ударной вязкости. В связи с этим проведен структурный анализ ударной вязкости полимерных наноккомпозитов.

В качестве матричного полимера использован полипропилен (ПП) «Каплен» марки 01030. Эта марка ПП имеет показатель текучести расплава 2,3–3,6 г/10мин, молекулярную массу  $\sim(2-3) \cdot 10^5$  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. В исследуемых наноккомпозитах ПП/УНТ содержание таунита варьировалось в пределах 0,25–3,0 масс.%. Кроме того, использованы многослойные нановолокна (УНВ) с числом слоев 20–30 и диаметром 20–30 нм с длиной порядка 2 мкм. Содержание УНВ в наноккомпозитах ПП/УНВ варьировалось в пределах 0,15–3,0 масс.%.

Наноккомпозиты ПП/УНТ и ПП/УНВ получены смешиванием компонентов в расплаве на двушнековом экструдере Thermo Haake (модель 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 (фирма Ray-Ran (Тайвань)) при температуре 503 К и давлением 8 МПа.

Ударные испытания нанокompозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ по методу Шарпи (схема трехточечного изгиба) выполнены на инструментированном маятниковом копре модели GT-7045-MD (производство Тайвань).

Как известно [3, 4], введение нанонаполнителей в полимеры в общем случае приводит к повышению их хрупкости и, соответственно, к снижению ударной вязкости  $A_p$ . Это положение справедливо и для нанокompозитов полимер/УНТ [5]. Так, введение в аморфный полиамид (фенилон С-2) 3 мас. % УНТ снижает ударную вязкость образцов без надреза от 41,4 до 26,4 кДж/м<sup>2</sup>, т.е., более чем в 1,5 раза. Однако для рассматриваемых нанокompозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ наблюдается несколько отличающееся поведение. Приведенная на рис. 1 зависимость  $A_p$  от массового содержания нанонаполнителя  $W_n$  для указанных нанокompозитов показала, что вариация  $A_p$  по мере изменения  $W_n$  невелика и близка к погрешности экспериментального определения  $A_p$ . Рассмотрим причины этого различия.

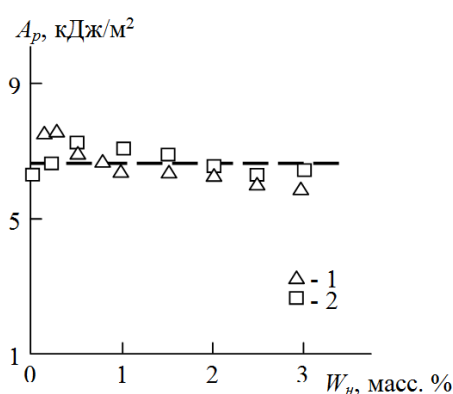


Рис. 1. Зависимости ударной вязкости  $A_p$  от массового содержания нанонаполнителя  $W_n$  для нанокompозитов ПП/УНВ (1) и ПП/УНВ (2)

Как показано в работе [6], ударная вязкость  $A_p$  полимерных материалов всегда растет по мере повышения уровня молекулярной подвижности в них. В рамках фрактального анализа указанный уровень можно оценить с помощью фрактальной размерности участка цепи между областями локального порядка (нанокластерами)  $D_y$ , которая варьируется в пределах 1÷2 [7]. При  $D_y = 1,0$  цепь полностью вытянута между точками ее фиксации (нанокластерами) и ее молекулярная подвижность подавлена. При  $D_y = 2,0$  уровень молекулярной подвижности является максимальным и типичным для каучукоподобного состояния полимеров [7]. Величину  $D_y$  можно рассчитать с помощью следующего уравнения [7]:

$$\frac{2}{\Phi_{\text{кл}}} = C_{\infty}^{D_y}, \quad (1)$$

где  $\Phi_{\text{кл}}$  — относительная доля нанокластеров,  $C_{\infty}$  — характеристическое отношение. Параметры  $\Phi_{\text{кл}}$  и  $C_{\infty}$  определяются согласно уравнениям (2) и (3), соответственно [7]:

$$d_f = 3 - 6 \left( \frac{\Phi_{\text{кл}}}{C_{\infty} S} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$$C_{\infty} = \frac{2d_f}{d(d-1)(\Phi_{\text{кл}} - d_f)} + \frac{4}{d}. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены значения фрактальной размерности  $D_y$ , рассчитанной согласно уравнениям (1)–(3), для исследуемых нанокompозитов. Как можно видеть, выполняются условия  $D_y \approx \text{const}$ , причем средняя величина  $D_y$  для нанокompозитов ПП/УНВ несколько выше (на 3,4 %), чем для ПП/УНТ. Такое соотношение величин  $D_y$  отвечает соотношению значений  $A_p$ : последние также несколько выше

для ПП/УНВ. Следовательно для исследуемых нанокомпозитов условие  $A_p \approx \text{const}$  определяется условием  $D_y \approx \text{const}$ .

Таблица 1

Структурные и механические характеристики нанокомпозитов ПП/УНТ и ПП/УНВ

Нанокомпозит	$W_n$ , мас. %	$A_p$ , кДж/м <sup>2</sup>	$\phi_{кл}$	$C_\infty$	$D_y$
ПП/УНТ	0	6,2	0,275	4,79	1,261
	0,25	6,6	0,243	5,20	1,279
	0,50	7,2	0,238	5,27	1,283
	1,0	7,0	0,241	5,24	1,277
	1,5	6,8	0,227	5,44	1,285
	2,0	6,5	0,212	5,72	1,284
	2,5	6,3	0,206	5,83	1,289
	3,0	6,3	0,196	6,05	1,291
ПП/УНВ	0,15	7,5	0,208	5,55	1,324
	0,25	8,4	0,204	5,63	1,321
	0,50	7,0	0,198	5,74	1,324
	0,75	6,6	0,185	6,02	1,326
	1,0	6,3	0,181	6,13	1,325
	1,5	6,3	0,175	6,26	1,328
	2,0	6,3	0,177	6,21	1,328
	2,5	6,0	0,175	6,26	1,328
	3,0	5,8	0,177	6,21	1,328

Рассмотрим физические основания выполнения последнего условия. На рис. 2 приведены зависимости  $\phi_{кл}$  ( $W_n$ ) и  $C_\infty$  ( $W_n$ ) для нанокомпозита ПП/УНТ (для ПП/УНВ они имеют аналогичный вид, см. табл. 1). Как следует из графиков рис. 2, указанные зависимости имеют противоположные тенденции изменения по мере роста  $W_n$ : снижению  $\phi_{кл}$  соответствует повышение  $C_\infty$ . Одновременная реализация этих двух эффектов определяет выполнение условия  $D_y \approx \text{const}$  согласно уравнению (1).

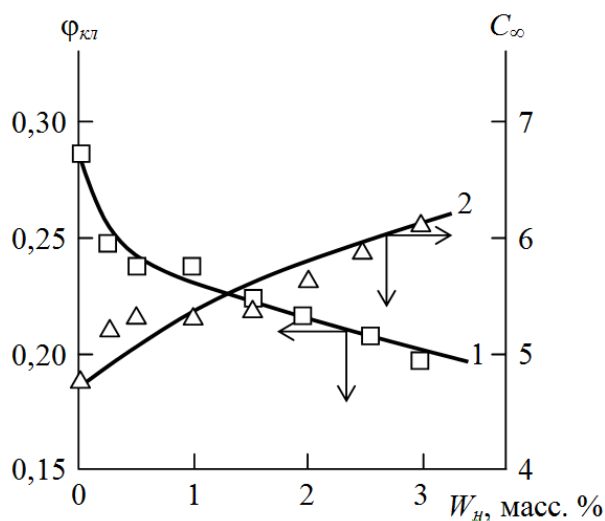


Рис. 2. Зависимости относительной доли нанокластеров  $\phi_{кл}$  (1) и характеристического отношения  $C_\infty$  (2) от массового содержания нанонаполнителя  $W_n$  для нанокомпозитов ПП/УНТ

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты показали, что примерное постоянство ударной вязкости по мере вариации содержания углеродных нанотрубок определяется антибатным изменением уровня локального порядка и гибкости цепи полимерной матрицы, что приводит к неизменности уровня молекулярной подвижности в указанных наноматериалах.

### **Библиография**

1. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Фрактальная механика полимерных материалов. Нальчик: КБГУ, 2008. 312 с.
2. Бакнелл К.Б. Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981. 328 с.
3. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрансатом, 2008. 363 с.
4. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. Synergetics and fractal analysis of polymer composites filled with short fibers. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. 223 p.
5. Козлов Г.В., Буря А.И., Яновский Ю.Г., Липатов Ю.С. Фрактальные оценки механизма усиления полимерных композитов углеродными нанотрубками // Механика композиционных материалов и конструкций. 2007. Т. 13, № 3. С. 331–340.
6. Козлов Г.В., Misra R.D.K., Афашагова З.Х. Структурная модель ударной вязкости дисперсно-наполненных полимерных нанокомпозитов // Нанотехника. 2009. № 2(18). С. 71–74.
7. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА УСИЛЕНИЯ  
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**Жирикова З.М.**

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

**zaira.dumaeva@mail.ru**

*Исследованы механические свойства нанокомпозитов на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и диглицидилового эфира дифенилпропана (ДЭД), наполненных углеродными нанотрубками. Показана определяющая роль межфазных взаимодействий в усилении указанных наноматериалов. Обнаружено, что основным армирующим элементом нанокомпозитов в этом случае являются межфазные области.*

**Ключевые слова:** нанокомпозит, углеродные нанотрубки, усиление, межфазная адгезия, кольцеобразные структуры.

**PECULIARITIES OF MECHANISM  
OF STRENGTHENING POLYMER COMPOSITES BY CARBON NANOTUBES**

**Zhirikova Z.M.**

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*The mechanical properties of nanocomposites based on the epoxydian resin ED-20 and diglycidyl ether of diphenylpropane (DED) filled with carbon nanotubes are studied. The decisive role of interphase interactions in the enhancement of these nanomaterials is shown. It was found that the main reinforcing element of nanocomposites in this case are the interphase regions.*

**Key words:** nanocomposite, carbon nanotubes, reinforcement, interfacial adhesion, annular structures.

Введение небольших количеств углеродных нанотрубок (УНТ) в полимеры приводит к существенному повышению механических свойств, которое характеризуется степенью усиления  $E_n/E_m$  (где  $E_n$  и  $E_m$  – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно). Так, введение 0,0009–0,10 масс. % УНТ в эпоксиполимер позволяет получить значения  $E_n/E_m = 1,06–1,38$  [1]. Отметим, что для достижения такой же степени усиления в случае полимерных композитов, наполненных короткими волокнами, требуется введение ~ 15 масс. % наполнителя, т.е., примерно в 150 раз больше [2]. Целью работы является теоретический анализ эффекта усиления на примере нанокомпозитов эпоксиполимер/углеродные нанотрубки [1].

Экспериментальные данные, необходимые для дальнейших оценок ( $E_n$ ,  $E_m$  массовое содержание УНТ  $W_n$ ) двух серий нанокомпозитов на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 (ЭД/УНТ) и диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДЭД/УНТ), наполненных УНТ, приняты согласно данным работы [1].

Углеродные нанотрубки диаметром от 1,2 до 1,6 нм, длиной  $\leq 2$  мкм (модуль упругости  $1,2 \pm 0,24$  ТПа, плотность ~ 1,1 г/см<sup>3</sup>) получали электродуговым методом с очисткой (до 95 %) газовой фазой окислением и промывкой в соляной кислоте [1].

Использование электронных микрофотографий (рис. 1) нанокомпозитов [1] позволило оценить диаметр УНТ  $D_n$  (~50 нм), их длину  $L_n$  (~ 2 мкм) и радиус их изгиба  $R_n$ .

Как показано ранее [3], углеродные нанотрубки (нановолокна) в структуре нанокомпозита

формируют кольцевые структуры с радиусом  $R_n$ , которые оказывают существенное влияние на механические свойства нанокompозитов: уменьшение  $R_n$  приводит к ухудшению свойств нанокompозитов полимер/УНТ, в частности, к снижению степени усиления ( $E_n/E_m$ ) по сравнению с достижимой теоретически. Величину  $R_n$  можно рассчитать в рамках перколяционной модели [4]:

$$R_n = \left( \frac{\pi L_n r_n^2}{8\varphi_n} \right)^{1/3}, \quad (1)$$

где  $r_n$  – радиус нанотрубки,  $\varphi_n$  – объемное содержание нанонаполнителя.

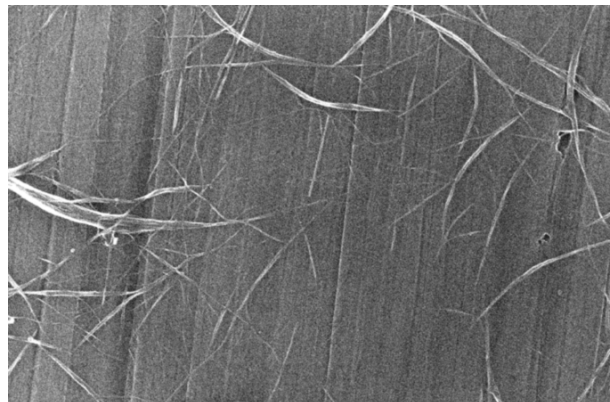


Рис. 1. Морфология отдельных тяжей нанотрубок в порошке УНТ [1]

Величина  $\varphi_n$  определяется согласно известной формуле [4]:

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

где  $\rho_n$  – плотность нанонаполнителя, оцениваемая с помощью эмпирической формулы [5]:

$$\rho_n = 0,188(D_n)^{1/3}. \quad (3)$$

Расчеты согласно уравнению (1) показали, что величина  $R_n$  для рассматриваемых нанокompозитов варьируется в пределах 0,80–3,90 мкм, что хорошо согласуется с упомянутой выше оценкой этого параметра по электронным микрофотографиям (рис. 1), приведенным в работе [1]. Следует отметить, что высокие значения  $R_n$  обусловлены очень малой величиной  $\varphi_n$ . Порог перколяции нанотрубок  $\varphi_c$  можно определить согласно уравнению [5]:

$$\varphi_c = \frac{\pi}{12} \left( \frac{D_n}{2L_n} \right). \quad (4)$$

Для рассматриваемых УНТ значение  $\varphi_c = 0,00164$ , тогда как максимальное значение  $\varphi_n$  для нанокompозитов ЭД/УНТ и ДЭД/УНТ составляет 0,00133, т.е.,  $\varphi_n < \varphi_c$ .

Авторы работы [1] показали, что в рассматриваемых нанокompозитах, видоизмененных взаимодействием полимерной матрицы с углеродными нанотрубками, радиус изгиба  $R_n$  очень велик и отношение  $R_n/D_n$  варьируется в пределах 14-153. Теоретические расчеты, выполненные в работе [5] предполагают, что модуль упругости межфазных областей в 3–4 раза выше соответствующего показателя для полимерной матрицы. Это означает, что межфазная область является таким же армирующим элементом нанокompозита, как и собственно нанонаполнитель. Поэтому величину  $E_n/E_m$  можно оценить из следующего перколяционного соотношения [4]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (5)$$

где  $\varphi_{mf}$  – относительная доля межфазных областей.

Оценки  $\varphi_{mf}$  с помощью соотношения (5) показали, что ее величина варьируется в пределах 0,040–0,130, т.е. в 30–2440 раз превышает величину  $\varphi_n$ . Иначе говоря, для нанокompозитов уравнение (5) можно переписать следующим образом:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_{mf})^{1,7}, \quad (6)$$

тогда как для композитов с наполнителем микронных размеров это соотношение имеет следующий вид [5]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n)^{1,7}. \quad (7)$$

Сравнение уравнений (6) и (7) наглядно демонстрирует определяющую роль межфазных взаимодействий в усилении указанных нанокompозитов [6].

На рис. 2 приведена зависимость относительной доли межфазных областей  $\varphi_{mf}$  от радиуса изгиба УНТ  $R_n$  для нанокompозитов на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 (ЭД/УНТ) и диглицидилового эфира дифенилолпропана (ДЭД/УНТ) при различных содержаниях углеродных нанотрубок (УНТ). Как видно из рис. 2, наблюдается рост  $\varphi_{mf}$  по мере увеличения  $R_n$ , что подтверждает роль геометрии УНТ ( $R_n$ ,  $L_n$  и  $D_n$ ) в определении свойств полимерных нанокompозитов, наполненных углеродными нанотрубками (нановолокнами) [3].

Как известно [4], величины  $\varphi_{mf}$  и  $\varphi_n$  связаны между собой следующим соотношением

$$\varphi_{mf} = c b_a \varphi_n, \quad (8)$$

где  $c$  – коэффициент, равный для УНТ  $\sim 2,4$  [5],  $b_a$  – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии.

Параметр  $b_a$  позволяет проводить четкую качественную градацию уровня межфазной адгезии:  $b_a = 0$  означает отсутствие взаимодействий наполнитель – полимер,  $b_a = 1,0$  – совершенную (по Кернеру) межфазную адгезию и  $b_a > 1,0$  определяет эффект наноадгезии. Для дисперсно-наполненных нанокompозитов получена величина  $b_a \leq 1,5$ , для нанокompозитов с агрегированными УНТ –  $b_a \leq 10$  [5]. Расчет согласно уравнению (8) показал, что для нанокompозитов ЭД/УНТ  $b_a = 12,5–615$ , для ДЭД/УНТ  $b_a = 337–3300$ . Такие anomalно высокие значения  $b_a$  объясняют роль межфазных областей в усилении нанокompозитов и соответствуют представлениям авторов [1] о дальнедействии поверхности УНТ в формировании этих областей. На рис. 3 приведена зависимость  $b_a$  ( $R_n$ ) для рассматриваемых нанокompозитов, которая, как и ранее [4], показала существенную зависимость уровня межфазной адгезии от геометрии УНТ.

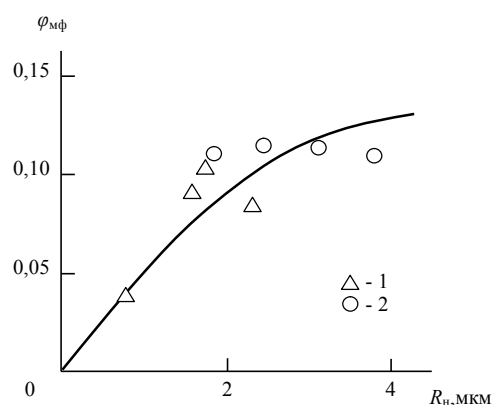


Рис. 2. Зависимость относительной доли межфазных областей  $\varphi_{mf}$  от радиуса изгиба УНТ  $R_n$  для нанокompозитов ЭД/УНТ (1) и ДЭД/УНТ (2)

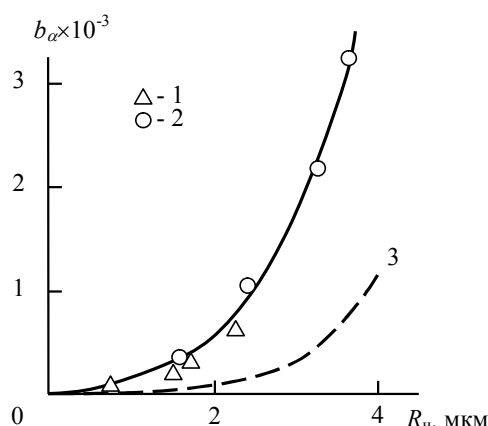


Рис. 3. Зависимости параметра  $b_a$  от радиуса кольцеобразных структур УНТ  $R_n$  для нанокompозитов с неагрегированным нанонаполнителем ЭД/УНТ (1), ДЭД/УНТ (2) и с агрегированным УНТ [3] (3)

Таким образом, полученные результаты подтверждают определяющую роль межфазных взаимодействий в формировании структуры и свойств нанокompозитов полимер/УНТ. Исходным этапом этого процесса следует считать агрегацию УНТ.

### **Библиография**

1. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Рябенко А.Г., Лесничная В.А., Зверева Г.И., Крестинин А.В. Эпоксидные композиты со сверхмалыми концентрациями однослойных углеродных нанотрубок // *Высокомолекулярные соединения А*. 2011. Т. 53, № 6. С. 897–905.
2. Kozlov G.V., Yanovskii Yu.G., Zaikov G.E. Synergetics and Fractal Analysis of Polymer Composites Filled with shot fibers. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011. 223 p.
3. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Жирикова З.М., Алоев В.З., Карнет Ю.Н. Геометрия углеродных нанотрубок в среде полимерных композитных матриц // *Механика композиционных материалов и конструкций*. 2012. Т. 18, № 1. С. 131–153.
4. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
5. Bridge B. Theoretical modelling of the critical volume fraction for percolation conductivity in fibre-loaded conductive polymer composites // *J. Mater. Sci. Lett.* 1989. V. 8, № 2. P. 102–103.
6. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы // *Российский химический журнал*. 2002. Т. 46, № 5. С. 50–56.



**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ  
В НЕКОТОРЫХ ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ**

<sup>1</sup>Инаркиева З.И., <sup>2</sup>Бажева Р.Ч., <sup>1</sup>Парчиева М.М., <sup>1</sup>Ялхороева М.А., <sup>2</sup>Бажев А.З., <sup>2</sup>Хараев А.М.

<sup>1</sup>*Ингушский государственный университет*

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

izareta2012@mail.ru

*Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучены основные температурные переходы в поликарбонате и поликарбонат-политетраметиленоксидных блок-сополимерах, полученных акцепторно-каталитической поликонденсации в растворе.*

**Ключевые слова:** поликарбонат, температура стеклования, поликарбонат-политетраметиленоксидные блок-сополимеры, температура плавления, кристалличность.

**TEMPERATURE AND PHASE TRANSITIONS  
IN SOME FATERAL AROMATIC POLYMERS**

<sup>1</sup>Inarkieva Z.I., <sup>2</sup>Bazheva R.Ch., <sup>1</sup>Parchieva M.M., <sup>1</sup>Yalhoroeva M.A., <sup>2</sup>Bazhev A.Z., <sup>2</sup>Kharaev A.M.

<sup>1</sup>*Ingush State University*

<sup>2</sup>*Kabardino-Balkarian State University*

*The main temperature transitions in polycarbonates and polycarbonate – polytetramethylenoxide block copolymer resins, obtained by acceptor-catalytic polycondensation in solution, were studied by the method of differential scanning calorimetry.*

**Key words:** polycarbonate, glass transition temperature, polycarbonate – polytetramethylenoxide block copolymer resins, melting temperature, crystallity.

Физико-химические свойства полимеров, и особенно, блок-сополимеров (БСП), в значительной степени определяются их фазовым состоянием и морфологией фаз [1]. Поэтому эти характеристики полимеров очень важны для понимания ряда процессов, происходящих при их переработке и эксплуатации.

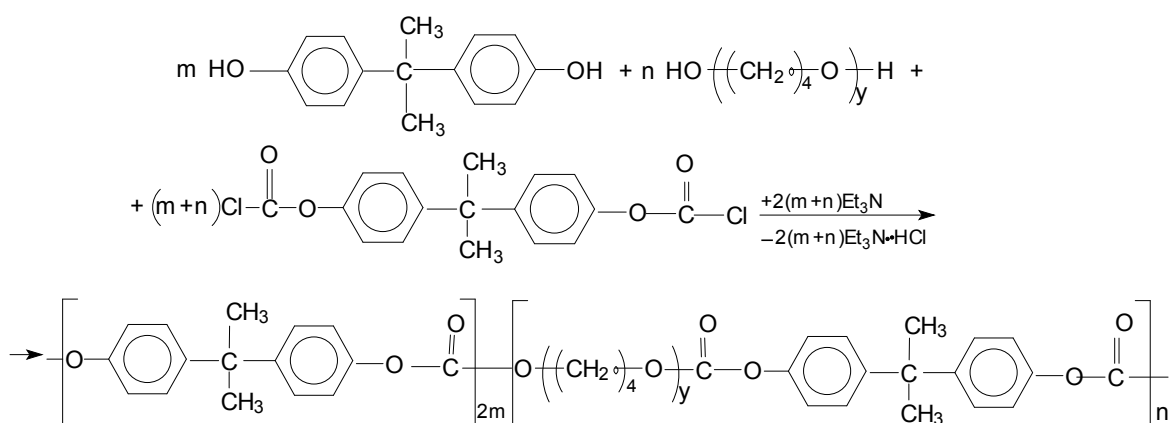
Известно, что макромолекулы поликарбоната (ПК) характеризуются большой жесткостью, ограниченным вращением ароматических ядер и поэтому имеют слабую тенденцию к кристаллизации. Промышленный ПК представляет собой стеклообразный полимер, в котором, наряду с ближним порядком, имеются упорядоченные области дальнего порядка. Степень кристалличности ПК обычно не превышает 10–15 %, и только после специальной обработки образцов может достигать 30–40 % [2, 3].

Оценка физической структуры БСП представляет особый интерес. Из литературы известно, что характер фазового разделения и морфологии фаз в БСП зависит от химического строения блоков, молекулярной массы и порядка чередования блоков в макромолекулах, от способности к кристаллизации составляющих блоков, а также от предыстории образца [4–10]. Также известно, что если один из компонентов способен кристаллизоваться, то влияние второго аморфного компонента на процесс выделения кристаллической фазы и состоянии конечной кристаллической структуры в полиблочных блок-сополимерах может приводить к более значительным изменениям по сравнению с кристаллизацией гомополимеров.

Исследование фазовых и релаксационных переходов методом сканирующей калориметрии, а также наблюдения под оптическим микроскопом и данные по испытанию механических свойств показали, что характер фазовых разделений в полиблочных полиариленсульфоноксид-полиэтиленоксидных (ПАСО-ПЭО) блок-сополимерах при постоянном значении молекулярной массы ПАСО определяется содержанием кристаллизующегося компонента: в зависимости от состава наблюдается образование однофазных растворов, аморфно-аморфное и аморфно-кристаллическое разделения. Критические составы начала обоих процессов фазовых разделений определяются соотношением молекулярных масс блоков. Установлено, что фазовое состояние исследованных полиблочных блок-сополимеров, получаемых поликонденсационным методом, не зависит от условий синтеза, определяющих регулярность чередования блоков в макромолекуле блок-сополимера, а также от химической природы удлинителя цепи [6].

В данной работе изучены температурные переходы в поликарбонат-политетраметиленоксидных (ПК-ПТМО) блок-сополимерах, полученных методом акцепторно-каталитической поликонденсации в растворе по схеме (молекулярная масса олиготетраметиленоксида  $MM=2000$ ) [11]:

Для выявления температурных переходов и оценки фазового состояния блоков в поликарбонат-политетраметиленоксидных блок-сополимерах был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Исследования ПК и ПК-ПТМО блок-сополимеров были проведены с помощью сканирующего калориметра ДСК-2 фирмы «Перкин-Элмер» в температурном интервале от 173 до 523 К при скорости нагрева 40 град/мин. Точность измерения составляла 1–2 град. После первого сканирования образец резко охлаждали до начальной температуры и проводили повторное сканирование закаленного образца.



Для сравнения были сняты калориметрические кривые для ПК и ПТМО. На термограмме для ПК наблюдали только один перегиб при 417 К, соответствующий температуре его стеклования. Переход, связанный с плавлением ПК отсутствовал, т.е. поликарбонатная пленка имела аморфную структуру. Однако, как уже указывалось, по литературным данным ПК в определенных условиях кристаллизуется, и его температура плавления находится в интервале 493–503 К [2, 3].

Поликарбонат-политетраметиленоксидные БСП были исследованы в виде пленок, полученных методом полива из раствора, и в виде порошков. Так как образцы имели разную предысторию, то все они приводились к одинаковым условиям путем прогрева до 573 К и быстрого охлаждения (320 град/мин) до 153 К.

Для ПТМО с молекулярной массой 2000 и концевыми гидроксильными группами найдены следующие температурные переходы:  $T_c = 192$  К,  $T_{пл} = 300$  К, теплота плавления  $Q_{пл} = 21,4$  кал/г. С целью интерпретации данных, полученных с помощью ДСК для ПК-ПТМО блок-сополимеров, был синтезирован модельный полимер, состоящий из блоков ПТМО с  $MM=2000$ , удлиненных с помощью бисхлорформата бисфенола А. Оказалось, что температуры переходов такой модели несколько отличаются от переходов в ПТМО с гидроксильными группами:  $T_c = 197$  К,  $T_{пл} = 294$  К,  $Q_{пл} = 23,2$  кал/г.,  $T_{кр.} = 268$  К.

Калориметрические исследования показали, что блоки ПК и ПТМО в таких блок-сополимерах частично совмещены. Зависимости температур переходов представлены в таблице.

Как видно из таблицы, во всех образцах в высокотемпературной области наблюдаются средние температуры стеклования, отличные от  $T_c$  гомополимеров. С увеличением содержания блоков ПТМО значения  $T_c$  смещаются в область низких температур. Причем, для БСП, содержащих до 40 % масс. блоков ПТМО, происходит частичное совмещение блоков ПК и ПТМО, и для них наблюдается только  $T_{c1}$  пластифицированной ПК фазы и  $T_{пл2}$  ПТМО фазы. При содержании блоков ПТМО в БСП более 30 % масс. происходит их более полное выделение в отдельные фазы, которые характеризуются своими температурами стеклования ( $T_{c2}$ ) и плавления ( $T_{пл2}$ ). Одновременно проявляется температура плавления кристаллической ПК фазы ( $T_{пл1}$ ). Температура  $T_{c1}$  по-прежнему снижается, что свидетельствует о частичной совместимости блоков ПК и ПТМО и в этой области составов БСП.

Таблица

Основные температурные переходы в ПК-ПТМО блок-сополимерах

Содержание блоков в ПК-ПТМО БСП		$T_c$ ПК фазы, К	$T_c$ ПТМО фазы, К	$T_{пл}$ ПК фазы, К	$T_{пл}$ ПТМО фазы, К
ПК	ПТМО				
100	0	422	–	493	–
90	10	415	–	–	294
80	20	403	–	–	293
70	30	395	–	–	295
60	40	343	189	493	291
50	50	338	191	494	290
40	60	323	195	493	289
0	100	–	192		294

Теплота плавления кристаллической фазы, образованной блоками ПК, и степень кристалличности возрастают с увеличением содержания блоков ПТМО. Максимальная степень кристалличности (около 16 %) в изученном ряду достигается при содержании блоков ПТМО, равном 60 % масс. Найдено, что ПК-ПТМО блок-сополимеры чувствительны к изменению режима нагрев-охлаждение. Например, многократное проведение процессов нагрев-охлаждение приводит к снижению  $T_{c1}$  на 5–7 градусов. Можно предположить, что наблюдаемое явление связано с частичной термоокислительной деструкцией БСП, а также с реакцией межцепного обмена. И то, и другое должно приводить к улучшению совместимости блоков ПК и ПТМО. При многократном прогреве-охлаждении БСП, наряду со снижением  $T_{c1}$ , наблюдается уменьшение теплоты плавления кристаллической ПТМО фазы. Температура плавления ПК фазы при этом практически не изменяется.

Представленные данные результаты свидетельствуют о том, что в ПК-ПТМО блок-сополимерах происходит микрофазовое разделение жестких и эластичных блоков. Так как блоки ПК и ПТМО могут кристаллизоваться, то фиксируются как температуры стеклования, так и температуры плавления различных фаз.

Таким образом, химической модификацией можно устранить некоторые недостатки поликарбоната на основе бисфенола А, такие как, в частности, высокие остаточные напряжения, медленно идущие релаксационные процессы, низкая адгезия, низкая теплостойкость, невысокая гидролитическая устойчивость, что существенно ограничивают области его применения, и расширить марочный ассортимент данного полимера.

### Библиография

1. Ношей А., Мак-Грант Дж. Блок-сополимеры. Критический обзор: пер. с англ. М.: Мир, 1980. 478 с.
2. Хараев А.М. Бажева Р.Ч., Чайка А.А. Композиционные материалы на основе поликарбоната // Пластические массы. 2006. № 8. С. 26–31.

3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А., Барокова Е.Б. Химическая модификация поликарбоната // Пластические массы. 2006. № 9. С. 25–31.
4. Калашникова В.Г. Особенности структурообразования в кристаллизующихся блок-сополимерах. Научно-технические прогнозы в области полимеров. М.: НИИТЭХИМ, 1978.
5. Аксенов А.И., Аксенова Г.С., Семенкина Г.М. и др. Рукопись деп. в ВИНТИ. М. деп. 2290-81. Оpubл. в РЖХ им. 1981. 15. С. 3.
6. Волегова И.А. Кристаллизация и плавления блок-сополимеров полиблочного строения с одним кристаллизующимся компонентом (на примере полиариленсульфоноксида и полиэтиленоксида): дисс. ... канд. хим. наук. М., 1984. 140 с.
7. Кяров А.А., Бажева Р.Ч., Хараев А.М. Изучение совместимости композиционных материалов на основе поликарбоната // Новые полимерные композиционные материалы. Нальчик, 2010. С. 34–38.
8. Бажева Р.Ч., Бесланеева З.Л., Сторожук И.П. и др. Фазовые и релаксационные свойства поликарбонат – политетраметиленоксидных блок-сополимерах // Вестник Кабардино-Балкарского государственного университета. 2003. № 5. С. 87–92.
9. Бажева Р.Ч., Керефова Л.Ю., Хараев А.М., Хасбулатова З.С. Блок-сополимеры на основе полиэфиров ароматического и алифатического строения // Известия Чеченского государственного педагогического института. 2012. № 1 (6). С. 346–357.
10. Bazheva R.C., Kharayev A.M., Mikitayev A.K., Shustov G.B., Beslaneeva Z.L. Temperature transitions in polycarbonate-polytetramethylenoxide block copolymer resins: Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications. 2006. С. 151–154.
11. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Сторожук И.П. Синтез и некоторые свойства поликарбонат-полиалкиленоксидных блок-сополимеров // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 3. С. 42–43.

**ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ПОЛИГЕТЕРОАРИЛЕНОВ  
С УЛУЧШЕННОЙ ПЕРЕРАБАТЫВАЕМОСТЬЮ В ИЗДЕЛИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПОЛИНИТРОЗАМЕЩЕНИЯ**

**Кумыков Р.М., Иттиев А.Б.**

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

**\*volars1@mail.ru**

*Получены не описанные ранее новые бис(3-нитрофталаимид)арилены, содержащие гибкие «мостиковые» группировки. Показано, что большинство этих мономеров может быть синтезировано на основе производных хлорала. Взаимодействием этих соединений с бис-фенолями с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения получены полигетероарилены, сочетающие повышенную растворимость в органических растворителях с высокими термическими и прочностными характеристиками.*

**Ключевые слова:** полигетероарилены, полинитрозамещение, огнестойкость, растворимость, термостойкость, деструкция.

**PRODUCTION OF NEW POLYGETEROARYLENE WITH IMPROVED PROCESSING INTO  
THE PRODUCT USING THE REACTION OF NUCLEOPHILIC POLYNITRO-SUBSTITUTION**

**Kumikov R.M., Ittiev A.B.**

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*It was obtained not previously described new bis (3-nitrothalimide) arylenes containing flexible «bridging». It is shown that most of these monomers can be synthesized on the basis of chloral derivatives. The interaction of these compounds with bis-phenols using the reaction of nucleophilic polynitro substitution yielded polyheteroarylenes, which combine increased solubility in organic solvents with high thermal and strength characteristics.*

**Key words:** polyheteroarylenes, polynitro substitution, fire resistance, solubility, heat resistance, destruction.

**Введение**

Поиск новых функциональных групп, используемых в реакциях поликонденсации должны определять достаточно высокую реакционную способность мономеров, не снижая их доступности и не повышая их токсичности. Определяющее значение имеет и строение исходных мономеров, которое определяло бы свойства и растворимость целевых полимеров. В этом аспекте динитросоединения, содержащие фталиимидные циклы, в сочетании с гибкими «мостиковыми» группами представляются уникальными.

В рамках данного исследования была предпринята попытка получения полигетероариленов (ПГА) с удовлетворительными характеристиками для их переработки в изделия в более мягких условиях на основе доступного сырья – производных хлорала, с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения.

Согласно работе [1] нитрогруппы, активированные двумя карбонилами, вступают в реакции нуклеофильного полинитрозамещения, в частности эффективна активация в циклических имидах.

Синтез *бис*(нитрофталимид)ариленов [1, 2] осуществляется в мягких температурных условиях (25–70 °С), протекает достаточно быстро (~1 ч) и приводит к получению целевых продуктов с высокими выходами (>95 %).

### Экспериментальная часть

#### Синтез мономеров

*Бис*(3-нитрофталимид)арилены были получены согласно работам [1, 2]. Продукты были очищены перекристаллизацией из ДМФА. Т пл. 1,1-дихлор-2,2-*бис*[4(3-нитрофталимид)фенил]этилена, 4,4'-*бис*(3-нитрофталимид)бензо-фенона и 1,2-*бис*[4(3-нитрофталимид)фенил]ацетилен, соответственно равны: 211–212, 247–249 и 237–237,5 °С.

#### Синтез полимеров

Синтез ПГА с высокими выходами (96–100 %) и термическими характеристиками с применением реакции нуклеофильного полинитрозамещения [3, 4] осуществляли в целом в сравнительно мягких условиях в диполярных апротонных растворителях при температуре 50–70 °С в течение 1 ч.

#### Исследование ПГА

Приведенные вязкости ПГА измеряли для 0,5 %-ных растворов полимеров в N-метил-2-пирролидоне (МП) при 25 °С с применением вискозиметра Оствальда.

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

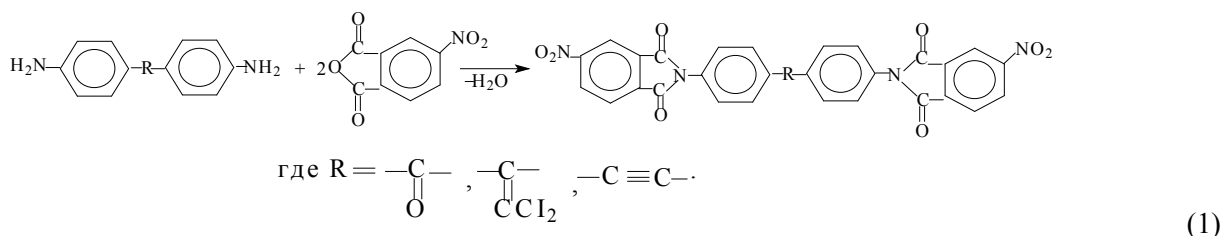
Термостойкость ПГА изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5 % исходной массы ПГА.

Температуры размягчения ПГА определяли на приборе Цейтлина.

Кислородные индексы ПГА определяли на приборе Stanton-Rekraft.

### Обсуждение результатов

*Бис*(3-нитрофталимид)арилены [3-5] были получены взаимодействием двукратных мольных количеств 3-нитрофталевого ангидрида с *бис*(*n*-амино фенил)ариленами – производными хлорала в среде МП в соответствии со следующей схемой (1):



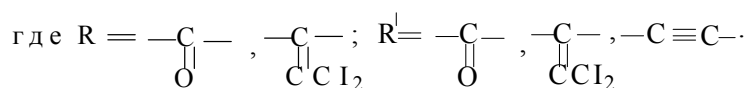
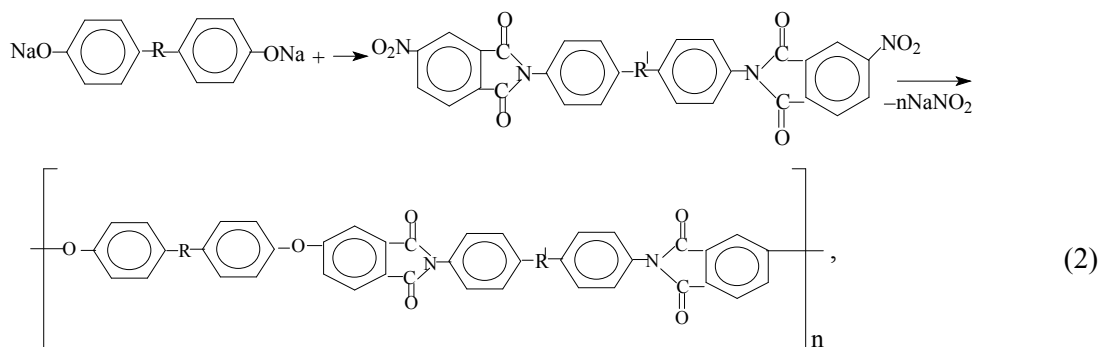
1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-аминофенил)этилен был получен в результате постадийного процесса, включающего конденсацию хлорала с двукратным мольным количеством бензола; нитрование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-дифенилэтана; дегидрохлорирование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-*бис*(*n*-нитрофенил)этана до 1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-нитрофенил)этилена; восстановлением 1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-нитрофенил)этилена до 1,1-дихлор-2,2-*бис*(*n*-аминофенил)этилена.

4,4'-даминобензофенон был получен в результате окисления 1,1-ди-хлор-2,2-*бис*(*n*-нитрофенил)этана до 4,4'-динитробензофенона и восстановлением последнего до 4,4'-диаминобензофенона [1, 5].

1,2-*бис*(*n*-аминофенил)ацетилен был получен из 4,4'-диаминобензофенона действием хлорного железа, в результате которого происходит изменение структуры соединения [1, 5].

Строение всех полученных полупродуктов и мономеров было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Синтез ПГА был осуществлен взаимодействием синтезированных *бис*(нитрофталимид)ариленов, содержащих центральные дихлорэтиленовые, кетонные и ацетиленовые группы с *бис*-фенолятами – производными хлорала в соответствии со следующей схемой (2):

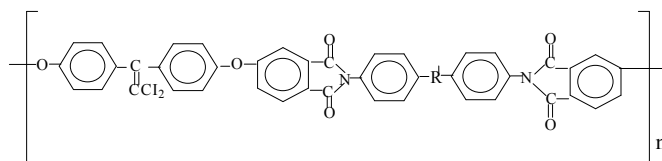


Синтез ПГА с применением процесса полинитрозамещения проводили в модифицированных условиях при полном отсутствии влаги [5].

Условия синтеза ПЭФИ на основе динитрофталимидов и 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-оксифенил)этилена, наряду с некоторыми их характеристиками, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия синтеза и некоторые характеристики ПФИ на основе динитрофталимидов и 1,1-дихлор-2,2-бис(*n*-оксифенил)этилена общей формулы:

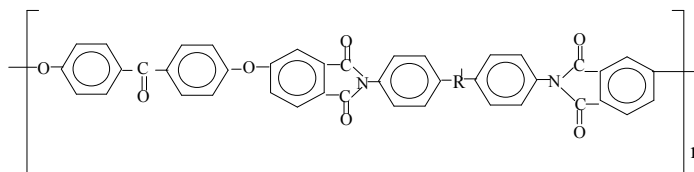


$\text{--R}'\text{--}$	Растворитель	$T_{\text{реакции}}$ , °C	Время реакции, °C	$\eta_{\text{прив.}}$ , дл/г N-МП, 25°C	$T_{\text{разм.}}$ , °C	$T_{\text{дестр.}}$ , °C	КИ, %	Предельное удл., %	Предел прочн. при изгибе, МПа
$\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{--}$	ДМСО/ толуол	60	1	0,77	250	480	62	89,0	152,3
$\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{--}$	ДМСО/ толуол	60	1	0,69	277	510	45,3	96,4	148,7
$\text{--}\text{C}\equiv\text{C}\text{--}$	ДМСО/ толуол	60	1	0,64	270	490	47	91,7	145,9

В аналогичных условиях были получены ПГА на основе синтезированных динитрофталимидов и 4,4'-диоксибензофенона; некоторые характеристики полученных полимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2

Некоторые характеристики ПГА на основе динитрофталимидов и 4,4'- диоксибензофенона



–R–	$\eta_{\text{прив.}}$ , дл/г N-МП, 25°	$T_{\text{разм.}}$ , °C	$T_{\text{дест.}}$ , °C	КИ, %	Предельное удл., %	Предел прочн. при изгибе, МПа
$\begin{array}{c} \text{—C—} \\    \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	0,71	280	480	51	81	149
$\begin{array}{c} \text{—C—} \\    \\ \text{O} \end{array}$	0,63	295	500	42	93	149,7
$\text{—C}\equiv\text{C—}$	0,58	287	480	44	89	146

В целом реакции полинитрозамещения быстро протекают в сравнительно мягких условиях; при использовании диполярных апротонных растворителей или их смеси с толуолом образуются сравнительно высокомолекулярные полимеры (табл. 1, 2).

Следует отметить, что важным фактором, влияющим на скорость реакции, является скорость растворения мономеров; это определяет возможность образования сравнительно высокомолекулярных полимеров даже при некотором отклонении от эквимольности мономеров.

Для повышения растворимости мономеров синтез осуществляли при повышенных температурах, однако в ряде случаев увеличение температуры и продолжительности реакции приводило к получению более низкомолекулярных продуктов; по видимому, это результат побочных реакций с нитрит-ионами [1], выделяющимися в процессе полинитрозамещения. Как следствие, было определено, что оптимальной температурой проведения реакции является 60 °C при продолжительности реакции 1 ч.

Установлено, что увеличение концентрации мономеров в общем случае способствует образованию более высокомолекулярных ПГА, однако при достижении очень высоких концентраций (0,5 моль/л) скорость реакции растворения исходных веществ уменьшается, по-видимому, вследствие насыщения и увеличения вязкости в системе. Исследования показали, что оптимальной концентрацией исходных мономеров является 0,25 моль/л.

Изучено влияние влаги на процесс синтеза ПГА с использованием реакции нуклеофильного полинитрозамещения. Показано, что проведение процесса в максимально сухой системе в среде ДМСО (ДМСО/толуол) приводит к образованию полимеров с  $\eta_{\text{прив}}$  не меньше 0,58 дл/г. Строение всех синтезированных ПГА было подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии.

В ИК-спектрах всех ПГА присутствуют максимумы поглощения в областях 1770–1780, 1710–1720, 1370–1380 и 720–730  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие различным фрагментам фталимидных циклов [1, 6]. В спектрах ПГА на основе дихлорэтиленсодержащих динитрофталимидов наблюдаются максимумы поглощения в областях 840 и 960  $\text{см}^{-1}$ , приписываемые дихлорэтиленовым группам [1, 6].

Полученные ПГА аморфны: это обстоятельство в сочетании с содержанием в макромолекулах большого количества гибких и шарнирных группировок определяют их повышенную растворимость в хлорированных, фенольных и амидных растворителях.

Анализ первичных термических характеристик полученных полимеров показал, что они характеризуются сравнительно высокими и близкими температурами деструкции (табл. 1, 2). Особенностью синтезированных ПГА является значительная разница между температурами интенсивной дест-



рукции и температурами размягчения (220–230 °С), что определяет возможность их переработки в изделия методом литья под давлением.

Анализ огнестойкости ПГА показал, что наибольший кислородный индекс (КИ) у полимеров, где в макромолекулах содержатся больше дихлорэтиленовых фрагментов (62), а наименьший – у полимеров с большим содержанием кислорода (табл. 1, 2).

Уникальные свойства синтезированных ПГА [1] позволяют применять их в качестве конструкционного материала в электротехнике, электронике, в аэрокосмической промышленности, покрытий и пленок для электронной промышленности и вибродемпфирующего назначения.

### **Библиография**

1. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые растворимые, термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 240 с.
2. Kataway F., Norris A. The Formation of Carbinols in the condensation of aldehydes with Hydrocarbons // J. Chem. Soc. 1927. P. 2013–2017.
3. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Беждугова М.Т., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Синтез и исследования свойств ароматических полиэфиримидов на основе производных хлораля и ДДТ с использованием процессов полинитрозамещения // Успехи современного естествознания. 2005. № 37. С. 65–66.
4. Кумыков Р.М., Иттиев А.Б., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Взаимодействие ароматических бис(о-хлораминов) с бис(кетопфталевыми ангидридами) осуществляли двухстадийным процессом // Материалы II Всеросс. конф. «Новые композиционные материалы». Нальчик, 2005. С. 84–87.
5. Русанов А.Л., Такекоши Т. Реакции синтеза ароматических полимеров с использованием нитросодержащих мономеров // Успехи химии. 1991. Т. 60, № 5. С. 1449.
6. Белами И. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963. 583 с.

**МЕХАНИЗМ КРАТЕРООБРАЗОВАНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПРИ ДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**Кунижев Б.И., Куготова А.М., \*Кумышев М.А., Матуева Р.А., Цечоева А.Х., Таова Э.Ю.**

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

**\*kumyshev\_91@bk.ru**

*В работе показано, что при импульсном лазерном воздействии в мишени из полиметилметакрилата образуются осесимметричные области, имеющие одинаковые значения плотности и температуры. Значения температуры в различных областях мишени оценивались теоретически по значениям функции Грюнайзена и степени сжатия. Обнаружено, что при поглощении лазерного излучения материалом мишени толщиной 1 мм в полиметилметакрилате происходят изменения структурной морфологии, которые фиксируются на рентгеновских дифрактограммах.*

**Ключевые слова:** полиэтилен, полиметилметакрилат, функция Грюнайзена, лазерное излучение, плотность, температура.

**THE MECHANISM OF CRATER FORMATION AND CHANGE  
OF POLYMETHYLMETHACRYLATE STRUCTURE  
IN CASE OF THE ACTION OF LASER RADIATION**

**Kunizhev B.I., Kugotova A.M., Kumyshev M.A., Matueva R.A., Tsechoeva A.Kh., Taova E.Yu.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*It is shown in this work that in case of pulsed laser irradiation in a target the axisymmetric areas having identical values of density and temperature are formed of polymethylmethacrylate. Values of temperature in various areas of the target were estimated theoretically on values of Gryunaezer's function and extent of compressions. It is revealed also that the absorption of laser radiation by the target material with a thickness of 1 millimeter in polymethylmethacrylate changes the structural morphology, which are fixed on the x-ray diffractogramme.*

**Key words:** polyethylene, polymethylmethacrylate, Gryunayzer's function, laser radiation, density, temperature.

В зависимости от скорости импульсного воздействия и структуры вещества, приложенные силовые и тепловые нагрузки вызывают существенные структурные изменения в полимерных материалах [1–3]. В настоящее время свойства многих веществ (ионные кристаллы, металлы) подробно исследованы в экстремальных условиях, результаты которых служат основой для построения диаграмм состояния и ударных адиабат конкретных тел. Менее изучены высокомолекулярные соединения, обладающие уникальными физическими свойствами и имеющие сложные фазовые диаграммы. Структурные формулы полимеров сложны и вызывают большие затруднения при расчете их термодинамических свойств в экстремальных условиях методами квантовой статистики [1–3]. К этим веществам относится полиметилметакрилат (ПММА), который является одним из самых технологичных полимеров, и как конструкционный материал широко используется в нанотехнологии, при проведении взрывных испытаний, решении проблем управляемого термоядерного синтеза и в медицине, в частности, офтальмологии.

Поэтому настоящая работа посвящена актуальной проблеме физики высоких плотностей энергии – исследованию влияния импульсного лазерного излучения на механизмы кратерообразования и изменения структуры ПММА.

При исследовании влияния лазерного излучения (ЛИ) на ПММА использовался рубиновый лазер с длиной волны  $\lambda=0,69$  мкм, длительностью импульса  $\tau=1,2$  мс, диаметром пятна 2 мм (рис. 1).

На рис. 1 изображена схематическая картина профилей кратеров (лицевого I и тыльного II) и областей мишени, имеющих одинаковые плотности  $\rho$  и температуры  $T$  (области III, IV и V).

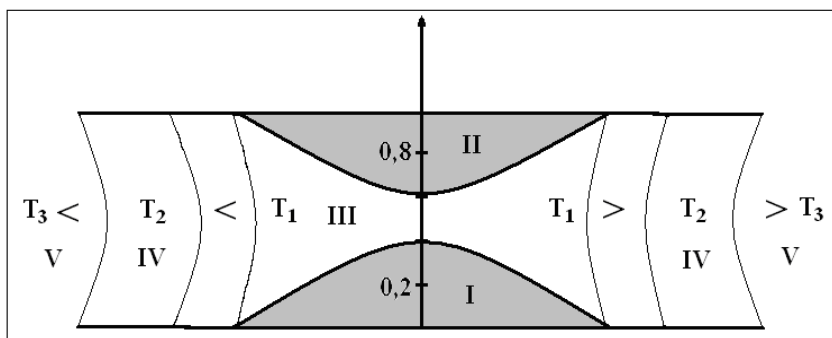


Рис. 1. Схематическое изображение процесса кратерообразования в ПММА толщиной  $1 \cdot 10^{-3}$  м и  $E_0 = 10$  Дж: I – лицевой, II – тыльный отколы, области свечения, образцы с одинаковыми температурами:  $T_1 = 380$ К (III),  $T_2 = 360$ К (IV);  $T_3 = 330$ К (V) и одинаковыми плотностями:  $\rho_1 = 1,16$  г/см<sup>3</sup> (III),  $\rho_2 = 1,18$  г/см<sup>3</sup> (IV),  $\rho_3 = 1,21$  г/см<sup>3</sup> (V)

Поглощенную образцом энергию лазерного импульса рассчитывали по уравнению

$$E_{\alpha} = \alpha \cdot I \cdot \tau \cdot S, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения лазерного излучения,  $I$  – плотность мощности на облучаемой поверхности,  $\tau$  – длительность лазерного импульса,  $S$  – площадь пятна облучения.

Степень сжатия  $x$  материала мишени определялась по значениям плотности  $\rho$  в областях III, IV, V по формуле

$$x = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (2)$$

где  $\rho_0$  – начальная плотность ПММА.

Затем по уравнению (3) вычислялись температуры этих областей:

$$T = T_0 \cdot x^{\gamma(x)}, \quad (3)$$

где  $T_0 = 300$  К,  $\gamma(x)$  – функция Грюнайзена.

Значения функции Грюнайзена, соответствующие этим областям, оценивались по уравнению

$$\gamma(x) = \frac{2}{3} - \frac{2x}{2x - \left[ 1 + \frac{2}{\gamma_0 - \frac{2}{3}} + \frac{2P_{0x}}{K_0} \right]}, \quad (4)$$

где  $\gamma_0 = \frac{\beta \cdot c^2}{c_v}$ ,  $\beta$  – коэффициент теплового расширения материала,  $c$  – скорость звука,  $c_v$  – удельная теплоемкость при постоянном объеме;  $K_0 = c^2 \cdot \frac{1}{V_0}$  – адиабатический объемный модуль сжатия материала;  $P_{0x}$  – холодная составляющая давления.

А.М. Молодец получил единую аналитическую формулу (4) для функции Грюнайзена безотносительно к свойствам конкретного материала [4].

Вычисленные по уравнению (3) значения температуры  $T$  и определенные экспериментально значения плотности  $\rho$  ПММА, соответствующие областям мишени III, IV, V при длительности лазерного импульса  $\tau = 100$  мс, представлены также на рис. 1.

При действии лазерного излучения на мишень из ПММА толщиной 1 мм кратеры образовались как на передней (область I) – лицевой откол, так и на задней стороне (область II) – тыльный откол. Механизм образования лицевого откола в мишени из полиметилметакрилата при высокоскоростном воздействии ударника из полиэтилена и его сравнение с картиной разрушения такой же мишени при действии лазерного импульса с той же энергией подробно описан в работах [2, 3]. Отсюда можно сделать вывод, что в наших экспериментах образование каверн (областей I и II) в ПММА происходит за счет хрупко-пластического разрушения. Отметим, что симбатный рост областей I и II в образце с толщиной 1 мм продолжается только до первых 100 мкс с момента начала воздействия на образец лазерного излучения. До этого времени сохраняются области равной плотности и температуры вещества (области III, IV и V). Они имели радиальный характер, а в осевом направлении практически их размеры не изменялись. При больших временах картина кратерообразования имеет трехмерный характер и области каверн (I) и (II) уже меняются совершенно по-разному.

Для определения структурных изменений, происходящих в ПММА под действием лазерного облучения, исследовались рентгенограммы, полученные на дифрактометре ДРОН – 2,0. На рис. 2 представлены дифрактограммы некоторых образцов ПММА, где видно отчетливое гало в области углов дифракции  $\Phi=2\theta=12-18^\circ$  и более размытое гало на углах  $\Phi=28-35^\circ$ .

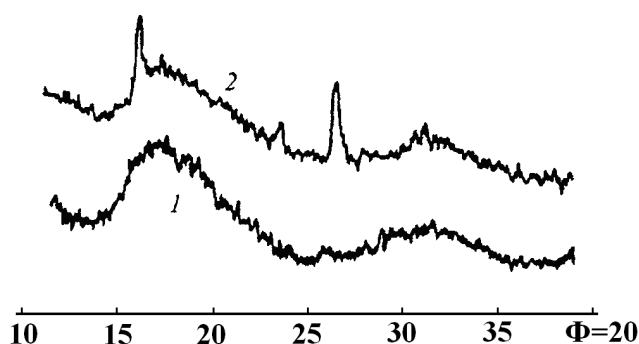


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образца ПММА толщиной 1 мм до (1) и после (2) лазерного облучения с энергией  $E_a=10$  Дж

Оказалось, что при поглощении лазерного излучения материалом мишени с толщиной 1 мм, в ПММА происходят изменения структурной морфологии, которые фиксируются на рентгеновских дифрактограммах.

Из рис. 2 (кривая 2) видно, что для мишени с толщиной 1 мм, при  $E_a=10$  Дж у облученных образцов ПММА появляются хорошо выраженные селективные рефлексы полушириной  $\Delta=0,2^\circ$ , что свидетельствует о возникновении в ПММА под действием лазерного излучения областей с локальным макромолекулярным упорядочением. Предполагается, что при таких условиях в ПММА образуются области, состоящие из вытянутых участков макромолекул, расположенных в параллельных плоскостях. При толщинах образцов ПММА  $l > 3$  мм и больших значениях  $E_a > 10$  Дж, рефлексы, соответствующие структурным упорядочениям в мишени из ПММА на дифрактограммах не наблюдались.

### Библиография

1. Гударенко Л.Ф., Жерноклетов М.В., Фортов В.Е. Экспериментальное исследование свойств ударно-сжатого карбогала и оргстекла // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 3. С. 104–117.
2. Костин В.В., Кунижев Б.И., Красюк И.К., Темроков А.И., Фортов В.Е. Исследование ударно-волновых и деструкционных процессов при высокоскоростном ударе и лазерном воздействии на мишень из органического материала // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 33, № 6. С. 962–967.
3. Кунижев Б.И., Костин В.В., Сучков А.С., Темроков А.И. Динамическое разрушение полиметилметакрилата при ударе // Журнал технической физики. 1995. Т. 65, № 7. С. 176–179.
4. Молодец А.М., Обобщенная функция Грюнайзена для конденсированных сред // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 5. С. 132–133.

## СИНТЕЗ ДИКЕТОКСИМА 4,4'-ДИАЦЕТИЛДИФЕНИЛСУЛЬФИДА И ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИДПИРРОЛА НА ЕГО ОСНОВЕ

Мусаев Ю.И., Балаева М.О., \*Мусаева Э.Б.

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

\*musaeva.45@mail.ru

*Разработан новый способ получения ароматического полимеробразующего мономера, содержащего мостиковую группу –S– и кетоксимные группировки. Полифениленсульфидпиррол синтезирован реакцией полигетероциклизации, его состав и строение подтверждены методами элементного анализа, ИК-спектроскопии.*

**Ключевые слова:** дикетон, 4,4'-диацетилдифенилсульфид, дикетоксим, оксиматные группировки, полифениленсульфидпиррол.

## SYNTHESIS OF THE DIKETOXIME 4,4'-DIACETYLDIPHENYLSULFIDE AND POLYPHENYLENESULFIDPYRROL ON ITS BASIS

Musaev Yu.I., Balaeva M.O., Musaeva E.B.

*Kabardino-Balkarian State University*

*A new way of receiving the aromatic polymer making monomer containing the bridge group – S– and the ketoxime groups is developed. Polyphenylenesulfidpyrrol is synthesized by method of polyheterocyclization, it's composition and structure is confirmed by methods of the element analysis, IR – spectroscopy.*

**Key words:** diketone, 4,4'-diacetyldiphenylsulfide, diketoxime, oximate groups, polyphenylenesulfidpyrrol.

**Цель работы.** Синтез нового ароматического полимеробразующего мономера, содержащего мостиковую группу –S– и кетоксимные группировки, и полифениленсульфидпиррола на его основе.

Известно, что такие оксосоединения, как ароматические дикетоны, в том числе 4,4'-диацетилдифенилсульфид, как и многочисленные производные из них, являются весьма реакционными химическими соединениями, обладающими комплексом различных полезных свойств. Данный дикетон широко используется как исходное соединение, из которого с высоким выходом возможно получение дикетоксима. Кетоксимы в настоящее время нашли широкое применение в аналитической химии, многие обладают биоцидными свойствами [1]. Дикетоксимы являются исходными соединениями для синтеза различных важных классов полимеров, содержащих в основной цепи оксиматные группировки – полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и т.п. Кроме того, кетоксимы и дикетоксимы, содержащие в  $\alpha$ -положении к оксимной функции метильные или метиленовые группы, являются реагентами, участвующими в реакции Трофимова при синтезе пирролов, N-винилпирролов и полиарилпирролов, когда пиррольные циклы в полимерной цепи образуются непосредственно в ходе реакции [2]. Известно, что дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида, у которого имеется дифенилсульфидный спейсер, активно используется для создания электропроводящих материалов с высокой электронной проводимостью.

Нами был модифицирован способ получения 4,4'-диацетилдифенилсульфида реакцией *n*-бромцетофенона с кристаллогидратом сульфида калия в диметилсульфоксиде (рис. 1), что позволило повысить выход целевого продукта до 60 %.

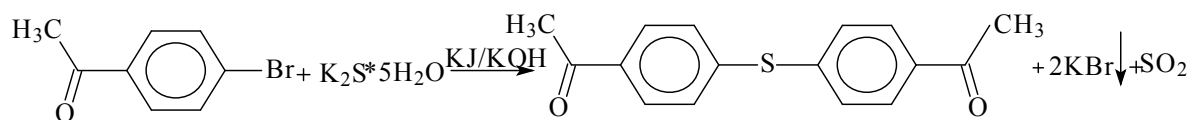


Рис. 1. Схема получения 4,4'-диацетилдифенилсульфида

Поскольку необходимым мономером для получения различных поликонденсационных мономеров и полипирролов являлся дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида, был разработан способ его получения без выделения из реакционной смеси дикетона при добавлении к концентрированному бензольному экстракту солянокислого гидросиламина (рис. 2).

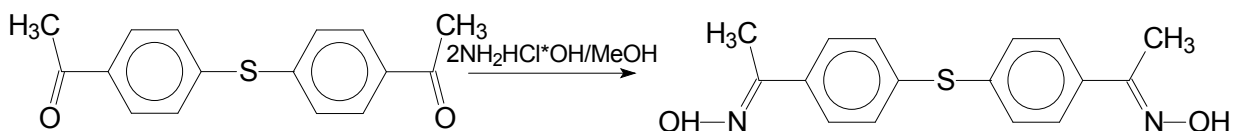


Рис. 2. Схема синтеза дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида

На ИК-спектре (рис. 3) дикетоксима 4,4'-диацетилдифенилсульфида полоса поглощения в области  $1615\text{--}1650\text{ см}^{-1}$  ( $>\text{C}=\text{O}$ ) отсутствует и наблюдаются сигналы в области  $1406\text{--}1412\text{ см}^{-1}$  (ответчающие колебаниям  $\text{C}=\text{N}$ -группы оксимного фрагмента  $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$ ), широкая полоса поглощения в области  $3000\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ , соответствующая колебаниям гидроксильной ( $\text{OH}-$ ) группы, полоса валентных колебаний в области  $588\text{ см}^{-1}$ , характерная для связи  $-\text{S}-\text{C}$ ,  $1107\text{ см}^{-1}$  (связь  $\text{Ph}-\text{S}$ ).

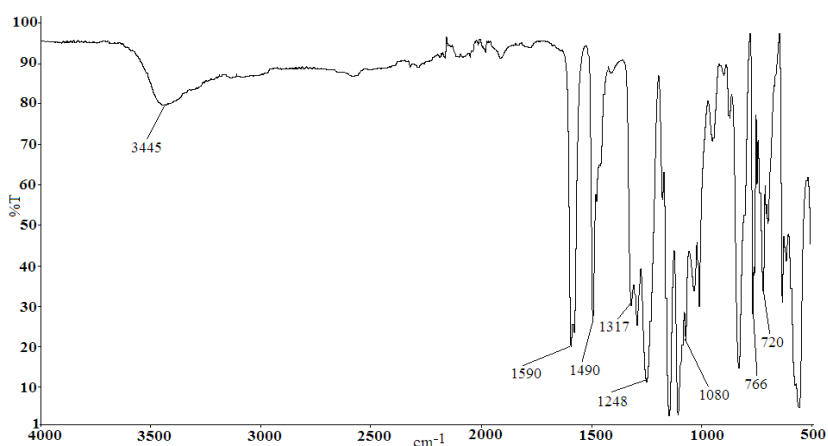


Рис. 3. ИК-спектр полифениленсульфидпиррола

Реакцией полигетероциклизации дикетоксима 4,4'- диацетилдифенилсульфида с *n*-диэтилбензолем в диметилсульфоксиде был синтезирован полифениленсульфидпиррол с сульфидным мостиком между фенильными кольцами.

После завершения основной реакции в реакционную смесь вносили эффективный катализатор переносчика фаз тетрабутиламмонийбромид и хлористый метилен, после выдержки в течение 0,5 часа, полученную гомогенную реакционную смесь высаждали в дистиллированную воду. Данная методика позволила получить полифениленсульфидпиррол, хорошо растворимый в органических растворителях. Выход составлял 97–98 %. Полимер растворялся в хлороформе, имел  $\eta_{\text{пр}} = 0,46\text{ дл/г}$  в  $\text{CHCl}_3$  и методом полива из раствора в хлороформе образовывал слабо окрашенные прозрачные пленки с высокой адгезией к стеклу. При повторном растворении в хлороформе и нагревании пленки с дальнейшей заливкой, пленки имели бурый цвет.

В ИК-спектре полифениленсульфидпиррола обнаружены полосы поглощения  $1590\text{ см}^{-1}$ , характерные для колебаний пиррольного кольца, и  $3445\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{N-H}}$  ср.), соответствующие валентным колебаниям  $\text{NH}$  групп пиррольного кольца. Следует отметить высокую термостойкость полученного полимера (рис. 4).

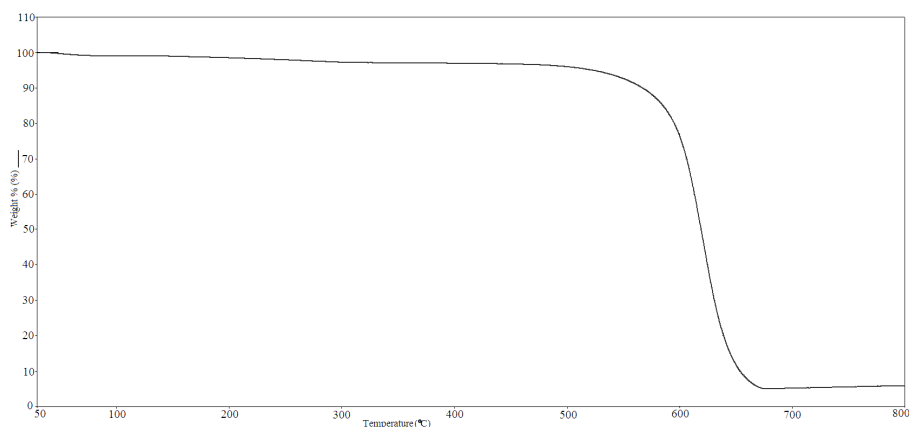


Рис. 4. ТГА пленки полифениленсульфидпиррола

По комплексу свойств полифениленсульфидпиррол выгодно отличается от промышленных полипирролов, которые получают методами окислительной полимеризации; при этом образуются нерастворимые в органических растворителях полимеры, имеющие невысокие степени полимеризации и низкие температуры плавления.

Синтезированный дикетоксим 4,4'-диацетилдифенилсульфида в дальнейшем предполагается также использовать для синтеза полигетероариленов различных классов реакцией поликонденсации по механизму  $SN2_{Ar}$ .

#### Библиография

1. Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К. Оксимы. М.: Наука, 1977. 238 с.
2. Патент 2265622 РФ. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Хамукова О.С. Полимеры, содержащие в основной цепи пиррольные циклы и способ их получения. Опубл. 08.12.2005. Бюл. № 34.

## ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИД КАК СУПЕРКОНСТРУКЦИОННЫЙ ПОЛИМЕР

Саламов А.Х.<sup>1</sup>, Шахмурзова К.Т.<sup>1</sup>, Курданова Ж.И.<sup>1</sup>, Байказиев А.Э.<sup>1</sup>,  
Хаширова С.Ю.<sup>1</sup>, Ялхороева М.А.<sup>2</sup>, Султыгова З.Х.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Ингушский государственный университет*

a.salamov2015@mail.ru

*В статье рассмотрен полифениленсульфид (ПФС, PPS) как конструкционный пластик с выдающимися характеристиками, заменяющий реактопласты, металлы и другие пластики.*

**Ключевые слова:** полифениленсульфид, пластик, теплостойкость, огнестойкость, применение.

## THE PPS, AS SUPERCONSTRUCTIONAL POLYMER

Salamov A.Kh.<sup>1</sup>, Shachmurzova K.T.<sup>1</sup>, Kurdanova, J.I.<sup>1</sup>, Baikaziev A.E.<sup>1</sup>,  
Khashirova S.Yu.<sup>1</sup>, Yalharoeva M.A.<sup>2</sup>, Sultygova Z.Kh.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>*Ingush state University*

*The PPS (PPS, PPS) is an engineering plastic with outstanding features. He successfully replace thermosets, metals and other plastics.*

**Key words:** polyster, plastic, heat resistance, fire resistance, application.

Полифениленсульфид (ПФС, PPS) – один из разновидностей суперконструкционных термопластов, представляет собой кристаллический полимер. Он очень прочен и хорошо выдерживает высокие температуры, не плавится при температурах ниже примерно 300 °С, а также устойчив к воздействию пламени [1]. Используется только в том случае, когда необходима высокая устойчивость к воздействию пламени. Он успешно заменяет не только другие пластики, но также реактопласты и металлы.

Конструкционные марки полифениленсульфида содержат, помимо полимерной матрицы, стекловолокно (40–60 %), минералы (50–60 %) или стекловолокно и минералы вместе взятые (суммарно до 65 %). Специальные марки содержат 20 % и менее стекловолокна (экструзионные марки), 15–30 % углеволокна (тепло- и электропроводящие марки), тефлон (антифрикционные марки) [2–8].

Стандартные (стеклонаполненные и стекломинералонаполненные) марки полифениленсульфида характеризуются супержесткостью (прочность при растяжении – до 200 МПа, модуль упругости – до 22 000 МПа) в сочетании с ударопрочностью (до 50 кДж/м<sup>2</sup> по Шарпи с надрезом) и стабильностью размеров при длительных нагрузках. Это позволяет применять материал при изготовлении полых изделий, находящихся под повышенным давлением, патронов электроламп, корпусных изделий, манжетных уплотнений, сложных конструкций с ребрами жесткости [9–11].

Данные устойчивости и основные физико-механические характеристики полифениленсульфида представлены в табл. 1 и 2.



Данные устойчивости

<b>Хорошая устойчивость</b>	<b>Средняя устойчивость</b>	<b>Низкая/нулевая устойчивость</b>
Алифатические углеводороды	Горячая вода	Окисляющие среды
Минеральные масла и жиры	–	Концентрированные кислоты
Трансформаторные масла	–	Хлорированные углеводороды
Вода	–	Галогены
Спирты	–	–
Сложный эфир	–	–
Тормозные жидкости	–	–
Слабые кислоты и щелочи	–	–
Горючее	–	–

Таблица 2

Основные физико-механические характеристики полифениленсульфида

<b>Свойства</b>	<b>Единица измерения</b>	<b>Значение</b>	<b>Норма испытания</b>
Плотность	г/см <sup>3</sup>	1,67	DIN 53479
Прочность при растяжении	Н/мм <sup>2</sup>	116	DIN 53455
Растяжение на разрыв	%	0,9	DIN 53455
Шерх. ударная вязкость при + 23 °С	кДж/м <sup>2</sup>	6	DIN 53453
Температура теплоформоустойчивости <b>НДТ/А</b>	°С	260	DIN 53461
Максимальная температура применения	°С	+ 220	–
Впитывание воды 24 ч/23 °С	%	0,05	DIN 53495/2

Полифениленсульфид не растворим ни в одном из известных химических растворителей при температуре ниже 200 °С. Обладает исключительной химической стойкостью, в том числе к автомобильному и авиационному топливу, стойкостью к гидролизу. Низкий уровень водопоглощения (до 0,02 %) позволяет использовать материал для изготовления различных деталей погружных насосов или деталей, работающих во влажной среде. Материал сохраняет химическую стабильность и при повышенных температурах [12].

Огнестойкость – одно из уникальных свойств полифениленсульфида, причем без введения каких бы то ни было добавок. Это дополнительное преимущество материала, чтобы использовать его в автомобилестроении, изготовлении деталей интерьера самолетов и космических кораблей, нефтехимической и газовой промышленности [13–14].

Кроме того, по своей природе материал является прекрасным диэлектриком. При наполнении ПФС углеволокном можно получить электропроводящий материал при одновременном улучшении его износостойкости, теплопроводности и сохранении жесткости [15].

Компания KotecCorporation (Япония) выпускает полифениленсульфид под торговой маркой FITEX®. Марки 1340С и 1340L армированы стекловолокном на 40 % и по своей структуре представляют собой поперечно связанные и линейносвязанные молекулы полимера.

Что касается свойств, 1340L обеспечивает высокое относительное удлинение при растяжении и ударную вязкость, в то время как 1340С – высокую жесткость и сопротивление ползучести [16].

**Библиография**

1. Macallum A.D. Poly(phenylene sulfide) // *Org. Chem.* 1948. № 13. P. 154–159.
2. Патент (USA) 2538941. Process for producing aromatic sulfide and the resultant products/ Cyle Van Alstine, William Edward Webb. 1951.
3. Авторское свидетельство (СССР) 1462769. Способ получения высокотермостойких полифениленсульфидов / Антоник Л.М., Анненкова В.З., Одинцов В.В., Воронков М. 1995.
4. Патент (USA) 2513188. Mixedphenylenesulfideresins / Douglas Macallum Alexander. 1950.
5. Патент (США) 3285882. Catalystsforpolyphenylene sulfide type resins / Roscoe A Pike. 1966.
6. Патент (USA) 3354129. Production of polymers from aromatic compounds / Tedmonds James, Hill Harold Wayne. 1967.
7. Патент (USA) 3756993. Ned polymerization control in which a uniform rate of reaction is maintain / Green K, Gereen R. 1973.
8. Патент (USA) 3415889. Production of thiol compounds / Rector P Louthan. 1968.
9. Патент (USA)3786035. Alkali metal sulfide-arylene sulfide polymer process / Hiroyuki C O Seiko Ins Odagiri. 1974.
10. Патент (USA) 3966688. Arylene sulfide copolymer production / Campbell Robert W. 1976.
11. Патент (USA) 3869434. Soluble arylene sulfide polymers / Campbell Robert W, Scoggins Lacey. 1975.
12. Патент (USA) 3919177. P-phenylene sulfide polymers / Campbell Robert W. 1975.
13. Авторское свидетельство (СССР) 816134. Способ получения полифениленсульфидов / Сергеев В.Г., Андрианова К.А., Денисова Е.В., Юнников В.В., Неделькин А.В. 1985.
14. Авторское свидетельство (СССР) 532609. Способ получения полиариленсульфидов / Сергеев В.Г., Неделькин А.В., Шитиков В.К., Коршак В.В. 1976.
15. Патент (USA) 3687907. Recovery of solvent in arylene sulfide polymer production / Crouch Willie W, Moberly Charles W. 1972.
16. Патент (USA) 3697487. Recovery of diluent in arylene sulfide polymer production / Cines Martin R. 1972.

## СПОСОБЫ ГИДРОЛИЗА-ЭКСТРАГИРОВАНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Созаева Д.Р.

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

**djamalia84@mail.ru**

*В статье приведен обзор научно-технической литературы и патентной информации о способах гидролиза-экстрагирования пектиновых веществ из пектинового сырья. Отражены преимущества и недостатки различных способов гидролиза протопектина и экстракции гидратопектина.*

**Ключевые слова:** пектиновые вещества, гидролиз, экстрагирование, технологические параметры.

## THE METHODS OF HYDROLYSIS AND EXTRACTION PECTIN

Sozaeva D.R.

*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

*The article provides an overview of the scientific and technical literature and patent information on methods for hydrolysis and extraction of pectin from the pectin containing raw materials. The advantages and disadvantages of different methods of hydrolysis of protopectin and extraction of hydropectin are reflected.*

**Key words:** pectin, hydrolysis, extraction, process parameters.

Современное производство пектина мировыми компаниями базируется на технических и технологических решениях, секрет которых охраняется производителями. В промышленных технологиях пектинов имеется много «ноу-хау», как в области научного обоснования ведения технологических процессов, так и в использовании модифицированного или специально разработанного оборудования.

Качество производимого пектина зависит от физико-химических свойств пектинового сырья, способов его подготовки и технологии производства [1, 2].

Одной из основных технологических операций при производстве пектина является гидролиз протопектина и экстрагирование гидратопектина.

Для гидролиза протопектина используется широкий набор разнообразных соединений – кислоты, щелочи, соли, вода, ферменты и др., а также различные физические способы.

Для кислотного гидролиза протопектина применяют разбавленные растворы минеральных кислот (серной, соляной, азотной, сернистой и др.) и органических (винной, лимонной, молочной, уксусной и др.). Выбор кислоты в качестве гидролизующего агента зависит от особенностей клеточной структуры пектинового сырья [3].

Так, известен способ получения пектина из свекловичного жома с использованием для гидролиза раствора соляной кислоты при соотношении масс абсолютно сухого жома (с фракциями 48–50 % размером 1,2–1,5 мм, 28–30 % – 0,6–1,1 мм, 22–24 % – 0,3–0,5 мм) и жидкой фазы 1 : 2–6. Процесс гидролиза проводят при pH 0,5–0,9. Под воздействием температуры и кислоты вследствие малых размеров частиц свекловичного жома происходит их равномерное смачивание раствором соляной кислоты и одновременное превращение протопектина в растворимый пектин. При этом не наблюдается перегидролиза пектина на поверхности частиц жома, т.е. исключается деградация, что способствует увеличению выхода и повышению качества целевого продукта [4].

Авторами [5] предложено извлекать пектин из надземных частей травы амаранта. Гидролиз осуществляют 0,25–0,5 %-ным раствором щавелевой кислоты при гидромодуле 1:13–18 и температуре 45–55 °С. Заявляемый способ позволяет использовать нетрадиционное сырье для увеличения ассортимента промышленного производства пектиновых веществ.

С целью снижения деструктивного воздействия кислой среды в сочетании с высокой температурой на молекулы пектина многими учеными проведены исследования по применению более мягких гидролизующих агентов, выбор которых зависит не только от вида, свойств сырья и содержания в нем пектиновых веществ, но и от требуемых физико-химических свойств пектинов [6, 7].

Авторами [8] предложен способ получения высоко- и низкоэтерифицированного пектина из комбинированного плодоовощного сырья и его отходов – свекловичного жома, плодов и плодоножек баклажана. Технический результат достигается тем, что для получения низкоэтерифицированного пектина из плодов баклажана и его плодоножек экстракцию проводят в два этапа – 0,5 и 0,3 %-ным раствором щавелевокислого аммония при температуре 80–85 и 75–80 °С соответственно, общей продолжительностью 3–4 ч, а для свекольно-баклажанной смеси – при температуре 41–43 и 45 °С для первого и второго этапов соответственно, каждый из которых проходит по четыре часа.

Высокоэтерифицированный пектин из баклажан и их плодоножек получают в результате проведения одноступенчатой экстракции 0,5 %-ным раствором щавелевокислого аммония в течение 3–5 часов и температуре 63–65 °С, а при использовании свекольно-баклажанной смеси – в течение 12–14 ч при температуре 35–37 °С.

Предложенный способ позволяет увеличить выход качественного пектина за счет комбинированного использования в различных соотношениях плодоовощного сырья, его отходов и выбора оптимальных технологических режимов.

Известны также способы получения пектина, в которых для гидролиза-экстрагирования применяют смеси нескольких химических реагентов.

Авторами [9] предложен способ получения пектина из свекловичного жома с яблочными выжимками при использовании для гидролиза-экстрагирования очищенной молочной сыворотки и водных растворов смеси кислот 3 %-ной соляной кислоты и 2 %-ной уксусной кислоты. Массовое соотношение соляной, уксусной и молочной кислоты, содержащейся в молочной сыворотке, составляет 1 : (0,220–0,660) : (0,374–0,943).

Гидролиз сырья проводят в течение 1,0–1,5 ч при температуре 75–77 °С и гидромодуле 1:10. Применение смеси кислот для гидролиза позволяет улучшить качество пектина по студнеобразующей способности, чистоте и цвету.

Авторами [10] получены яблочный и свекловичные пектины путем проведения гидролиза-экстрагирования смесью лимонной и янтарной кислот. Для усиления гидролиза-экстрагирования пектиновых веществ показана возможность применения электромагнитного поля низкочастотного диапазона (6–29 Гц). Установлено, что под воздействием полей малой мощности выход пектина повышается вследствие возрастания резонансной энергии ионов в макромолекулах, приводящей к повреждению растительной клетки и высвобождению его содержимого.

Использование кислот при производстве пектина имеет ряд недостатков: они обладают высокой корродирующей способностью, что предъявляет особые требования к аппаратурному оформлению процесса. Несмотря на это, различные модификации кислотного гидролиза до сих пор лежат в основе промышленной технологии получения пектинов, так как обеспечивают их высокий выход.

В последние годы приобретает актуальность совершенствование существующих технологий производства пектина за счет использования в качестве гидролизующих агентов мацелирующих ферментов.

Авторами [11] разработана инновационная технология извлечения пектина, согласно которой гидролиз протопектина растительного сырья осуществляется при помощи мультиэнзимной композиции комплекса пектолитических ферментов. Этот метод позволяет получать высоко- и низкоэтерифицированные пектины высокого качества с различными молекулярными массами.

Автором [12] предложен способ получения пектина из жома тыквы с использованием в качестве гидролизующих агентов отечественных ферментных препаратов из культур *Trichoderma viride*, *Aspergillus awamori*, *Bacillus macerans*. Определены оптимальные условия процесса гидролиза: гид-

ромодуль – 1:10, концентрация препарата в реакционной смеси – 2 мг/см<sup>3</sup>, температура – 45 °С, продолжительность гидролиза-экстрагирования – 180 мин. Установлено, что наибольший выход пектина (14 %) достигается при применении ферментного препарата *Aspergillus awamori*.

Автором [13] разработан способ получения пектина из клубней топинамбура с использованием ферментного препарата Максазим NNP К, который позволяет повысить его выход до 6,5 % по сравнению с существующим способом экстрагирования раствором лимонной кислоты и улучшить физико-химические свойства пектина. Повышаются детоксицирующая активность, степень этерификации, содержание свободных карбоксильных групп и связывающая способность ионов свинца.

Запатентован способ производства пектина из наземной части амаранта и сухих яблочных выжимок. Растительное сырье обрабатывают в два этапа: на первом этапе используют гидролазы: гемицеллюлазу, амилазу, протеазу и пектинлиазу, а на втором – высокоочищенную пектинэстеразу. Предложенное технологическое решение позволяет увеличить выход пектина с заданной степенью этерификации с целью применения его в производстве напитков, кондитерских, мясных, молочных продуктов, а также продуктов питания профилактического назначения [14].

Несмотря на указанные преимущества, ферментативная технология пектина не получила широкого внедрения на практике, вследствие высокой стоимости и трудоемкости производства ферментных препаратов.

С целью разработки безопасных технологий получения пектина предложено осуществлять гидролиз-экстрагирование пектиновых веществ водой и водными растворами солей в электрическом поле.

Авторами [15] разработан способ получения электроактивированной воды путем обработки смягченной питьевой воды в электродиализной мембранной установке, в которой основным элементом является биполярная мембрана, состоящая из анионита и катионита. В электрическом поле мембрана генерирует ионы Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>, что приводит к изменению рН водного раствора от нейтрального значения до слабокислого –1,5–2,0.

Авторами [16] проведено исследование по электрохимической активации воды и водных растворов солей щелочных металлов с целью использования их в качестве гидролизующих агентов при производстве пектина. Электрохимическое активирование воды осуществляли в диафрагменном электролизере раздельно. При катодной обработке получен щелочной католит, при анодной – кислый анолит.

Определены оптимальные параметры процесса гидролиза – экстрагирования яблочного пектина с использованием анолита с требуемым значением водородного показателя – рН2. Установлено, что гидролиз-экстрагирование при температуре 80 °С и продолжительности 90 мин приводит к повышению выхода пектина по сравнению с кислотным гидролизом на 2,5–5,0 %.

Преимуществом электролизной обработки воды по сравнению с механическим, термическим и магнитным способами активации является одновременное получение разных по свойствам типов активированной воды, новых гидролизующих агентов – гидроксированного католита и протонированного анолита с заданными электрохимическими свойствами – водородным показателем рН и окислительно-восстановительным потенциалом; достижение таких сочетаний рН и окислительно-восстановительного потенциала, которые не могут быть получены в обычных растворах химических соединений, не подвергавшихся электрохимическим воздействиям.

Результаты проведенных исследований подтверждают перспективность использования электрохимически активированных растворов для гидролиза-экстрагирования пектиновых веществ, что позволяет исключить применение сильных минеральных кислот, снизить температуру процесса и получить целевой продукт с высокими потребительскими свойствами.

К прогрессивным способам извлечения пектинов относится кавитационное экстрагирование, позволяющее проводить процесс гидролиза-экстрагирования при невысоких температурах и почти нейтральной среде.

Автором [17] разработан способ получения пектина, включающий гидролиз-экстракцию пектиносодержащего сырья питьевой водой, путем кавитационной обработки в гидроакустическом экстракторе-дезинтеграторе роторно-кавитационного типа. В качестве сырья использовано различное растительное сырье в свежем, свежемороженом или сухом виде. Проведение процесса при оптимальных технологических режимах, установленных для каждого вида пектиносодержащего сырья, позволяет

получать пектиновые вещества с равномерным фракционным составом по молекулярной массе со стабильной студнеобразующей способностью.

К недостаткам данного способа относится измельчение растительного сырья истирающими частями роторно-кавитационного аппарата до дисперсности, при которой плотность разбухших частиц твердой фазы практически не отличается от плотности пектинового экстракта, что значительно затрудняет разделение коллоидного раствора по фазам. К тому же, проведение гидролиза-экстрагирования пектиновых веществ без применения кислот и ферментов значительно увеличивает продолжительность технологического процесса и снижает степень гидролиза протопектина.

Автором [18] предложен метод эжекторно-кавитационной обработки пектиносодержащего сырья, позволяющий интенсифицировать процессы гидролиза протопектина и экстрагирования пектина. При использовании этого метода интенсификация гидролиза-экстрагирования происходит не за счет тонкого измельчения сырья истирающими телами роторно-кавитационных аппаратов, а в результате создания гидродинамической кавитации при течении жидкости через сопло Вентури.

К основному недостатку получения пектинов при помощи гидродинамической кавитации относится разрушающее воздействие её на молекулы пектиновых веществ, в результате чего часть молекул деградирует с образованием более простых полимеров, что снижает выход и ухудшает качество целевого продукта.

Автором [19] установлена перспективность применения ультразвуковой кавитации в качестве интенсификатора кислотного гидролиза пектиновых веществ из отходов сахарного и масло-жирового производства (свекловичный жом, корзинки подсолнечника). Гидролизующими агентами служили серная и соляная кислоты. Показано, что при интенсивности кавитационного воздействия  $4 \text{ Вт/м}^2$  и значениях рН для соляной кислоты 4,5, а серной – 4,0 достигается высокая студнеобразующая способность пектинов. Использование ультразвуковой кавитации позволяет значительно снизить расход сильных кислот по сравнению с традиционными технологиями.

Представленные в обзоре сведения о гидролизе-экстрагировании пектинов позволяют сделать выбор оптимального способа, при котором достигаются максимальный выход пектина с требуемыми физико-химическими свойствами.

### Библиография

1. Лопато М.П., Джабоева А.С., Шаова Л.Г., Созаева Д.Р. Исследование влияния гидролизующего агента, рН-среды, температуры и продолжительности гидролиза-экстрагирования на выход пектина // Перспективные инновационные проекты молодых ученых: тезисы докладов V Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик, 2015. С. 141–145.
2. Лопато М.П., Джабоева А.С., Шаова Л.Г., Созаева Д.Р. Разработка инновационной технологии пектинов // Перспективные инновационные проекты молодых ученых: тезисы докладов IV Всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик, 2014. С. 60–62.
3. Vriesmann L.C., Teyfilo R.F., Petkowicz C.L.deO Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology // Carbohydrate Polymers. 2011. Vol. 84, N 4. P. 1230–1236.
4. Патент РФ 2022969. Способ получения пектина / А.А. Сенников, В.П. Ярьеско, В.К. Супрунчук, О.П. Слободян, Е.Ф. Бершицкая, В.Б. Сизько. 1994.
5. Патент РФ 2119497. Способ получения пектина / А.И. Коновалов, Е.Н. Офицеров, Н.А. Соснина, В.Н. Шекуров, О.В. Цепалева, А.А. Лапин, С.Т. Минзанова, А.Н. Бережной, А.Я. Мутрисков. 1998.
6. Соболев И.В. Влияние вида и концентрации гидролизующего агента на кинетику извлечения пектиновых веществ из корзинок подсолнечника // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2006. № 22. С. 91–96.
7. Саломов Х.Т., Кулиев Н.Ш., Хикматова Ш.С. Сравнительная характеристика пектина из различного растительного сырья // Хранение и переработка сельхозсырья. 2000. № 12. С. 70–71.
8. Патент РФ 2295260. Способ получения пектина из плодоовощного сырья и его отходов / А.М. Бикмухаметова, Г.Н. Порфирьева. 2007.

9. Патент РФ 2115335. Способ получения пектина / В.А. Васькина, Г.Н. Горячева, В.Д. Волгин, А.А. Желябин, В.В. Левданская. 1998.
10. Третьякова Н.Р., Тетенева А.Г., Зайко Г.М., Барашкина Е.В. Оптимизация технологических условий выделения пектина из растительного сырья // Известия вузов. Пищевая технология. 2001. № 2–3. С. 45–47.
11. Бутова С.Н. Гаврилова Д.В., Махова Ю.В. Инновационная технология производства пектина в России // Вестник Российской академии естественных наук. 2012. № 3. С. 43–46.
12. Маркина О.А. Получение пектина из тыквы с помощью ферментов микробного происхождения: автореф. дис... канд. биол. наук. О.А. Маркина. Саратов, 2005. 22 с.
13. Кисиева М.Т. Совершенствование способов получения инулина и пектина из клубней топинамбура (*Helianthus Tuberosus*) и создание лекарственных средств на их основе: автореф. дис. ... канд. фарм. наук. Пятигорск, 2011. 23 с.
14. Патент РФ 2262865. Способ производства пектина / ООО «Зеленые линии». 2005.
15. Нелина В.В., Донченко Л.В., Карпович Н.С. Экотехнология пектина и пектинопродуктов из вторичных сырьевых ресурсов // Хранение и переработка сельхозсырья. 1994. № 3. С. 15–16.
16. Кочеткова А.А., Калунянц К.А., Нестерова И.Н. Экологические аспекты технологии пектина // Пищевая промышленность. 1991. № 7. С. 56–59.
17. Патент РФ 2066962. Способ получения пектина / В.Н. Голубев. 1996.
18. Богус А.М. Теоретические и практические основы новых технологий получения пектина из растительного сырья с использованием физических процессов: автореф. дис. ... док. техн. наук. Краснодар, 2007. 48 с.
19. Тыщенко В.М. Влияние кислотно-кавитационного гидролиза растительного сырья на выход и качество пектина // Известия вузов. Пищевая технология. 2011. № 2–3. С. 50–52.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ  
МЕТОДОМ ПИРОЛИТИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ**

**\*Шабает А.С., Жанситов А.А., Башоров М.Т., Локьяева З.А.,  
Чеченов И.З., Ржевская Е.В., Хаширов А.А.**

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

**\*albertshabaev53@mail.ru**

*Исследована термическая деструкция полиэфирэфиркетонот в широком интервале температур. Предложены схемы термораспада в зависимости от структуры и температуры пиролиза. Установлено влияние воды на процессы термораспада.*

**Ключевые слова:** *полиэфирэфиркетон, газовая хроматография, термическая деструкция.*

**COMPARATIVE STUDY OF THERMAL DEGRADATION POLYETHERKETONES  
DIFFERENT STRUCTURES BY THE METHOD OF PYROLYTIC GAS CHROMATOGRAPHY**

**Shabaev A.S., Zhansitov A.A., Bashorov M.T., Lok'yueva Z.A.,  
Chechenov I.Z., Rzhetskaya E.V., Khashirov A.A.**

*Kabardino-Balkarian State University*

*Thermal and thermooxidative degradation of polyetheretherketone in a wide temperature range was studied. Thermal decomposition schemes and regularities of thermal oxidation are proposed. The influence of water on the processes of thermal decomposition is defined.*

**Key words:** *polyetheretherketone, gas chromatography, thermooxidative destruction.*

Полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) – полукристаллический полимер, имеющий уникальную комбинацию высоких механических свойств, термостойкости и химстойкости [1–3]. К сожалению, в нашей стране в промышленном масштабе он не выпускается. Тем не менее, в различных лабораториях, в том числе и в лаборатории прогрессивных полимеров КБГУ им. Х.М. Бербекова, синтезируются опытные образцы ПЭЭК [4–9].

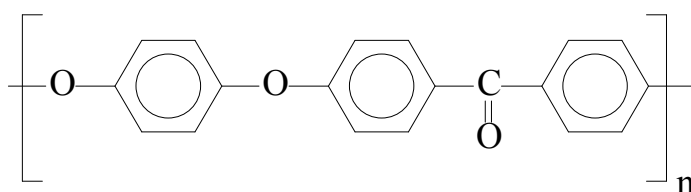
В первых работах, посвященных исследованиям термических характеристик ПЭЭК [10–12], с помощью хромато-масс-спектрометрии были изучены продукты термической деструкции ПЭЭК. Среди газообразных продуктов пиролиза обнаружены СО и СО<sub>2</sub>, причем зафиксирован их суммарный выход. Далее с помощью масс-спектрометра прошли идентификацию различные фрагменты, среди которых обнаружены бензол, фенол, гидрохинон и более большие фрагменты. Вызывает вопросы их обнаружение при температурах выше 600 °С, при которых уже идут процессы коксообразования. О механизме термораспада данного класса полимеров по результатам, полученным авторами, судить невозможно.

Целью настоящей работы является исследование термической деструкции полимеров в широком интервале температур, а также изучение влияния воды на термические свойства.

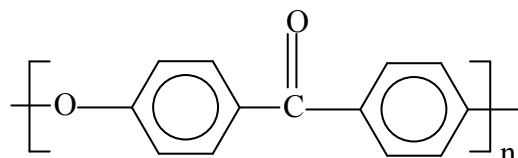
Объектами исследования служили ПЭЭК, синтезированные в лаборатории прогрессивных полимеров Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова с целью их использования в качестве матрицы для 3D-печати.



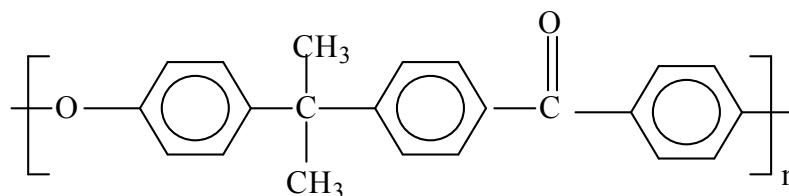
(1) ПЭЭК



(2) ПЭК



(3) ПЭК Д



Термогравиметрические исследования проводились на дериватографе TGA 4000 фирмы «Perkin-Elmer» при скорости нагревания 5 °С/мин в атмосфере воздуха и азота. Анализ основных газообразных продуктов пиролиза проводился на газовом хроматографе «Цвет-800» с детектором по теплопроводности по методике, описанной в работе [13].

Исследования образца (1) методом термогравиметрического анализа показали (рис. 1), что в инертной среде (кривая 1) 2 и 5 % потери массы соответствуют температурам 550 и 560 °С соответственно. Причем разложение полимера происходит в одну стадию с образованием коксового остатка 50 %.

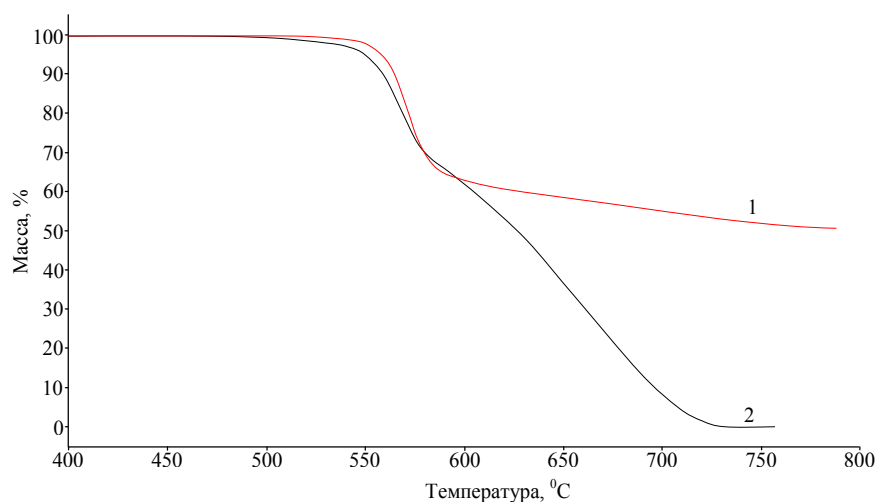


Рис. 1. Термогравиметрические кривые ПЭЭК: 1 – в азоте; 2 – на воздухе

На воздухе (кривая 2) 2 и 5 % потери массы соответствуют температурам 530 и 550 °С. Сам ход кривой потери массы в данном случае имеет две явно выраженные стадии. Первая стадия отвечает за реакции разрыва основной полимерной цепи, скорость которых указывает на радикально-цепной механизм разрушения. На второй стадии скорость потери массы явно уменьшается, что свидетельствует о переходе радикально-цепного механизма в простые реакции горения (полимер выгорает полностью).

Для более детального и подробного суждения о характере процессов, протекающих во время пиролиза ПЭЭК, были изучены закономерности образования основных газообразных продуктов.

Исследования проводились при температурах 400–500 °С в изотермических режимах, время пиролиза от 0 до 100 мин. При всех температурах использовалась новая навеска образца в количестве 30 мг. Оказалось, что газообразные продукты деструкции вплоть до температуры 425 °С практически не образуются, кроме следовых количеств  $H_2$  и  $CO$ , которые появляются при температуре 400 °С и времени пиролиза более двух часов.

На рис. 2 приведены кинетические кривые выделения водорода при температурах выше 400 °С.

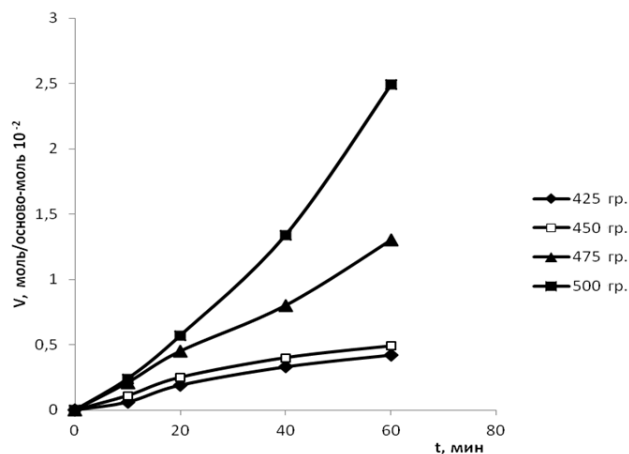
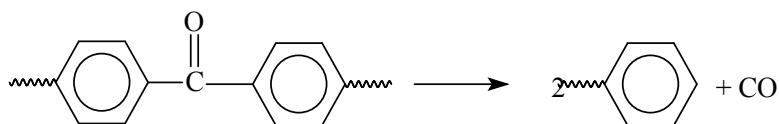


Рис. 2. Кинетические кривые выделения водорода

Как видно из графиков, выход водорода при температурах 425, 450 °С незначителен и связан, очевидно, либо с процессами структурирования, либо с незначительными дефектами синтезированных полимеров. При более высоких температурах его количество увеличивается до 5 раз (500 °С). В данном случае речь идет не только о разрушении связей основной полимерной цепи, но и о разрушении бензольного кольца.

Исходя из структуры исследованного ПЭЭК, можно было предположить, что разрушению, в первую очередь, подвержены кетонные группы с образованием  $CO$ .



Однако, кроме  $CO$  в продуктах разложения присутствуют примерно такие же количества  $CO_2$  (рис. 3).

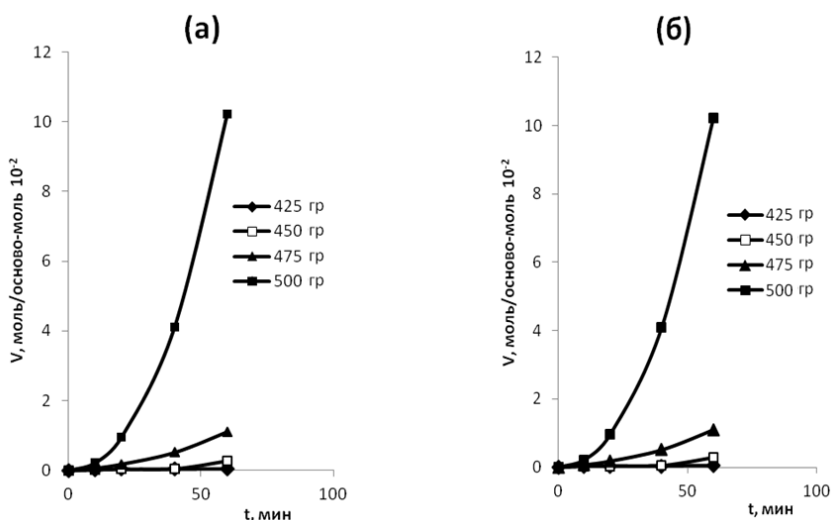


Рис. 3. Кинетические кривые выделения: а –  $CO$ ; б –  $CO_2$

Образование  $\text{CO}_2$  свидетельствует о том, что начиная с температуры  $475^\circ\text{C}$  в полимере происходит разрушение простой эфирной связи с высвобождением кислорода, который и окисляет  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$ . Подтверждением последнего служат сравнительные исследования образования этих газов для полимеров (1), (2), (3) (рис. 4, 5).

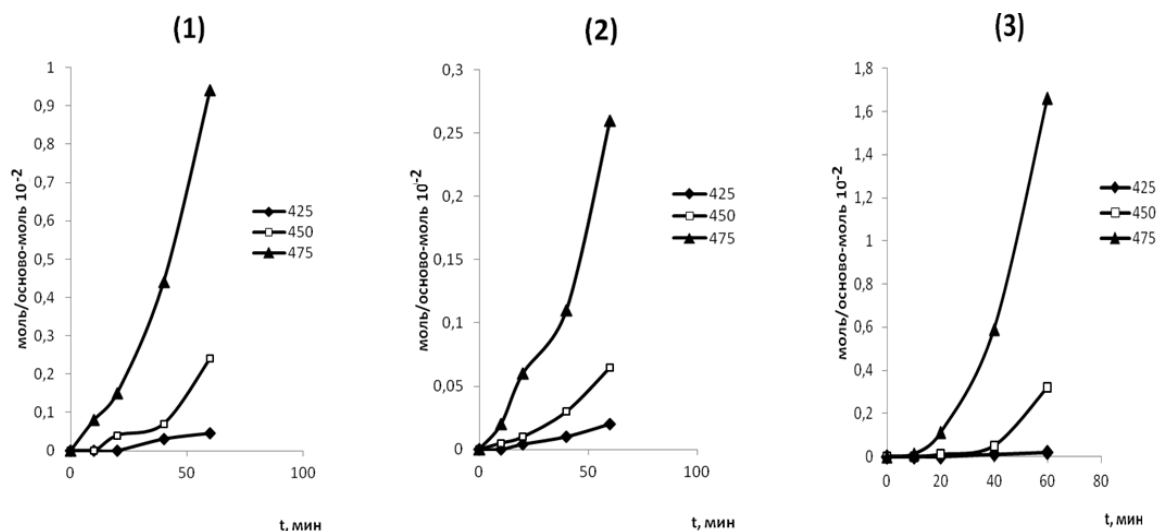


Рис. 4. Кинетические кривые образования  $\text{CO}$

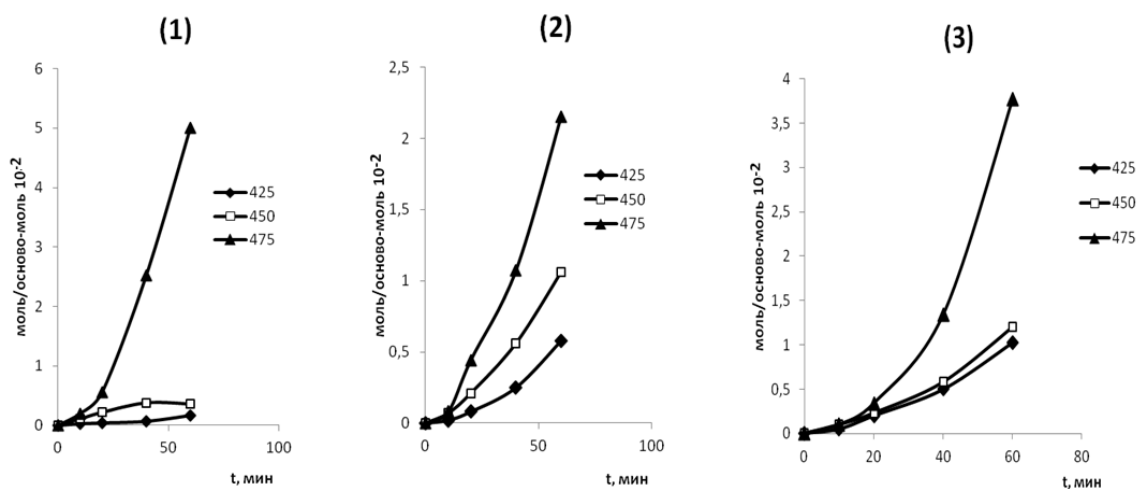


Рис. 5. Кинетические кривые образования  $\text{CO}_2$

Если при температурах  $425\text{--}450^\circ\text{C}$  их количества примерно одинаковы, то с повышением температуры до  $475^\circ\text{C}$  для образца (1), в котором имеются две простые эфирные группы, выход диоксида углерода увеличивается больше чем в два раза.

Дальнейшее повышение температуры пиролиза сопровождается образованием  $\text{CH}_4$ .

Заметные его количества наблюдаются при температурах  $475$  и  $500^\circ\text{C}$ . При таких условиях происходит разрушение бензольных колец, сопровождающееся процессами коксообразования. На рис. 6 приведены кривые образования метана для образцов (1), (2) и (3).

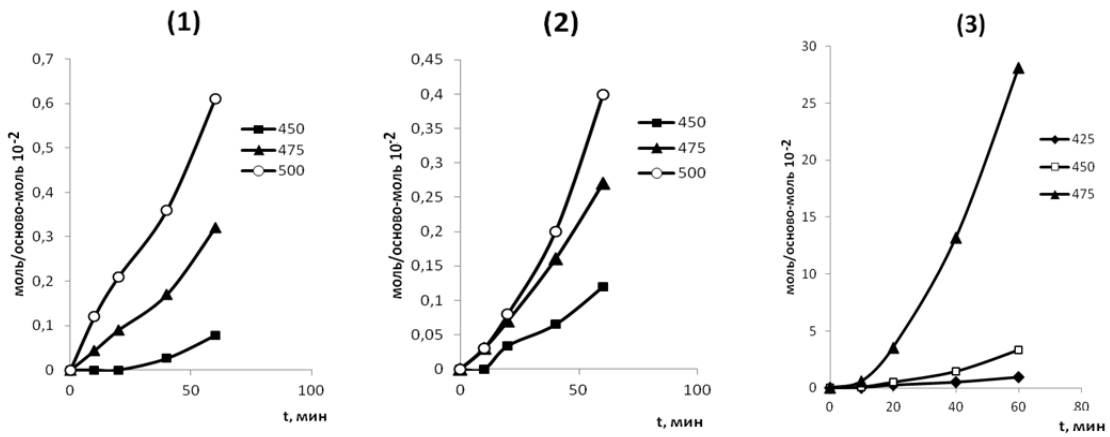
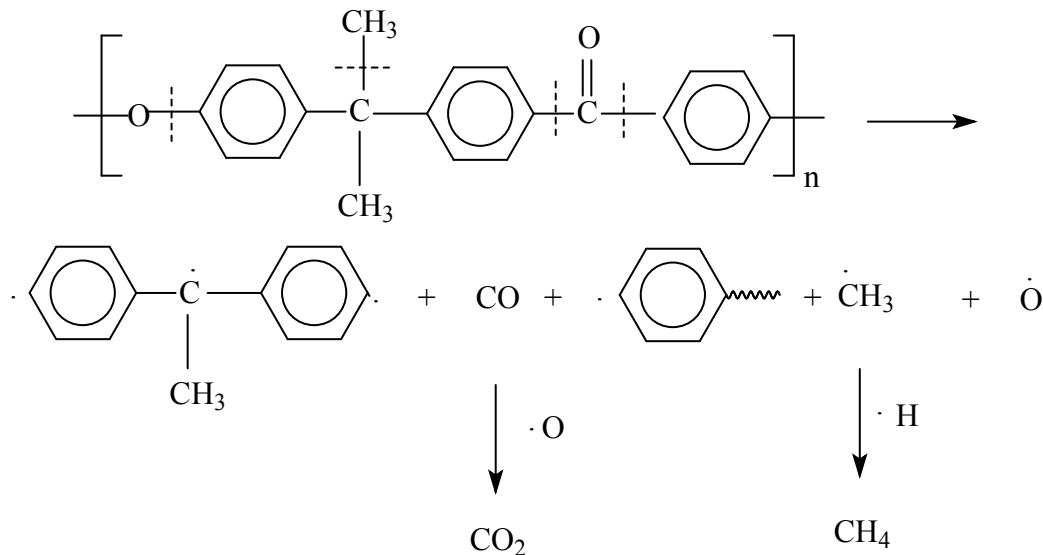


Рис. 6. Кинетические кривые образования CH<sub>4</sub>

Как и следовало ожидать, для образца (3) уже при 425 °С метана образуется на порядок больше, чем для других образцов при температурах 475–500 °С.

Таким образом термическая деструкция полиэфиркетонов начинается с разрыва кетонной группы, а в случае с образцом (3) – с отрыва метильной группы дианового фрагмента и простой эфирной связи, впоследствии переходя к процессам коксообразования (см. схему).



Отдельно следует обратить внимание на образование воды в процессе термической деструкции (рис. 7).

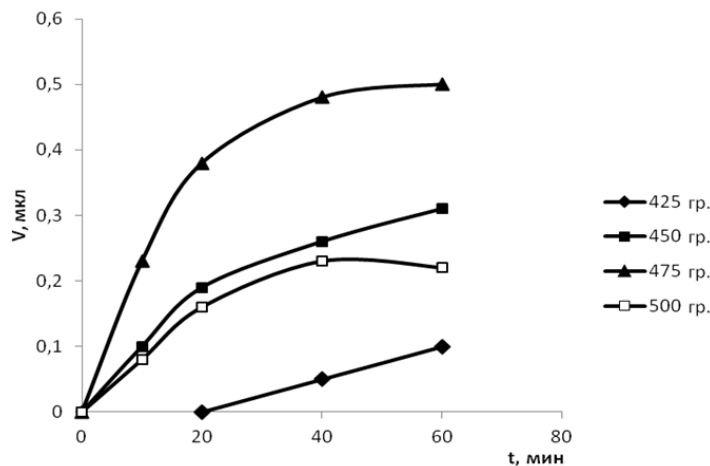


Рис. 7. Кинетические кривые выделения H<sub>2</sub>O

Начало ее образования соответствует температуре 425 °С и времени пиролиза 20 мин. Вплоть до температуры 475 °С количество H<sub>2</sub>O с течением времени возрастает. Однако, дальнейшее повышение температуры приводит к ее уменьшению (кривая 500 °С). Такое поведение мы связываем с термогидролизом ПЭЭК. Для выяснения механизма влияния воды на термические характеристики данного полимера необходимо исследовать образования основных продуктов разложения при принудительном дозировании H<sub>2</sub>O в реакционную смесь при более низких температурах (375–425 °С). Полученные таким способом результаты помогут отделить термогидролиз от термической деструкции, что позволит оценить как качество очистки, так и качество сушки полимеров.

### Библиография

1. Милицкава Е.А., Артемов С.Б. Ароматические полисульфоны, полиэфир(эфир)кетоны, полифениленоксиды и полисульфиды. М.: НИИТЭХИМ, 1990. 105 с.
2. Шаов А.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К., Курданов А.З., Хазбулатова З.С. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны // Пласт. массы. 1990. № 11. С. 14–17.
3. Шереметьев С.В., Сергеева Е.А., Бакирова И.Н., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. Использование полиэфирэфиркетонов в медицине и других отраслях промышленности // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15? № 20. С. 164–167.
4. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А. Композиционные материалы на основе полиэфирэфиркетонов (ПЭЭК) // Наука и образование: материалы V Международной научно-практической конференции. Таганрог, 2015.
5. Саламов А.Х., Микитаев А.К., Беев А.А., Беева Д.А., Кумышева Ю.А. Полиэфиркетоны (ПЭЭК) как представители ароматических полиариленэфиркетонов // Фундаментальные исследования. 2016. № 1-1. С. 63–66.
6. Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю., Беев А.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Микитаев А.К. Полиэфиркетоны. Получение, свойства и применение // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, № 3. С. 3–5.
7. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение // Пласт. массы. 2013. № 8. С. 13–19.
8. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Саламов А.Х., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства сополиэфиркетонов на основе 1,4-дигидроксибензола и 4,4-дигидроксибензола // Известия Кабардино-Балкарского университета. 2016. Т. VI, № 3. С. 67–69.
9. Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Бажев А.З., Хараев А.М., Шаов А.Х. Соплиэфиркетоны на основе п-дигидроксибензола и бисфенолов различного строения // Известия Кабардино-Балкарского университета. 2016. Т. VI, № 3. С. 5–11.
10. Day M., Cooney J.D., Wiles D.M. Thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) (PEEK) as monitored by pyrolysis-GC/MS AND TG/MS // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1990. № 18. P. 163–173.
11. Montaodo G., Puglisi C., Samperidi F. Primary thermal degradation processes of poly(ether/keton) and poly(ether keton)/poly(ether-sulfone) copolymers investigated by direct pyrolysis-mass spectrometry // Macromol. Chem. Phys. 1994. P. 1241–1256.
12. Tsai C.J., Perng L.H., Ling Y.C. A Study of thermal degradation of poly(aryl-ether-ether-ketone) using stepwise pyrolysis/gas-chromatography/mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1997. № 11. P. 1987–1995.
13. Шабаев А.С., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов // Высокомолек. соед. Б. 2017. Т. 59, № 2. С. 168–176.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНАТОМ КАЛЬЦИЯ

\* Шаов А.Х.<sup>1</sup>, Борукаев Т.А.<sup>1</sup>, Хараев А.М.<sup>1</sup>, Шетов Р.А.<sup>1</sup>,  
Машуков Н.И.<sup>1</sup>, Шустов Г.Б.<sup>1</sup>, Бажева Р.Ч.<sup>1</sup>, Инаркиева З.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова  
<sup>2</sup>Ингушский государственный университет

\* ah\_shaova@mail.ru

*Исследованы деформационно-прочностные характеристики полиэтилена высокой плотности, стабилизированного циклогексилфосфоновой кислотой и ее кальциевой солью. Установлена высокая эффективность фосфорорганических соединений в качестве стабилизатора механических свойств полиэтилена.*

**Ключевые слова:** полиэтилен высокой плотности, стабилизация, циклогексилфосфонат кальция.

## STABILIZATION OF POLYETHYLENE OF THE HIGH DENSITY CYCLOHEXYL PHOSPHONIC OF CALCIUM

Shaov A.Kh.<sup>1</sup>, Borukaev T.A.<sup>1</sup>, Kharaev A.M.<sup>1</sup>, Shetov R.A.<sup>1</sup>,  
Mashukov N.I.<sup>1</sup>, Shustov G.B.<sup>1</sup>, Bazheva R.Ch.<sup>1</sup>, Inarkieva Z.I.<sup>2</sup>

*Kabardino-Balkarian State University*  
*\*Ingush State University*

*Deformation-strength characteristics of polyethylene density stabilized by cyclohexylphosphonic acid and its calcium salt are studied. The high efficiency of organophosphorus compounds has been established as a stabilizer of the mechanical properties of polyethylene.*

**Key words:** polyethylene of high density, stabilization, calcium salts phosphonic acid.

Для оценки эффективности стабилизаторов высокомолекулярных соединений используют различные методы исследования, но наиболее объективными из них и важными в практическом отношении считаются физико-механические.

Настоящая работа является продолжением серий исследований, проведенных в данном направлении и результаты которых опубликованы в работах [1–14].

Стандартные образцы для испытаний на основе ПЭВП и циклогексилфосфоната кальция были получены методом литья под давлением на машине Polytest компании Ray-Rap при температуре материального цилиндра 230–240 °С, температуре формы 100 °С и давлении записания 8 бар.

Полученные в результате наших исследований по определению характера влияния фосфорорганического соединения на деформационно-прочностные характеристики полиэтилена высокой плотности приведены в графической форме на рис. 1–4.

Установлено (рис. 1), что модуль упругости имеет экстремальную концентрационную зависимость: по сравнению с исходным полиэтиленом значения модуля упругости устойчиво растут до содержания фосфоната кальция в 1–2 %. Причем увеличение модуля упругости примерно в 1,5 раза. При меньших и более высоких значениях концентрации до 1,0 % наблюдается значение модуля упругости с нижним пределом, равным модулю исходного полиэтилена.

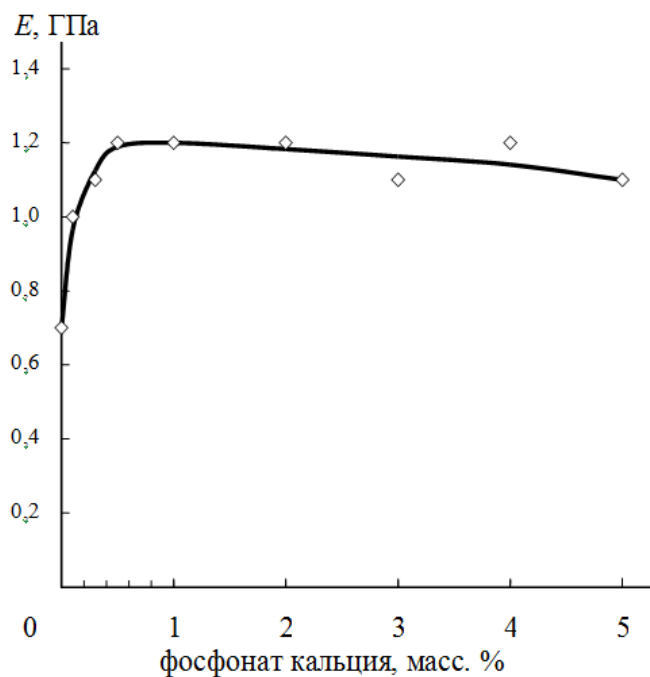


Рис. 1. Концентрационная зависимость модуля упругости состава ПЭВП+фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение

Из другого графика (рис. 2) отчетливо видно, что пиковым значением предела текучести ( $\sigma_T$ ) является содержание фосфоната кальция в 1,0 %. Ниже этой концентрации наблюдаются минимальные значения предела текучести, приближенные к значению показателя контрольного образца. По мере приближения к концентрации 1,0 % наблюдается повышение и значения пластичности, однако уже к 2,0 % наблюдается спад пластичности.

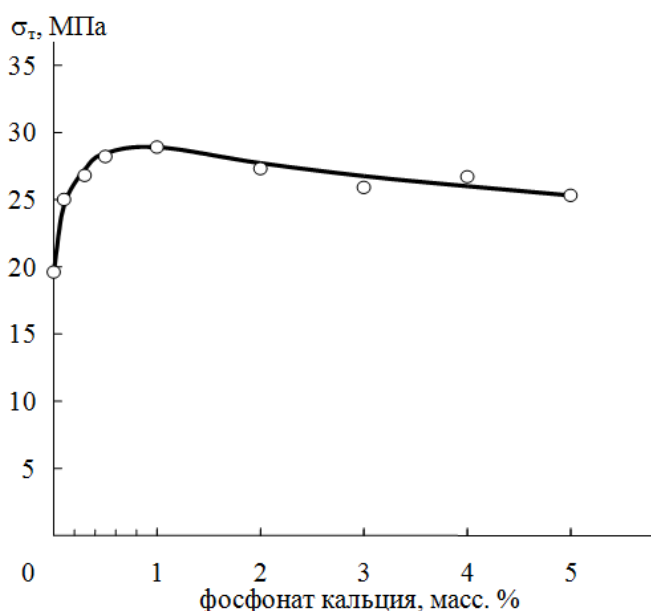


Рис. 2. Концентрационная зависимость предела текучести состава ПЭВП+фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение

При испытаниях на растяжение было замечено (рис. 3) резкое уменьшение деформации текучести при малых концентрациях добавки. После 2,0 % концентрации фосфоната кальция текучесть начинает увеличиваться и достигает своего максимума при 3,0 % концентрации добавки. Но при этом все же остается меньше деформации текучести исходного полиэтилена.

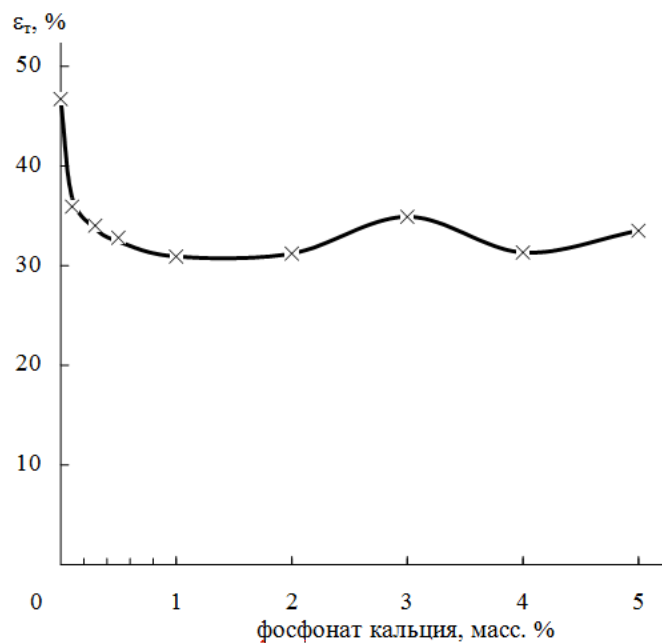


Рис. 3. Концентрационная зависимость деформации текучести  $\varepsilon_t$  состава ПЭВП+фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение

Концентрационная зависимость разрывного напряжения такова, что все концентрации фосфоната кальция в композитах превышают значение  $\sigma_p$  для исходного полиэтилена (рис. 4).

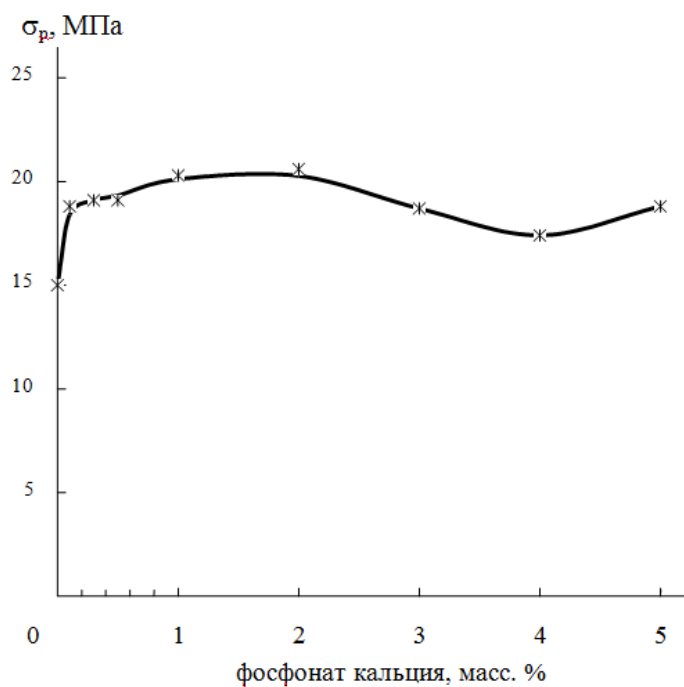


Рис. 4. Концентрационная зависимость разрывного напряжения состава ПЭВП+фосфонат кальция в испытаниях на одноосное растяжение



Механические свойства композиций на основе ПЭВП и циклогексилфосфоната кальция (ФОС)

№ п/п	Соединения	E, ГПа	$\sigma_T$ , МПа	$\varepsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\varepsilon_p$ , %
1	ПЭВП	0,7	19,6	46,7	15,0	122,8
2	ПЭВП + 0,1 % ФОС	1,0	25,0	35,9	18,8	121,9
3	ПЭВП + 0,3 % ФОС	1,1	26,8	34,0	19,1	133,0
4	ПЭВП + 0,5 % ФОС	1,2	28,2	32,8	19,1	111,6
5	ПЭВП + 1,0 % ФОС	1,2	28,9	30,9	20,3	81,9
6	ПЭВП + 2,0 % ФОС	1,2	27,3	31,2	20,6	90,5
7	ПЭВП + 3,0 % ФОС	1,1	25,9	34,9	18,7	128,8
8	ПЭВП + 4,0 % ФОС	1,2	26,7	31,3	17,4	104,4
9	ПЭВП + 5,0 % ФОС	1,1	25,3	33,5	18,8	129,2

Относительная деформация разрыва при малых дозах добавки превышает значение  $\varepsilon_p$  для исходного полиэтилена (таблица). Однако плавно уменьшается, приближаясь к своему наименьшему значению в точке 1,0 %. Далее деформация идет на повышение, достигая своего пика в точке 3,0 % концентрации фосфоната кальция.

В заключении можно отметить, что полученные в рамках настоящей работы композиционные материалы на основе полиэтилена высокой плотности и циклогексилфосфоната кальция с повышенными физико-механическими характеристиками можно рекомендовать в производстве материалов конструкционного назначения.

### Библиография

1. Шаов А.Х. Химическая модификация ароматических полиэфиров дихлорангидридом циклогексилфосфоновой кислоты // Пласт. массы. 2002. № 9. С. 29–31.
2. Shaov A.Kh., Sarieva Z.I., Gurdaliev Kh.Kh. The Research of the Character of the Influence of Phosphinates and Phosphinoxyde on Mechanical Properties of Polyethylene High Density // Nova Sci. Publ. – Aging of polymers, polymer blends and polymer composites. New York. 2002. Vol. 2. P. 167–170.
3. Ozden S., Borukaev T.A., Shaov A.Kh. Inhibition of Thermal Oxidation Destruction of PBT/HDPE Blends by Organic Compounds of Five-valent Phosphorus // J. Polymer Processing Society. 2008. Vol. 23. Is. 3. P. 339–344.
4. Shaov A.Kh., Shetov R.A., Tegaev R.I., Balkizova L.H., Beslaneeva A.N. Investigation of physicochemical and morphological properties of structures based on HDPE and cyclohexyl phosphonic acid // J. Balkan Tribological Association. 2011. Vol. 17, N 2. P. 230–239.
5. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Микитаев А.К. Эффективные системы стабилизаторов для полиэтилена высокой плотности // Материаловедение. 2012. № 9. С. 17–20.
6. Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Кармоков А.М., Шетов Р.А., Маршенкулов М.А. Исследование физико-механических свойств фосфорилированного полиэтилена высокой плотности // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2013. Т. III, № 5. С. 41–46.
7. Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Балкизова Л.Х., Шетов Р.А., Маршенкулов М.А. Исследование термостабильности фосфорилированного ПЭВП методом ИКС // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2013. Т. III, № 5. С. 114–119.
8. Beslaneeva A.N., Balkizova L.H., Shaov A.Kh. Physical and Mechanical Properties of Phosphorylated High Density Polyethylene // J. of Characterization and Development of Novel Materials, 7<sup>th</sup> ICNPC Conference Dedication Issue. New York. Vol. 6, N 4. 2014. P. 247–252.

9. Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Микитаев А.К., Шетов Р.А., Балкизова Л.Х. Исследование физико-механических свойств композиций на основе полиэтилена высокой плотности и фосфорорганических соединений // *Материаловедение*. 2014. № 9. С. 14–20.

10. Shaov A.Kh., Beslaneyeva A.N., Mikitaev A.K., Shetov R.A., Balkizova L.Kh. Study of Physical and Mechanical Properties of Compositions Based on High Density Polyethylene and Organophosphorus Compounds // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2015. Vol. 6, N 1. P. 67–72.

11. Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Шетов Р.А. Исследование характера влияния циклогексилфосфоната кальция на показатель текучести расплава ПЭВП // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2015. Т. V, № 6. С. 39–42.

12. Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Хакаяшева Э.В. Фотостабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислотой и ее калиевыми солями // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2016. Т. VI, № 3. С. 58–63.

13. Шаов А.Х., Шетов Р.А., Хакаяшева Э.В., Моллаева Ж.М., Шогенов Р.Р., Абрегов Р.А., Гажев И.З. Исследование термостабильности полиэтилена высокой плотности, содержащего фосфорорганические соединения, как инструмент мониторинга возможности рециклинга полимера // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2017. Т. VII, № 1. С. 54–58.

14. Шаов А.Х., Борукаев Т.А., Хараев А.М., Микитаев А.К., Бесланеева А.Н. Исследование фотостарения полиэтилена высокой плотности, содержащего циклогексилфосфоновую кислоту и ее никелевые соли // *Материаловедение*. 2017. № 8. С. 15–19.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫЕ И ПОЛИКОНДЕНСАЦИОННЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ

\* Шустов Г.Б.<sup>1</sup>, Шетов Р.А.<sup>1</sup>, Акталиева А.Г.<sup>2</sup>, Хакяшева Э.В.<sup>1</sup>,  
Машуков Н.И.<sup>1</sup>, Мирзоев Р.С.<sup>1</sup>, Кузамышев В.М.<sup>1</sup>, Кяров А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова*  
<sup>2</sup>*Ингушский государственный университет*

\* [alla\\_7583@mail.ru](mailto:alla_7583@mail.ru)

*Рассмотрены структура, синтез и применение некоторых блок-сополимеров, полученных методами как полимеризации, так и поликонденсации*

**Ключевые слова:** блок-сополимеры, полимеризация, поликонденсация, структура, синтез, применение.

## POLYMERIZATION AND POLYCONDENSATION BLOCK-COPOLYMERS

Shustov G.B.<sup>1</sup>, Shetov R.A.<sup>1</sup>, Aktalieva A.G.<sup>2</sup>, Khakyasheva E.V.<sup>1</sup>,  
Mashukov N.I.<sup>1</sup>, Mirzoev R.S.<sup>1</sup>, Kuzamyshev V.M.<sup>1</sup>, Kyarov A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Kabardino-Balkarian State University*  
<sup>2</sup>*Ingush State University*

*The structure, synthesis and application of some block copolymers obtained by methods of both polymerization and polycondensation were considered.*

**Key words:** block copolymers, polymerization, polycondensation, structure, synthesis, application

К блок-сополимерам относят широкий круг гетерополимерных соединений, состоящих из двух (А, В), трех (А, В, С) и более компонентов. Выделяют линейные блок-сополимеры (БЛСП), привитые сополимеры (СПЛ) звездообразные БЛСП, а также БЛСП сложной молекулярной структуры [1]. Растворы и расплавы блок-сополимеров давно привлекают внимание специалистов по полимерам. Это связано со способностью этих систем переходить в микрорасслоенное состояние. Если звенья сортов А и В имеют положительную теплоту смешения, то возникает тенденция к их расслоению. Но с другой стороны, поскольку А и В связаны в единую цепь, расслоение может осуществляться лишь до определенных масштабов. В результате возникает микродоменная структура, определяющая многие ценные свойства системы. Предлагается [2] простой аналитический подход, позволяющий исследовать равновесную структуру расплава диблок-сополимеров (ДБЛСП) вдали от критической точки, когда параметр взаимодействия  $\alpha \gg 1$ .

Предложена теория [3], позволяющая изучить микрофазное расслоение в расплаве ДБЛСП с сильно несовместимыми блоками. Исследована структура изолированного сферического домена (мицеллы). Энергия взаимодействия двух мицелл имеет минимум при конечном расстоянии между ними, поэтому переход в микродоменное состояние является фазовым переходом первого рода; на расстояниях  $r \ll N^{1/2}\alpha$  ( $N$  – число звеньев в полимерной цепи,  $\alpha$  – размер одного звена) две мицеллы взаимодействуют по закону Кулона. Образование чистых мицелл или совместных мицелл в селективных растворителях зависит от относительной концентрации двух видов диблочных СПЛ в растворе.

Исследованы условия мицеллообразования в разбавленных водных растворах диблок-сополимера полистирол – полиэтиленоксид в присутствии различного количества катионного ПАВ – цетилпиридиний хлорида [4]. Исследования осуществляли методами седиментации в ультрацентрифуге,

статического рассеяния света и вискозиметрии. Установлено наличие в растворе трех структур различного размера: мицелл, мицеллярных кластеров и супермицеллярных агрегатов. Эффекты расслоения в смесях полимеров используются при изготовлении композиционных материалов с высокой устойчивостью к растрескиванию. С другой стороны, они иногда бывают нежелательными, так как возникающие неоднородные структуры рассеивают свет. Поэтому большой интерес к изучению микродоменных структур в полимерах проявляют и теоретики [5-9] и экспериментаторы [10, 11].

Методами потенциометрии, УФ-спектроскопии, динамического статического светорассеяния изучено взаимодействие мицелл катионного амфифильного диблоксополимера ПС-поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид с противоположно заряженным линейным гомополиэлектролитом – полиметакриловой кислотой и ее натриевой солью в разбавленных водных растворах [12]. Ди- и триблок-сополимеры в условиях сильной сегрегации разделяются на микрофазы и образуют регулярные надмолекулярные структуры – так называемые суперструктуры или суперкристаллические структуры [13, 14].

Интересным эффектом в физике блок-сополимерных систем является образование суперкристаллической пространственной решетки (микрофазное расслоение, образование доменной структуры, переход порядок-беспорядок [15–19]. Исследовано влияние структурных и молекулярных характеристик на молекулярную подвижность в диблок-сополимерах на основе олигоформала 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана и олигосульфона фенолфталеина [19, 20].

Если в «сшивающем» мономере имеется больше двух активных функциональных групп или хотя бы две реакционноспособные двойные связи, образуется трехмерный блок-сополимер [17, 21–23]. Газопроницаемость и селективность мембран на основе блок-сополимеров зависит не только от степени фазового разделения блоков, но и от морфологии и удельной поверхности раздела фаз. Это показано на примере полисульфон-полибутадиенов [22].

Конденсационные полимеры отличаются от другого рода полимеров способностью к образованию упорядоченных надмолекулярных структур. Существенным отличием является здесь выступление между звеньями характеристической группы, образующейся из функциональных групп мономеров. Характер этой группы, ее пространственное расположение, полярность либо способность к образованию водородных связей очень сильно влияют как на способность к кристаллизации, так и на морфологию образованных структур [17, 20, 23, 24]. Синтезу и исследованию свойств поликонденсационных диблок-сополимеров посвящено относительно мало работ, хотя эта область представляет большой научный и практический интерес. Синтезированы акцепторно-каталитической поликонденсацией и исследованы свойства ди-блок-сополиэфиров (ДБСПЭ) в зависимости от состава и строения олигоэфиров [25–28]. При этом использовали олигоформаль на основе диана со степенью конденсации 10 и олигосульфид на основе фенолфталеина со степенью конденсации 10. По мере повышения содержания в ДБСПЭ остатков олигоформала [29, 30] температура стеклования понижается и находится в интервале 383–493 К. Это связано с увеличением гибкости цепи макромолекулы и ослаблением межцепного взаимодействия за счет снижения содержания сильнополярных остатков фенолфталеина и 4,4'-дихлордифенилсульфона. Полученные ДБСПЭ растворимы в хлорированных углеводородах, 1,4-диоксане, амидных растворителях и образуют прочные прозрачные, гибкие пленки поливом из раствора.

Способы получения ди-, три-сополимеров можно разделить на три основные группы [1, 17, 23]:

- 1) последовательная полимеризация мономеров по одному механизму;
- 2) полимеризация мономеров с использованием нескольких механизмов;
- 3) взаимодействие активных концевых групп олигомеров [1, 22-30].

В среде пиридина с добавкой тетрагидрофурана (9:1) методом анионной полимеризации при  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  с использованием «живущих» полимеров трет-бутилметакрилата, 2- и 4-винилпиридина в качестве макроинициаторов синтезированы [31, 32] диблок-сополимеры с поли-N,N-диметилакриламидом. Для этого использовали смесь растворителей (пиридин:ТГФ = 9:1). Все полученные диблоксополимеры образуются с количественным выходом. К ним относятся поли-трет-бутилметакрилат (ПТБМА)-поли-N,N-ди-метилакриламида (ПДМА); поли-2-винилпиридин(П-2-ВП)-ПДМА; П-4-ВП-ПДМА и П-4-ВП-поли N,N-диэтилакриламида (ПДЭА). Этому способствовало увеличение времени синтеза полимера-предшественника до 1,5 ч [32]. Наиболее широким ММР характеризовался диблок-сополимер П-4-ВП-ПДМА с длинным ПДМА-блоком. Образование диблок-сополимеров происходило в гомогенных условиях.

Диблочные сополимеры – привитые сополимеры, один из компонентов которых представляет собой макромолекулярное металлоорганическое соединение. Первыми среди таких полимер-полимерных композиций (ППК) были получены литийсодержащие БЛСП этилена и бутадиена [33], а также этилена и изопрена [34]. Этот прием более удобен для получения этилен-стирольных диблочных сополимеров [35] или композиций, состоящих из ПС блока сополимера этилена с пропиленом (СЭП).

Синтез заключается в обработке литийорганического соединения четыреххлористым титаном, в результате которой происходит замещение лития на титан, его восстановления и формирования ингредиента – катализатора полимеризации этилена (молекулярная масса блоков ПЭ составляет 700–33000, блоков ПС 10000–11000, блоков СЭП – 33000) [36]. Синтезировали блок-СПЛ стирола и  $\epsilon$ -капролактона (1) путем анионной полимеризации под действием литийорганических соединений при последовательном введении мономеров. Установлено, что алкоксидный центр  $-O^-Li^+$  инициирует полимеризацию 1 с раскрытием цикла без побочных реакций, тогда как в случае реакции с  $-C^-Li^+$  наблюдаются побочные процессы. Добавки диэпоксипропилгликолевого эфира к живому ПС (противоион  $Li^+$ ) с последующим введением 1 приводят к звездообразным блок-СПЛ, являются лучшими эмульгаторами для таких несмешивающихся органических жидкостей, как циклогексан и ацетонитрил, в сравнении с диблок-СПЛ.

Разработаны методы получения звездообразных СПЛ, состоящих из «лучей» разных полимеров (тип А) или «лучей» одинаковых блок-СПЛ (тип Б). СПЛ типа А синтезируют твердофазной радикальной полимеризацией (ПМ) диблокмономеров (ДММ) с центральной виниловой группой действием УФ-света, либо твердофазной поликонденсацией ДММ, имеющих центральные функциональные группы. Методы основаны на структурном эффекте, приводящем к регулярному расположению центральных групп на границе раздела фаз микродоменов ДММ. СПЛ типа Б синтезируют радикальной ПМ в мицеллах ДММ с концевыми виниловыми группами в присутствии агента сшивания. Имеются сообщения о синтезе блок-сополимеров с использованием обратимых реакций присоединения-фрагментации. Методом MADIX в работе [3] получен в эмульсии сополимер ПС-в-ПЭА (полиэтилакрилат). Подвергая гидролизу этил-акрилатные звенья, его переводили в амфифильный сополимер ПС-в-ПЭА ( $M_{n,ПС} = 2 \cdot 10^3$ ,  $M_{n,ПЭА} = 1,95 \cdot 10^4$ ,  $M_w/M_n \sim 2,0$ ) и исследовано влияние степени гидролиза ПЭ на характер мицеллообразования диблоксополимера в водной среде. Методом RAFT синтезирована серия сополимеров поли(Ст-alt-МА-)в-ПС с изменяемой длиной обоих блоков ( $M_n = (3,11-3,52) \cdot 10^4$ ) и узким ММР ( $M_w/M_n = 1,09-1,16$ ) [37]. Методами отражения нейтронов исследовано [38] образование двухблочных сополимеров на границах раздела фаз при смешивании нормальных и дейтерированных полисульфонов с ПА.

Предложены новые биоабсорбирующие полимерные композиции на основе АВ – полиэфир сложный/полиэфир простой или диблоков, применяемых в медицине для предотвращения адгезионных образований вследствие проведения медицинских процедур; для производства хирургических инструментов; в качестве покрытия, смазки для материалов, контролирующего высвобождение биоактивных агентов в теле. Их также используют для производства других биодегидратационных предметов [39]. Методом термического анализа исследовали смешиваемость полимеров. Эти полимеры являются моделями ПО (полиолефин). Аналоги СПЛ этилена и пропилена (ПЭП) получали гидрированием полиизопренов, модели атактического ПП (АПП) получали из поли-2-метил-1,3-пентадиена. ПЭП АПП диблок-СПЛ получали из соответствующих полидиеновых блок-полимеров. Из теории смесей Флори-Хаггинса-Ставермана и модели Leibler для блок-СПЛ получили величину параметра взаимодействия  $\gamma = 3,52 \cdot 10^3$ . Добавление монофазного диблок-СПЛ АПП-ПЭП к двухфазной смеси АПП и ПЭП превращает ее (при достаточно высоких концентрациях СПЛ) в монофазную систему [16, 39].

Анализ сравнительной устойчивости суперструктур различной морфологии, образованных ди- и три-блоксополимерами, базируется на концепции полимерных щеток [13]. С помощью микрофазного разделения идентичные блоки разных макромолекул объединяются в общие домены (микрофазы), регулярно располагающиеся в пространстве, и могут трактоваться как участки цепей, привитые к узкой меж(микро)фазной границе, т.е. как полимерные щетки [13, 16, 17]. Расслоение завершается формированием квазиодномерной ламелярной структуры [3]. Рассмотрена кинетика микрофазного расслоения диблок-сополимера в предположении о формировании ламелярной структуры. На основе разработанных блок-сополимеров с наиболее интересными и востребованными комплексами свойств выпущены опытные и промышленные партии изделий: из полибутилентерефталат-политетраметилэноксидов – морозо-бензо- маслостойкие уплотнения, буферные трубки оптических световодов, шланги, подошва обуви; из полиамид-полиэтиленоксидов – искусственная кожа обувного назначения; из полисульфон-полидиметилсилоксанов – тонкие монтажные провода с морозостойкой и радиационностойкой изоляцией, искусственные суставы, контактные линзы; на основе полисульфон-полибутадиенов – плоские композиционные мембраны, опытные газоразделительные аппараты и др. [17, 22, 23, 27, 29, 40, 41].

### Библиография

1. Желтоножская Т.Б., Федорчук С.В., Сыромятников В.Г. Процессы получения линейных блок-сополимеров // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 8. С. 784–820.
2. Семенов А.Н. Вклад в теорию расслоения микрофаз в расплавах блок-сополимера // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1985. Т. 88, № 4. С. 1242.
3. Маневич Л.И., Шагинян Ш.А. О кинетике расслоения расплава диблок-сополимера // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38, № 2. С. 281–285.
4. Тимофеева Г.И., Дубровина Л.В., Бронштейн Л.М., Чернышов Д.М., Брагина Т.П., Валецкий П.М., Хохлов А.Р. Взаимодействие диблок-сополимера полистирол – полиэтиленоксид с цетилпиридиний хлоридом в водном растворе // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43, № 6. С. 1063–1069.
5. Leibler L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1602.
6. Leibler L. Compatibilizing Effect of Block Copolymers Added to the Polymer // Macromolecules. 1982. V. 15. P. 1283.
7. Ерухимович И.Я. Флуктуации и образование доменной структуры в гетерополимерах // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. С. 1942–1950.
8. Hong K.M., Noolandi J. Theory of Phase Equilibria in Systems Containing Block Copolymers // Macromolecules. 1983. V.16. P. 1083.
9. Noolandi J, Hong K.M. Theory of Block Copolymer Micelles in Solution // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 1443.
10. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H. Domain-boundary structure of styrene isoprene block copolymer films cast from solution. Molecular-weight dependence of lamellar microdomains // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 1237–1243.
11. Hashimoto T., Shibayama M., Kawai H. Ordered structure in block polymer solutions. 4. Scaling rules on size of fluctuations with block molecular weight, concentration, and temperature in segregation and homogeneous regimes // Macromolecules. 1983. V.16. P.1093–1101.
12. Челушин П.С., Лысенко Е.А., Бронич Т.К., А.Еisenberg, Кабанов А.Е., Кабанов В.А. Интерполиэлектролитные комплексы катионного амфифильного диблок-сополимера и противоположно заряженного линейного полианиона // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46, № 5. С. 799–806.
13. Амосков В.М., Бирштейн Т.М. Взаимодействие встречных слоев в ламелярных суперструктурах блок-сополимеров // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44, № 9. С. 1512–1529.
14. Ерухимович И.Я., Смирнова Ю.Г. Микрофазное расслоение в смеси АВС и АС блок-сополимеров // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45, № 11. С. 1830–1845.
15. Bates F.S., Fredrickson G.H. Block copolymer thermodynamics: theory and experiment // Ann. Rev. Phys. Chem. 1990. V. 41. P. 525.
16. Ерухимович И.Я., Хохлов А.Р. Микрофазное расслоение в полимерных системах: новые подходы и новые объекты // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35, № 11. С. 1808.
17. Ношей А., Мак-Грат Дж. Блок-сополимеры. Критический обзор: пер. с англ. М.: Мир, 1980. 478 с.
18. Bates F.S., Fredrickson G.H. Block copolymers-designer soft materials // Physics Today. 1999. V. 52, № 2. P. 32.
19. Козлов Г.В., Темираев К.Б., Шетов Р.А., Микитаев А.К. Влияние структурных и молекулярных характеристик на молекулярную подвижность в диблоксополимерах олигоформаль 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана- олигосульффонфенолфталеина // Материаловедение. 1999. № 2. С. 34–39.
20. Козлов Г.В., Шустов Г.Б., Заиков Г.Е. Влияние структуры макромолекулярного клубка на активность функциональных групп при сополиконденсации // Энциклопедия инженера-химика. 2011. № 6. С. 9–12.
21. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. 656 с.
22. Сторожук И.П. Блоксополимеры поликонденсационного типа на основе полиэфиров и ряда других полимеров: автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М., 2002. 33 с.
23. Валецкий П.М., Сторожук И.П. Блок-сополимеры поликонденсационного типа // Успехи химии. 1979. Т. 48, № 1. С. 75–114.

24. Шустов Г.Б., Батырова Х.М., Хакяшева Э.В., Шетов Р.А. Исследование зависимости свойств полиэфиров и блок-сополиэфирсульфонов от способа получения // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: в 5 т. Т. 2б: Химия и технология материалов, включая наноматериалы: тез. докл. Екатеринбург: Уральское отделение Российской академии наук, 2016 г. 464 с.
25. Кярова Г.Н., Часыгова А.Г., Темираев К.Б., Скрипко О.И., Шустов Г.Е. Синтез и исследование диблок-сополиэфиров // Проблемы теоретической экспериментальной химии: тезисы докладов. Екатеринбург: УрГУ, 2000. С. 25.
26. Шустов Г.Б., Машуков Н.И., Шаов А.Х., Кумыкова М.П., Гехова М.В. Жирноароматические блоксополимеры // Композиционные материалы в промышленности: Материалы 33 ежегодной международной конференции (Ялта, 27–31 мая 2013 г.). Киев, 2013. С. 223–225.
27. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Шустов Г.Б., Дышекова Р.А., Лукожев Р.В. Ароматические блок-сополиэфиры // Патент России № 2528400. 2014. Бюл. № 26.
28. Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Акталиева А.Г., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Кузамышев В.М. Блок-сополиэфирформали // Сборник трудов XIII Российско-Китайского Симпозиума «Новые материалы и технологии» / под общей ред. акад. РАН К.А. Солнцева: в 2 т. М.: Интерконтакт Наука, 2015. Т. II. С. 644–647.
29. Темираев К.Б. Синтез и свойства полиэфиров и полиформалей блоксополимеров на их основе: автореф. дис. ... д.х.н., Нальчик, 2000. 51 с.
30. Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Акталиева А.Г., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Кузамышев В.М. Блок-сополиэфирформали // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2015. Т. V, № 6. С. 66–71.
31. Виноградова Л.В., Шаманин В.В., D. Kuckling, H.-J.P. Adler. Гомогенный синтез диблок-сополимеров с поли-N,N-диметилакриламидом методом анионной полимеризации в пиридине // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47, № 12. С. 2180–2185.
32. Виноградова Л.В., Шаманин В.В., Kuckling D., Adler H.-J.P. Синтез диблок-сополимеров с поли-N,N-диметил- и поли-N,N-диэтилакриламидом методом анионной полимеризации в тетрагидрофуране // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47, № 12. С. 2070–2080.
33. Siove A., Fontanille M. Polymerization of ethylene initiated by homogeneous polybutadienyllithium/TiCl<sub>4</sub> complexes // Macromol. Chem. 1980. V. 181. P. 1815.
34. Cohen P., Abadie M. G.M., Schue F., Richards D.H. Block copolymers synthesis via anionic to Ziegler-Natta transformation reaction // Polymer. 1981. V. 22. P. 1316.
35. Soum A., Siove A., Fontanille M. Ethylene-styrene diblock copolymers: Synthesis by Ziegler-Natta catalysis and identification // J. Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 961.
36. Помогайло А.Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии. 2002. № 1. С. 5–38.
37. Bendejacq D., V. Ponsinet V., Joanicot M., Loo Y.L., Register R.A. Well-Ordered Microdomain Structures in Polydisperse Poly (styrene)– Poly (acrylic acid) Diblock Copolymers from Controlled Radical Polymerization // Macromolecules. 2002. V. 35. P. 6645–6649.
38. Hayashi M., Grull H., Esker A.R., Weber M., Sung L., Satija S.K., Han C.C Hashimoto T. Neutron Reflectivity Study of Diblock Formation during Reactive Blending Processes // Macromolecules. 2000. V. 33. N 17. P. 6485–6494.
39. Пат. 6211249 (США), МПК 7А 61К 47/34. 2001 НПК 514/772.1.
40. Буря А.И., Гращенкова М.А., Шустов Г.Б. Оценка триботехнических характеристик блок-сополимера БСП-7 // Problems of friction and wear (Проблемы трения та зношування). 2015. Т. 3, № 68. С. 65–72.
41. Акталиева А.Г., Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Саламов К.Б. Термические свойства блок-сополиэфирформалей // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2017. Т. VII, № 1. С. 5–9.

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

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

### **1. Основные документы, необходимые для публикации**

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

### **2. Правила оформления статьи**

2.1. Объем статьи – в пределах 15 страниц формата А4, интервал – 1,5, размер шрифта Times New Roman Сут 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

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

2.2. Статья должна включать:

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

- подпись автора (авторов).

2.3. Иллюстрации к статье (рисунки, фотографии) должны быть черно-белыми, четкими (разрешение не менее 300 dpi, расширение \*.jpg) и вставлены в текст. Обычный размер иллюстраций – не более половины листа А4. Формулы и символы помещаются в текст с использованием редактора формул Microsoft Education. Таблицы вставляются в текст; ссылки на рисунки и таблицы обязательны; названия таблиц и подписуточных 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](mailto:rio@kbsu.ru), [izvestia\\_kbsu@mail.ru](mailto:izvestia_kbsu@mail.ru). E-mail-адрес защищен от спам-ботов, для его просмотра у вас должен быть включен Javascript.

Ответственный секретарь редакции – **Шогенова Марина Чашифовна**.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 350 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

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

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письменную заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 250 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

### **Реквизиты КБГУ для платежей:**

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: [bsk@kbsu.ru](mailto:bsk@kbsu.ru)

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

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 20046X17540)

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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 VII, № 2, 2017**

Редактор *Л.З. Кулова*  
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*  
Корректор *Л.А. Скачкова*

В печать 20.06.2017. Формат 60x84 <sup>1</sup>/<sub>8</sub>.  
Печать трафаретная. Бумага офсетная.  
10,69 усл.п.л. 10,7 уч.-изд.л.  
Тираж 1000 экз. Заказ № 7892.  
Кабардино-Балкарский государственный университет.  
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

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