

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM XV, № 2, 2025

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

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

Редакционная коллегия

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

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

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2025

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2025

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

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

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2025

© Kabardino-Balkarian State University, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ФИЗИКА

Савинцев А.П., Дышеков А.А., Кяров А.Х. Определение некоторых характеристик излучения медного лазера	5
Тхабисимова М.М., Бечелова А.Р. Решение нелинейных задач переноса в конденсированных средах методами последовательных приближений.....	11
Магомедов Г.М., Козлов Г.В., Долбин И.В. Специфические особенности структуры углеродных нанотрубок при их ультрамалых содержаниях в полимерных нанокompозитах.....	15
Карданов Т.Я., Масаев А.М., Масаев М.Б., Савинцев А.П. Исследование состава и концентрации примордиальных радионуклидов в туфовых минералах.....	20
Узденов Э.М., Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н. Роль синхронизации атомных колебаний и энергетической саморегуляции при формировании эвтектик на начальной стадии контактного плавления.....	25

ХИМИЯ

Балаева С.М., Беева Дж.А., Алтуева А.М., Шетов Р.А. Отверждение и свойства эпоксидных полимеров, содержащих гесахлорэтан.....	30
Балаева С.М., Беева Дж.А., Алтуева А.М., Шетов Р.А. Синтез и свойства эпоксидных олигомеров, содержащих гесахлорэтан	35
Бегиева М.Б., Камбаров М.А., Бегиева М.Х., Паритов А.Ю., Хараев А.М. Исследование процесса желеобразования яблочной массы	42
Малкандуев Ю.А., Балаева С.М., Джалилов А.Т. Синтез, кинетические исследования и изучение термических и термоокислительных свойств тиосодержащих соединений в качестве стабилизаторов полимеров	47
Малкандуев Ю.А., Джалилов А.Т. Сополимеризация виниловых мономеров с соединениями, содержащими гетероциклические фрагменты	53
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б. Кислотно-основные свойства дифенолов в неводных средах	60
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б. Влияние химического строения дифенолов на протекание реакций высокотемпературной неравновесной поликонденсации при синтезе полиарилатов и простых ароматических полиэфиров	65
Новиков Н.С., Драчук А.О. Влияние биополимеров на ингибирование гидратообразования природного газа в минерализованной пластовой воде	70
Хту Мьят К.К., Герасин В.А. Оценка эффективности по отношению к различным микроорганизмам биоцидных катионных полиэлектролитов.....	77
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	85

CONTENTS

PHYSICS

Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh. Determination of some characteristics of copper laser radiation.....	5
Tkhabisimova M.M., Bechelova A.R. Solving nonlinear transfer problems in condensed media by sequential approximation methods.....	11
Magomedov G.M., Kozlov G.V., Dolbin I.V. The specific features of carbon nanotubes structure at their ultrasmall content in polymer nanocomposites.....	15
Kardanov T.Ya., Masaev A.M., Masaev M.B., Savintsev A.P. Investigation of the composition and concentration of primordial radionuclides in tuff minerals.....	20
Uzdenov E.M., Akhkubekov A.A., Akhkubekova C.N. The role of synchronization of atomic vibrations and energy self-regulation in the formation of eutectic materials under contact melting conditions by.....	25

CHEMISTRY

Balaeva S.M., Beeva D.A., Altueva A.M., Shetov R.A. Curing and properties of epoxy polymers containing hexachloroethane.....	30
Balaeva S.M., Beeva D.A., Altueva A.M., Shetov R.A. Synthesis and properties of epoxy oligomers containing hexachloroethane.....	35
Begieva M.B., Kambarov M.A., Begieva M.Kh., Paritov A.Yu., Kharaev A.M. Study of the process of gelling of apple mass.....	42
Malkanduev Yu.A., Balaeva S.M., Jalilov A.T. Synthesis, kinetic studies and study of thermal and thermo-oxidative properties of thiol-containing compounds as polymer stabilizers....	47
Malkanduev Yu.A., Jalilov A.T. Copolymerization of vinyl monomers with compounds containing heterocyclic fragments.....	53
Musaev Yu.I., Musaeva E.B. Acid-base properties of diphenols in non-aqueous media.....	60
Musaev Yu.I., Musaeva E.B. Influence of the chemical structure of diphenols on the course of high-temperature nonequilibrium polycondensation reactions in the synthesis of polyarylates and aromatic polyethers.....	65
Novikov N.S., Drachuk A.O. Influence of biopolymers on the inhibition of natural gas hydrate formation in mineralized formation water.....	70
Htoo Myat K.K., Gerasin V.A. Assessment of the efficacy of guanidine-containing biocidal additives towards different microorganisms.....	77
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	85

ФИЗИКА

УДК 530.11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ МЕДНОГО ЛАЗЕРА

Савинцев А.П.*, Дышеков А.А., Кяров А.Х.

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

*pnr@kbsu.ru

Изучены некоторые усилительные свойства лазерного активного элемента на парах меди ГЛ-202. Коэффициент усиления излучения в проведенных опытах при оптимальном разогреве активного элемента достигал значения 204 ± 14 единиц.

Ключевые слова: активная среда, активный элемент на парах меди, коэффициент усиления, оптимальный разогрев

DETERMINATION OF SOME CHARACTERISTICS OF COPPER LASER RADIATION

Savintsev A.P., Dyshekov A.A., Kyarov A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

Some amplification properties of the copper vapor laser active element GL-202 were studied. The radiation amplification coefficient in the experiments conducted with optimal heating of the active element reached a value of 204 ± 14 units.

Keywords: active medium, copper vapor active element, gain, optimal heating

Ранее в наших работах [1–2] рассматривались результаты воздействия на ряд диэлектриков индуцированного излучения лазера на парах меди.

Среда, в которой реализовано индуцированное излучение [активная среда (АС)], обладает усилительными свойствами: она способна усиливать проходящий через нее свет [3]. В настоящее время требованиям, предъявляемым к АС, по-видимому, в наибольшей мере отвечают АС на самоограниченных переходах атомов металлов [4–5], в частности, АС на парах меди (АСПМ), которая излучает в видимой области две линии индуцированного излучения. При этом в обычных условиях мощность генерации на зеленой линии 510,5 нм существенно больше, чем на желтой линии 578,2 нм.

Задачей проведенной работы являлось исследование усилительных характеристик медного лазера (АСПМ) для активного элемента (АЭ) ГЛ-202.

Значения усилительных характеристик АСПМ, а также их вариации определяются поведением ряда ее параметров [6]. Например, одним из важнейших параметров АСПМ является температура газа, которая оказывает большое влияние на ее выходные характеристики.

В работе [6] была исследована АСПМ по схеме генератор-усилитель на базе АЭ ГЛ-206Д и ГЛ-206И. Показано, что одной из основных характеристик АСПМ является зависимость выходной мощности излучения $P_{\text{вых}}$ от времени рассинхронизации импульса задающего генератора (ЗГ) относительно импульсов усилителя мощности (УМ). Было найдено, что при временной расстройке импульса ЗГ как в сторону отставания от УМ, так и в сторону его опережения кривая мощности излучения, из-за короткого времени существования инверсии населенностей в АС, падает достаточно резко.

В работе [7] были экспериментально исследованы зависимости коэффициентов усиления АСПМ от мощности входных сигналов. В работе в качестве усилителя использовалась разрядная трубка диаметром 20 мм и длиной 70 см.

На рисунке 1 представлены типичные зависимости коэффициентов однопроходного усиления и плотности мощности излучения на выходе усилителей от плотности мощности входных сигналов. Эти зависимости получены при усилении однородных по распределению интенсивности пучков излучения.

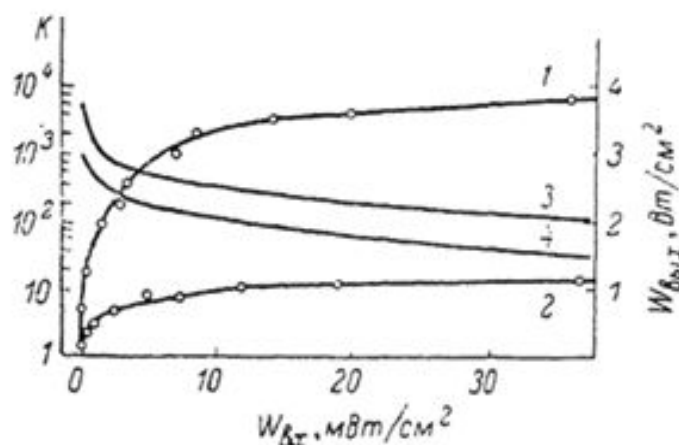


Рисунок 1 – Зависимость плотности мощности на выходе усилителя и коэффициентов однопроходного усиления (K) от плотности мощности входного сигнала для активной среды на парах меди: 1 – выходная плотность мощности излучения для $\lambda = 510,6$ нм, 2 – выходная плотность мощности излучения для $\lambda = 578,2$ нм, 3 – коэффициент усиления для $\lambda = 510,6$ нм, 4 – коэффициент усиления для $\lambda = 578,2$ нм [7]

Наша работа проводилась с АЭ ГЛ-202 [8], который при подаче на него импульсов высокого напряжения (U), примерно через 30 минут после включения, начинал генерировать импульсы индуцированного излучения длительностью 20 нс по полувысоте и около 40 нс по основанию, следовавшие с частотой 8,5–11,5 кГц.

Длина АЭ L_0 составляла 1270 мм, а у нагреваемой части разрядного канала диаметром ($D_{\text{тр}}$) 12 мм длина была $L = 1050$ мм. Тогда $S_{\text{тр}} = 1,13$ см².

АЭ подключался к стандартному источнику питания ИП-18 [9].

В качестве буферного газа использовался неон. Давление буферного газа в холодном состоянии равняется 25–37 Торр, а в горячем состоянии при температуре около 1600 °С доходит до 145–215 Торр.

Было определено [4, 5, 9], что с увеличением температуры энергосъем АСПМ сначала растет, потом достигает максимума при определенной температуре и определенной концентрации атомов, а затем спадает.

Согласно источнику [10], коэффициент усиления АС (K) прямо зависит от концентрации атомов, поэтому, как видно из работы [11], его поведение определяется разогревом трубки. Но с другой стороны, потенциально возможное возрастание средней мощности ограничивается перегревом активной среды, приводящим к повышенному тепловому заселению нижнего лазерного уровня.

В выполненных экспериментах по изучению усилительных характеристик АЭ обычно использовалась схема, представленная на рисунке 2.

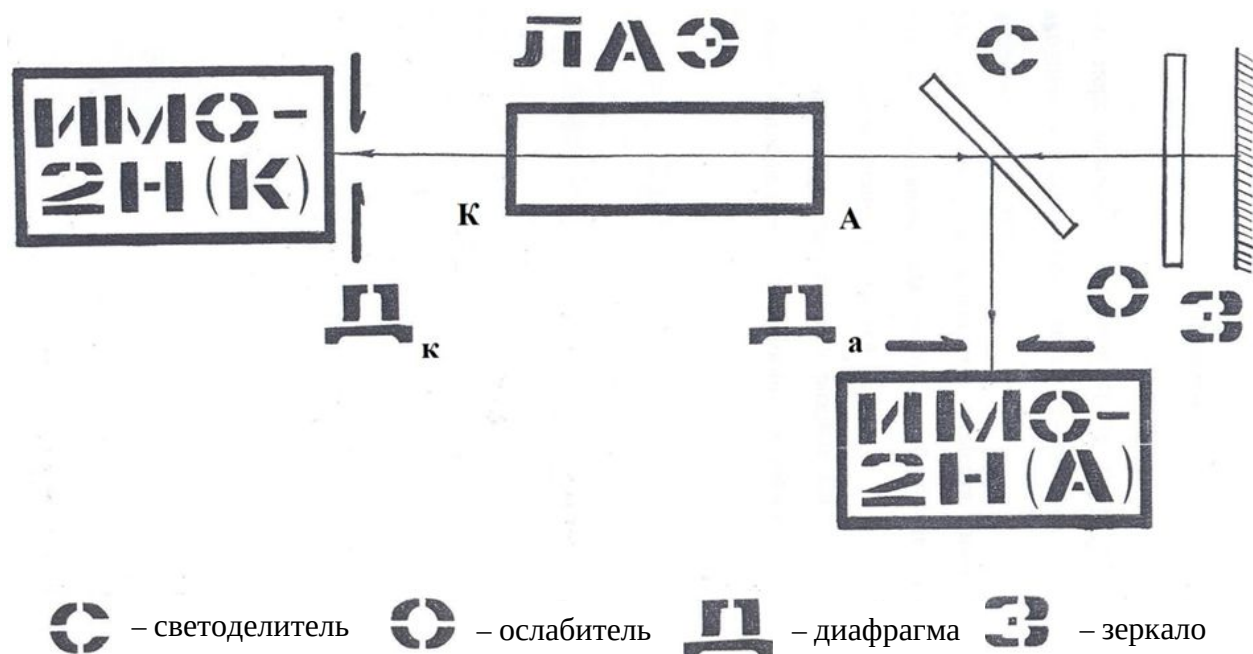


Рисунок 2 – Схема измерений усилительных характеристик лазерного АЭ ГЛ-202

Разрядная трубка посылает вдоль своей оси два (почти) одинаковых световых сигнала: один со стороны анода мощностью (P_a), а другой со стороны катода мощностью (P_k).

Выходящая из АЭ сверхсветимость идет не параллельным пучком, а слегка расходится. Для ГЛ-202, исходя из ее размеров, расходимость сверхсветимости определяется [1] углом

$$\varphi_0 = 2D_{mp} / L \approx 23 \text{ мрад.}$$

Излучение сверхсветимости со стороны катода АЭ попадало на датчик измерителя мощности ИМО (К), расположенный на расстоянии R_k от конца трубки, который замеряет сигнал, идущий со стороны катода.

Излучение сверхсветимости со стороны анода АЭ падало на зеркало, которое располагалось на некотором расстоянии R от ближнего торца трубки, отражалось назад и формировало входящий в АСПМ изучаемый сигнал.

Часть света, идущего на зеркало, отклонялась светоделителем на измеритель мощности ИМО (А) и давала информацию о P_a . Датчик этого измерителя располагался на расстоянии R_a от ближайшего конца трубки. Для упрощения вычислений чаще всего принималось, что $R_k = R_a$.

Изучалось усиление в АС отраженного от зеркала сигнала, т.е. параметры однократно усиленной сверхсветимости (ОУС).

Визуально видно, что пятно сверхсветимости на экране имеет довольно четкие границы, задаваемые φ_0 , поэтому можно считать, что она формируется за счет усиления затравки от дальнего (анодного) конца АЭ и достигает датчика ИМО (К), спустя $[(L + L_0) / 2 + R_k] / c \approx 5,2 \text{ нс}$ после начала формирования P_k (здесь c – скорость света равная $3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Излучение затравки с другого (катодного) конца АЭ достигает зеркала (рисунок 2) за время $[(L + L_0) / 2 + R] / c$, а от него доходит до датчика ИМО (К) за $(L + R_k + R) / c$ (нс), т.е. спустя $[(L + 2L_0) / 2 + 2R + R_k] / c$ (нс) после начала усиления этой (противоположной) затравки.

Таким образом, ОУС поступает на датчик ИМО (К) со сдвигом

$$\Delta t = (L_0 + 2R) / c, \quad (1)$$

относительно соответствующего сигнала сверхсветимости.

Поскольку для ГЛ-202 измеренное время существования активной зоны (время инверсии) достигает 47 нс [12], а в опытах $\Delta t = 6-8 \text{ нс}$, то согласно работам [6] и [13], в выполненных экспериментах ОУС, хоть и со сдвигом (с отставанием), но все же целиком попадает в зону усиления АСПМ ГЛ-202 (рисунок 3).

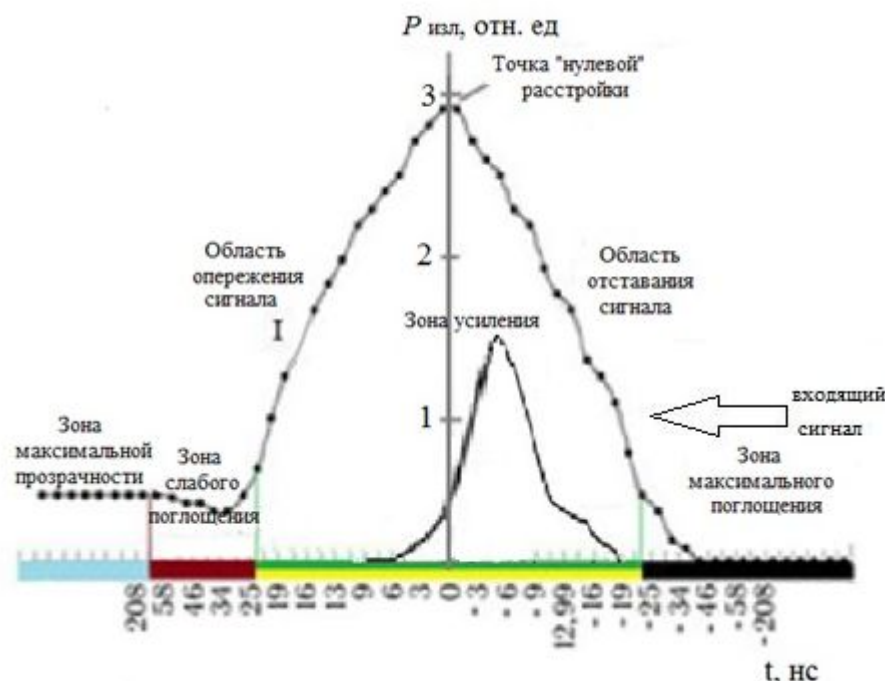


Рисунок 3 – Согласование входного светового импульса и зоны усиления для АСПМ ГЛ-202 в проведенных опытах

Итак, датчик ИМО (К) первые 6–8 нс регистрирует сигнал сверхсветимости, а затем около 40 нс регистрирует сигнал ОУС.

Поэтому при регистрации по измерителю ИМО (К) общего светового сигнала ($P_{об}$) надо учитывать, что он содержит как свечение сверхсветимости, идущее со стороны катода, так и искомый усиленный сигнал.

Вклад небольшого начального «хвоста» сверхсветимости можно оценить, используя результаты точной табуляции сигнала АСПМ, приведенной в источнике [14].

Поскольку размер светового пятна, который уверенно регистрируется измерителем мощности, лежит в пределах от 4 до 12 мм, а у нас более широкие пучки, то перед каждым ИМО устанавливались одинаковые диафрагмы D_a и D_k , размером $D_{диаф} = 10$ мм. При этом диафрагмы имели небольшой наклон для исключения отраженного (паразитного) сигнала, который мог бы исказить результаты измерений.

Прибор ИМО-2Н предназначен для измерения средней мощности лазерного излучения в пределах от $3 \cdot 10^{-4}$ Вт до 100 Вт, в спектральном диапазоне от 0,4 до 10,6 мкм. Предел систематической погрешности измерения мощности согласно паспорту, составляет 5 %.

Светоделитель представляет собой пластину, выполненную из оптического стекла БС-4. Как установлено, она отражает 6–7 % и пропускает 85 % мощности падающего излучения АСПМ.

Интенсивность входного сигнала могла варьироваться постановкой на пути светового пучка того или иного ослабителя мощности.

В качестве ослабителя использовались сочетания БС-4 и неселективных фильтров типа НС толщиной 3 мм из паспортизированного набора стекол. С помощью измерителя ИМО было найдено пропускание каждого из пяти фильтров: НС-1, НС-2, НС-6, НС-7, НС-8.

С этими данными были просчитаны комбинации двойного и тройного сочетаний. В результате был определен набор сочетаний, внутри которого ослабление росло (таблица 1), а пропускание достаточно плавно снижалось от 0,73 до $6,4 \cdot 10^{-3}$. При этом, в таблице 1 учтено двойное прохождение луча через ослабитель.

Таблица 1 – Параметры ослабителей, используемых в опытах

Коэффициент ψ - ослабление (раз)	45	62	70	98	115	125	157
Сочетания фильтров	НС-8	НС-8, БС-4	НС-2, НС-6, БС-4	НС-1, НС-2, БС-4	НС-2, НС-7	НС-1, НС-8	НС-2, НС-7, БС-4

Проводилась градуировка оптической части системы, находилась связь между P_k и P_a при различной температуре разрядного канала. Для этого между светоделителем и ослабителем мощности помещался непрозрачный экран, а затем проводился контрольный разогрев АЭ.

Как было установлено, для любого разогрева трубки $P_k / P_a \approx 1,1$.

Мощности измеряемых сигналов регистрировались после диафрагм датчиками ИМО, как P_k^0 , P_a^0 и $P_{об}^0$. Поскольку $D_{диаф} = 1 \text{ см} = \text{const}$, то можно было легко преобразовать значение мощности сигнала в значение интенсивности излучения по формуле $I = 4P^0 / \pi D_{диаф} = 4P^0 / \pi \text{ (Вт/см}^2\text{)}$.

Отсюда видно, что несложно получить I_k , I_a и $I_{об}$. Из параметра $I_{об}$ с учетом вклада начального «хвоста» сверхсвечивости $\Delta I_{св}$:

$$\Delta I_{св} = \delta \cdot I_k \text{ или } \Delta I_{св} = \delta \cdot I_a, \quad (2)$$

где δ – параметр, получаемый из табулограммы [14], можно найти:

$$I_{вых} = I_{об} - \Delta I_{св}. \quad (3)$$

Были изучены усилительные характеристики ГЛ-202 при вариации параметров, таких как I_k , I_a , $I_{вых}$, $I_{вых}$ и других. При этом $P_{вых}$ ($I_{вых}$) мог формироваться как из P_a (рисунок 2), так и из P_k .

Для расчета эффективного усиления в используемой схеме, согласно источнику [3], с учетом (3), использовались следующие формулы:

$$K = I_{вых} / I_{вх} = (I_{об} - \Delta I_{св}) / \psi I_a \quad (4)$$

или

$$K = (I_{об} - \Delta I_{св}) / \psi I_k. \quad (5)$$

Коэффициент ψ (табл. 1) определяет общее ослабление, за счет которого из I_a или I_k формируется $I_{вых}$.

Параметры P_a (I_a) находились напрямую, P_k (I_k) вычислялся из указанного выше соотношения ($P_k / P_a \approx 1,1$), а параметр $I_{об}$ определялся из соответствующего показания ИМО ($P_{об}^0$).

В проведенных нами экспериментах был изучен коэффициент усиления K в режиме оптимальной температуры АСПМ, когда $\Delta t = 6,0 \text{ нс}$, $U = 7,0 \text{ кВ}$, $I_k = 98 \text{ мВт/см}^2 = \text{const}$, а $I_{вх}$ варьировалось за счет ψ .

Результаты опытов представлены в таблице 2 и на рисунке 4.

Таблица 2 – Характеристики ГЛ-202 в режиме оптимальной температуры АСПМ

ψ	45	98	157
$I_{вых}, \text{ мВт/см}^2$	2,2	1,0	0,56
K	78 ± 5	137 ± 10	204 ± 14

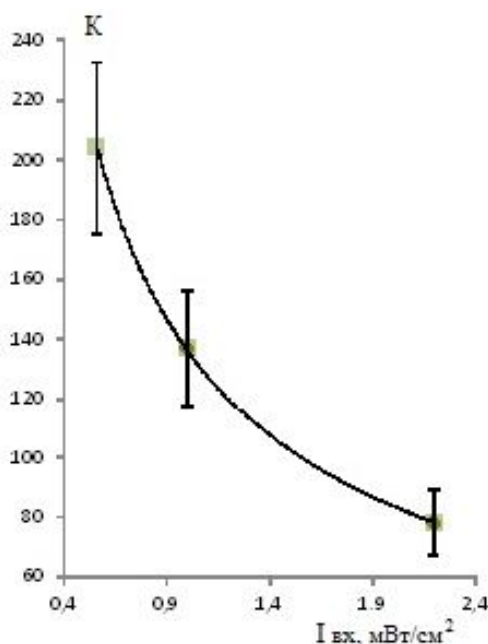


Рисунок 4 – Зависимость коэффициента усиления от интенсивности входного сигнала для АСПМ ГЛ-202

Согласно *таблицы 2*, в наших опытах максимальное значение $K = 204 \pm 14$.

Как видно, полученные данные хорошо согласуются с источниками [6] и [7] (*рисунок 1*).

По данным работы [9] излишнее повышение температуры T портит разряд, поэтому при росте T разрядного промежутка K будет падать.

Таким образом, в результате экспериментов установлено, что коэффициент усиления излучения может достигать величины 204 ± 14 при оптимальном разогреве активного элемента ГЛ-202.

Библиография

1. Савинцев А.П., Дышеков А.А., Кяров А.Х. Внутривибраторная обработка полиметилметакрилата излучением медного лазера // Известия КБГУ. 2020. Т. 10, № 3. С. 9–18.
2. Савинцев А.П., Дышеков А.А., Кяров А.Х. Тепловое разрушение полиметилметакрилата импульсно-периодическим лазерным излучением // Известия КБГУ. 2020. Т. 10, № 3. С. 28–34.
3. Савинцев А.П., Дышеков А.А. Излучение активных сред и лазеров: учебное пособие. Нальчик: КБГУ, 2024. 70 с.
4. Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов-2 / под ред. В.М. Батенина. Т. 1. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. 544 с.
5. Лазеры на самоограниченных переходах атомов металлов-2 / под ред. В.М. Батенина. Т. 2. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 616 с.
6. Исаев А.А., Леммерман Г.Ю., Петраш Г.Г. Тепловой режим и характеристики генерации саморазогревного лазера на парах меди. // Квантовая электроника. 1986. № 5. С. 1034–1037.
7. Исаков В.К., Калугин М.М., Парфенова Е.Н., Потапов С.Е. Исследование усиления в активных средах на переходах атомов меди и марганца применительно к созданию проекционных систем с усилителями яркости изображения // ЖТФ. 1983. Т. 53, вып. 4. С. 704–714.
8. Беляев В.П., Зубов В.В., Лесной М.А., Лябин Н.А., Чурсин А.Д., Воробьев О.Д. Применение активных элементов импульсных лазеров на парах меди в технологическом оборудовании для контроля изделий электронной техники // Электронная промышленность. 1981. №. 5–6. С. 82–83.
9. Григорьянц А.Г., Казарян М.А., Лябин Н.А. Лазеры на парах меди: конструкция, характеристики и применения. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. 312 с.
10. Гудзенко Л.И., Яковенко С.И. Плазменные лазеры. М.: Атомиздат, 1978. 256 с.
11. Казарян М.А., Матвеев В.М., Петраш Г.Г. Проекционная система с усилителем яркости // Изв. АН СССР. сер. физ. 1982. Т. 46, № 10. С. 1898–1904.
12. Савинцев А.П., Созаев В.А., Шидов Х.Т. Изучение структуры алмазоподобных пленок на кремнии с использованием лазерного микроскопа // ПЖТФ. 2001. Т. 27, вып. 19. С. 49–52.
13. Лябин Н.А., Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Казарян М.А. Исследование свойств активной среды импульсного лазера на парах меди во времени и разработка на их основе методов оперативного управления параметрами выходного излучения // Наука и образование. 2014. № 7. С. 20–35.
14. Зубов В.В., Лябин Н.А., Чурсин А.Д. Лазер на парах меди с высокостабильным однопучковым излучением и управляемой расходимостью // Квантовая электроника. 1988. Т. 18, № 10. С. 1947–1954.

РЕШЕНИЕ НЕЛИНЕЙНЫХ ЗАДАЧ ПЕРЕНОСА В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ МЕТОДАМИ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫХ ПРИБЛИЖЕНИЙ

Тхабисимова М.М., Бечелова А.Р. *

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*bechelova1956@mail.ru

Предлагаемая работа посвящена исследованию краевой задачи для модифицированного уравнения влагопереноса в стохастических условиях. Наблюдения показывают, что исходная информация, используемая в модели Аллера, не является детерминированной, а носит вероятностный характер. В работе предложены итерационные методы решения нелинейной задачи Аллера.

Ключевые слова: математическое прогнозирование, корреляционные функции, детерминированные математические модели, итерационный процесс

SOLVING NONLINEAR TRANSFER PROBLEMS IN CONDENSED MEDIA BY SEQUENTIAL APPROXIMATION METHODS

Tkhabisimova M.M., Bechelova A.R.

Kabardino-Balkarian State University

The proposed work is devoted to the study of the boundary value problem for the modified equation of moisture transfer under stochastic conditions. Observations show that the initial information used in the Aller model is not deterministic, but is of a probabilistic nature. The work proposes iterative methods for solving the nonlinear Aller problem.

Keywords: mathematical forecasting, correlation functions, deterministic mathematical models, iterative process

В работе исследуется краевая задача для модифицированного уравнения влагопереноса (уравнения Адлера) в стохастических условиях.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k \frac{\partial u}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u}{\partial x \partial t} \right] + f(x, t); \quad (1)$$

$$u_x(0, t) = \mu_1(t) \quad 0 \leq t \leq T; \quad (2)$$

$$u(0, t) = -\frac{1}{p} \int_0^l u(x, t) dx + \mu_2(t) \quad 0 \leq t \leq T; \quad (3)$$

$$u(x, 0) = u_0(x) \quad 0 \leq x \leq l, \quad (4)$$

где $f(x, t)$ – интенсивность источников влаги;

μ_1, μ_2 – граничные условия;

$u_0(x)$ – начальное распределение влаги.

Многочисленные данные наблюдений показывают, что значения $f(x, t)$, $\mu_1(t)$, $\mu_2(t)$, $\mu_0(t)$ входящие в модель (1)–(4), являются случайными корреляционными функциями.

Функции, входящие в граничные и начальные условия и в правую часть уравнения, являются случайными и коррелированными. Это означает, что отклонение одной из функций от своего среднего значения (математического ожидания) немедленно приводит к изменению другой. Учитывая это, возникает необходимость решать задачу методом корреляционной теории случайных процессов. Такой подход к прогнозированию уровня грунтовых вод в стохастических условиях впервые был изучен в работе [1].

Таким образом, задача (1)–(4) рассмотрена в стохастических условиях в рамках корреляционной теории случайных процессов.

Определим математическое ожидание решения модифицированного уравнения влагопереноса в виде

$$\bar{f}(t) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{f_1(t) + f_2(t) + \dots + f_n(t)}{n}. \quad (5)$$

Рассмотрев задачу (1)–(4) для каждой реализации случайных функций, получим

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k \frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial x \partial t} \right] + \bar{f}(x, t); \quad (6)$$

$$\bar{u}_x(0, t) = \bar{\mu}_1(t); \quad (7)$$

$$\bar{u}(l, t) = -\frac{1}{p} \int_0^l \bar{u}(x, t) dx + \bar{\mu}_2(t); \quad (8)$$

$$\bar{u}(x, 0) = \bar{u}_0(x).$$

Таким образом, для определения математического ожидания влажности $\bar{u}(x, t)$ достаточно решить детерминированную задачу типа (1)–(4), где в качестве граничных и начальных условий используются математические ожидания случайных функций.

В случае, когда в уравнении (1) коэффициент диффузивности $D(u)$ существенно зависит от влажности и необходимо либо линеаризовать уравнение (1), либо построить процесс последовательных приближений, сводящий решение нелинейной задачи к решению последовательности линейных задач.

Например, для линейного уравнения можно предложить итерационный процесс вида

$$\frac{\partial u^{k+1}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(u^k) \frac{\partial u^{k+1}}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 u^{k+1}}{\partial x \partial t} \right]. \quad (9)$$

Условие сходимости последовательных приближений (9) требует дополнительного исследования.

При решении нелокальных задач получаются алгебраические системы, не являющиеся трехдиагональными [2]. Поэтому для решения таких систем нельзя применять непосредственно метод прогонки. В этом случае можно использовать метод итерации.

Рассмотрим следующий итерационный процесс для уравнения (1)–(4).

$$\frac{\partial^{s+1} u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k(x, t) (\partial^{s+1} u)}{\partial t} \right) + \eta(x, t) \frac{\partial^{3s+1}}{\partial x^2 \partial t} + f(x, t); \quad (10)$$

$$\frac{s+1}{u \ x} (0, t) = \mu_1(t); \quad (11)$$

$$\frac{s+1}{u} (l, t) = -\frac{1}{p} \int_0^l \frac{s}{u} (x, t) dx + \mu_2(t), \quad 0 \leq t \leq T; \quad (12)$$

$$\frac{s+1}{u \ x} (0, t) = \mu_0(t), \quad 0 \leq t \leq l. \quad (13)$$

Обозначим через $\frac{s+1}{z} = \frac{s+1}{u} - u$,

где

u – решение задачи

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x, t) \frac{\partial u}{\partial x} \right] + \eta(x, t) \frac{\partial^2 u}{\partial x^2 \partial t} + f(x, t); \\ u_x(0, t) &= \mu_1(t); \\ u(l, t) &= -\frac{1}{p} \int_0^l u(x, t) dx + \mu_2(t), \quad 0 \leq t \leq T; \\ u(x, 0) &= u_0(x), \quad 0 \leq x \leq l. \end{aligned}$$

Подставляя $\frac{s+1}{z} = \frac{s+1}{z} - u$ в задачу (1-4) получаем задачу для погрешности $\frac{s+1}{z}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \frac{s+1}{z}}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k(x, t) (\frac{\partial^{s+1} z}{\partial x})}{\partial x} \right) + \eta(x, t) \frac{\partial^3 \frac{s+1}{z}}{\partial x^2 \partial t}; \\ \frac{s+1}{z}(0, t) &= 0; \\ \frac{s+1}{z}(l, t) &= -\frac{1}{p} \int_0^l \frac{s}{z}(x, t) dx, \quad 0 \leq t \leq T; \\ \frac{s+1}{z}(x, 0) &= 0, \quad 0 \leq x \leq l. \end{aligned}$$

Для удобства обозначим $\frac{s+1}{z}$ через u , $\frac{s}{z}$ через $\tilde{u}$ и рассмотрим задачу:

$$\begin{aligned} u_t &= (ku_x + \eta u_{xt})_x; \\ u_x(0, t) &= 0; \\ u(l, t) &= -\frac{1}{p} \int_0^l \tilde{u}(x, t) dx, \quad 0 \leq t \leq T; \\ u(x, 0) &= 0, \quad 0 \leq x \leq l, k \geq c_1; r \geq c_2 0. \end{aligned} \quad (14)$$

Умножив уравнение (14) скалярно на u_t и принимая во внимание результаты работы [2], получим

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} [ku_x + \eta u_{xt}]. \quad (15)$$

Проинтегрируем обе части уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_0^l u dx &= k(l, t) u_x(l, t) + \eta(l, t) u_{xt}(l, t) - k(0, t) u_x(0, t) - \eta(0, t) u_{xt}(0, t); \\ k(l, t) u_x(l, t) + \eta(l, t) u_{xt}(l, t) &= \frac{\partial}{\partial t} \int_0^l u dx. \end{aligned} \quad (16)$$

Подставим полученное выражение в (7) и получим

$$\|u_t\|_0^2 + \frac{1}{2} c_1 \frac{\partial}{\partial t} \|u_t\|_0^2 + \frac{1}{2} c_2 \|u_t\|_0^2 + c_2 \|u_{xt}\|_0^2 + \frac{1}{p} \int_0^l \tilde{u}_t dx \left[\frac{\partial}{\partial t} \int_0^l u dx \right] \leq 0. \quad (17)$$

Оценим выражение $\frac{1}{p} \int_0^l \tilde{u}_t dx \frac{\partial}{\partial t} \int_0^l u dx$:

$$\frac{1}{p} \int_0^l \tilde{u}_t dx \frac{\partial}{\partial t} \int_0^l u dx = \frac{1}{2} \left(\int_0^l u_t dx \right)^2 + \frac{1}{2p^2} \left(\int_0^l \tilde{u}_t dx \right)^2 \leq \frac{1}{2p^2} \|\tilde{u}_t\|_0^2 + \frac{1}{2} \|u_t\|_0^2$$

и проинтегрировав его по τ от 0 до t :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_0^t \|u_\tau\|_0^2 d\tau + \frac{1}{2} c_1 \|u_x\|_0^2 + \frac{1}{2} c_2 \int_0^t \|u_x\|_0^2 d\tau + \frac{1}{2} c_2 \int_0^t \|u_{xt}\|_0^2 d\tau &\leq \frac{l}{2p^2} \int_0^t \|\tilde{u}_\tau\|_0^2 d\tau; \\ \|u_\tau\|_{2Q\tau}^2 &\leq M \|\tilde{u}\|_{2Q\tau}^2; \\ \left\| \frac{s+1}{z} \right\|_{2Q\tau}^2 &\leq M \left\| \frac{s}{z} \right\|_{2Q\tau}^2. \end{aligned}$$

Из этой оценки следует, что имеет место сходимость при $M < 1$.

Таким образом, на каждой итерации нелокальную задачу можно свести к системе алгебраических уравнений с трехдиагональной матрицей, которая решается обычным методом прогонки.

Для решения нелинейной краевой задачи предлагается метод последовательных приближений.

$$\frac{\partial^{s+1} W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \left(\frac{s}{W} \right) \frac{\partial^{s+1} W}{\partial x} + A \frac{\partial^{2s+1} W}{\partial x \partial t} \right] + f \left(\frac{s}{W}, x, t \right). \quad (18)$$

$$\left[D \left(\frac{s}{W} \right) \frac{\partial^{s+1} W}{\partial x} + A \frac{\partial^{2s+1} W}{\partial x \partial t} \right] \Big|_{x=0}^{x=l} = \begin{cases} \mu_1(t) \\ \mu_2(t) \end{cases}. \quad (19)$$

$$\frac{s+1}{W}(x, 0) = \varphi_0(x).$$

$$s = 0, 1, 2, \dots, \infty.$$

Таким образом, в работе предложены итерационные методы решения нелинейной задачи Аллера, построена и исследована стохастическая модель для модифицированного уравнения влагопереноса и предложен алгоритм ее численной реализации.

Библиография

1. Аллер М.М. Термодинамика почвенной влаги. Л. Гидрометиздат, 1966. 325 с.
2. Чудновский А.Ф. Теплофизика почв. М. Наука, 1976. 353 с.
3. Янггарбер В.А. Сеточная схема для решения модифицированного уравнения влагопереноса // Доклады ВАСХНИЛ. 1966. № 8. С. 46-48.
4. Тхабисимова М.М., Кудяева Ф.Х., Бечелова А.Р., Карданова М.Р. Решение задач влагопереноса в рамках корреляционной модели методами теории случайных процессов // Сб. XVII Межд. конф. Российская наука в современном мире. М., 2018. С. 146-149.
5. Темботова М.М. Методы решения нелокальных краевых задач для модифицированного уравнения влагопереноса с детерминированными и случайными данными: автореф. канд. физ.-мат. наук, Нальчик. 1999. 25 с.

СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ИХ УЛЬТРАМАЛОМ СОДЕРЖАНИИ В ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

¹Магомедов Г.М., ²Козлов Г.В., ²Долбин И.В.*

¹Дагестанский государственный педагогический университет

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

*i_dolbin@mail.ru

Исследована структура углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокompозитов при их ультрамалом объемном содержании ($< 0,01$). Выявлено, что в таких условиях форма нанотрубок приближается к линейной. Это приводит к тому, что эффективные характеристики превышают номинальные значения, что, в свою очередь, существенно улучшает свойства нанокompозитов.

Ключевые слова: нанокompозит, углеродные нанотрубки, кольцеобразные формирования, степень анизотропии, модуль упругости

THE SPECIFIC FEATURES OF CARBON NANOTUBES STRUCTURE AT THEIR ULTRASMALL CONTENT IN POLYMER NANOCOMPOSITES

¹Magomedov G.M., ²Kozlov G.V., ²Dolbin I.V.

¹Dagestan State Pedagogical University

²Kabardino-Balkarian State University

The structure of carbon nanotubes in polymer matrix of nanocomposites at their ultrasmall content ($< 0,01$) by volume was studied. It has been shown that in this case nanotubes form is approached to linear one. This leads to exceeding overstepping nanotubes effective characteristics by their nominal values. In its turn, this effect improves substantially nanocomposites properties.

Keywords: nanocomposite, carbon nanotubes, annular formations, anisotropy degree, elastic modulus

Введение

Полимерные нанокompозиты с ультрамалым содержанием углеродных нанотрубок (менее 1 масс. %) обладают уникальными свойствами. Так, авторы [1] обнаружили, что в нанокompозитах на основе полиметилметакрилат/многослойных углеродных нанотрубок (ПММА/МУНТ), полученных методом радикальной полимеризации *in situ*, введение всего 0,15 объемн. % нанонаполнителя удваивает модуль упругости нанокompозита по сравнению с исходным матричным ПММА. Отметим, что для достижения такого же результата в случае дисперсно-наполненных микрокомпозитах, т.е. композитов с наполнителем микронных размеров требуется введение ~ 20 объемн. % наполнителя в матричный полимер, т.е. примерно в 130 раз больше [2].

Другой особенностью поведения указанных нанокompозитов ПММА/МУНТ является величина модуля упругости нанонаполнителя (МУНТ) в полимерной матрице $E_{\text{нан}}$. Анализ микромеханических моделей показал, что эта величина может достигать 1564 ± 140 ГПа при номинальном модуле упругости используемых в работе [1] МУНТ ($E_{\text{УНТ}} = 500$ ГПа), установили для полученных методом химического осаждения паров (CVD) нанотрубок. Авторы [3–5] показали, что этот эффект обусловлен реальной ани-

зотропией МУНТ в полимерной матрице нанокомпозитов, которая может существенно отличаться от номинальной. Поэтому целью настоящей работы является изучение структурных факторов, определяющих указанные эффекты, на примере нанокомпозитов ПММА/МУНТ [1].

Экспериментальный раздел

В качестве нанонаполнителя использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), полученные методом CVD. Их наружный диаметр составляет $16,6 \pm 3,9$ нм, а длина – $1,20 \pm 0,6$ мкм. Указанные МУНТ функционализировались группами –ОН для получения смеси с полиметилметакрилатом (ПММА). Содержание МУНТ в рассматриваемых нанокомпозитах варьировалось в пределах 0,065–1,30 масс. % [1].

Нанокомпозиты ПММА/МУНТ синтезированы методом радикальной полимеризации *in situ*. Пленки нанокомпозитов толщиной 75 мкм получены путем нанесения растворов в толуоле на поверхность тефлона. Для испытаний использовались образцы в виде полос размером $10 \times 2,5$ мм [1].

Механические испытания на одноосное растяжение пленочных образцов нанокомпозитов ПММА/МУНТ выполнены на приборе для растяжения Zwick модели Z100 при температуре 293 К и скорости деформации $\sim 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [1].

Результаты и обсуждение

Как известно [6], углеродные нанотрубки образуют кольцеобразные формирования (кластеры) с радиусом $R_{\text{УНТ}}$, величину которого можно определить с помощью следующего перколяционного соотношения [3]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11 \left[158 \varphi_n (R_{\text{УНТ}}^2 - 0,022) \right]^{1,7}, \quad (1)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокомпозита и матричного полимера, соответственно (отношение E_n/E_m принято называть степенью усиления нанокомпозита), φ_n – объемное содержание нанонаполнителя, принятое по данным работы [1]. Соотношение (1) определяет величину $R_{\text{УНТ}}$ в мкм [3].

Используя известную аналогию между полимерными макромолекулами и углеродными нанотрубками [6, 7], можно определить длину «участка жесткости» A для кольцеобразных формирований МУНТ (аналога сегмента Куна в случае макромолекулярных клубков) с помощью уравнения [3]:

$$R_{\text{УНТ}}^2 = \frac{L_{\text{УНТ}} A}{6}, \quad (2)$$

где $L_{\text{УНТ}}$ – длина углеродной нанотрубки.

И наконец, степень анизотропии МУНТ α в кольцеобразных кластерах определяется следующим образом [3]:

$$\alpha = \frac{A}{d_{\text{УНТ}}}, \quad (3)$$

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

Полученные указанным образом величины α варьируются в пределах 30–640 для рассматриваемых нанокомпозитов. Отметим, что номинальная величина α для полностью вытянутых линейных МУНТ, используемых в работе [1], составляет ~ 72 , что значительно ниже эффективных значений. Такого результата следовало ожидать (особенно при больших абсолютных величинах $R_{\text{УНТ}}$), поскольку параметр A является квадратичной функцией $R_{\text{УНТ}}$ (уравнение (2)).

Следует полагать, что в предложенной трактовке эффективная величина α ($\alpha^{\text{эф}}$), вычисленная согласно уравнениям (1)–(3), характеризует не саму степень анизотропии МУНТ, а другое их качество, предположительно, жесткость. Основанием для такого утверждения является тот факт, что в нанокомпозитах ПММА/МУНТ и степень анизотропии, и модуль упругости МУНТ существенно превышают свои номинальные значения. Для доказательства этого предположения следует определить жесткость

МУНТ, характеризующую их модулем упругости в полимерной матрице нанокомпозита $E_{нан}$, согласно уравнению [8]:

$$E_{нан} = 17D_f^2 E_m, \quad (4)$$

где D_f – фрактальная размерность структуры агрегатов (кольцеобразных формирований) МУНТ, оцениваемая согласно формуле [8]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 17D_f^2 \varphi_n. \quad (5)$$

Следует указать важный аспект применения уравнения (5) для расчета величины D_f . Полученные в рамках указанного уравнения с использованием экспериментальных значений степени усиления E_n/E_m величины D_f варьируются в интервале 1,17–8,16, т.е. они могут превышать размерность объемлющего евклидова пространства $d=3$. С физической точки зрения условие $D_f > d$ не является противоречием, если размерность D_f характеризует массу, т.е. меру, а не множество [9]. Кроме того, параметры α и D_f связаны между собой простым соотношением [8]:

$$\alpha = 17D_f^2, \quad (6)$$

из которого следует, что аномально большие эффективные значения $\alpha^{эф}$, превышающие номинальную величину α , определяют высокие значения D_f и, как следствие, условие $D_f > d$.

На рисунке 1 показано сравнение модуля упругости нанонаполнителя $E_{нан}$ и степени его анизотропии $\alpha^{эф}$, рассчитанных указанными выше способами. Из этого сравнения следует, что между параметрами $E_{нан}$ и $\alpha^{эф}$ установлено примерное равенство:

$$E_{нан} \approx \alpha^{эф}, \quad (7)$$

подтверждающее постулат, что эффективное аспектное отношение $\alpha^{эф}$ является мерой жесткости углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокомпозита.

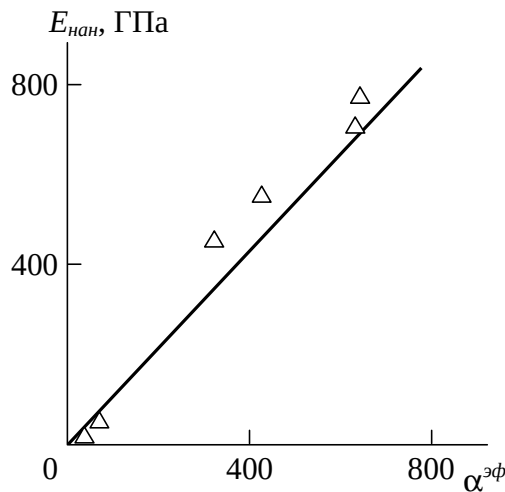


Рисунок 1 – Соотношение модуля упругости $E_{нан}$ и эффективной степени анизотропии $\alpha^{эф}$ нанонаполнителя для нанокомпозитов ПММА/МУНТ

Авторы [10] показали, что эффективность углеродных нанотрубок в качестве армирующего элемента в полимерных нанокомпозитах, описанная в работе [11] как производная $dE_n/d\varphi_n$, равна:

$$\frac{dE_n}{d\varphi_n} \approx E_{нан}. \quad (8)$$

Соотношение (8) указывает на значимость параметров $E_{нан}$ или $\alpha^{эф}$, поскольку эффективность МУНТ $dE_n/d\phi_n$ по существу определяет качество нанокompозита. Другим показателем эффективности нанонаполнителя служит его степень дисперсности η_d , которая рассчитывается по формуле [12]:

$$\eta_d = \frac{D_f}{\phi_n^{1/2}}. \quad (9)$$

Следует отметить очень высокие значения η_d , полученные для нанокompозитов ПММА/МУНТ, колеблясь в диапазоне ~ 25 –472. Ранее была предложена следующая зависимость η_d от диаметра частиц дисперсного нанонаполнителя $d_{част}$ [12]:

$$\eta_d = \frac{0,408}{d_{част}}, \quad (10)$$

где величина $d_{част}$ задается в мкм.

Согласно уравнению (10) степень дисперсности η_d для МУНТ до порога их перколяции соответствует аналогичному показателю для дисперсных нанонаполнителей с $d_{част}=0,86$ –2,60 нм, что указывает на очень высокую степень дисперсности МУНТ до порога перколяции. При значениях ϕ_n , превышающих порог перколяции, величина η_d для МУНТ сопоставима с показателем для дисперсных наночастиц диаметром ~ 18 нм.

На рисунке 2 приведена зависимость эффективности нанонаполнителя $dE_n/d\phi_n$ от степени его дисперсности η_d для нанокompозитов ПММА/МУНТ, которая аппроксимируется следующей простой формулой:

$$\frac{dE_n}{d\phi_n} = 1,67\eta_d, \quad (11)$$

которая показывает, что качество полимерных нанокompозитов однозначно контролируется степенью дисперсности используемого нанонаполнителя. Кроме того, из приведенного выше сравнения следует, что этот показатель существенно выше для углеродных нанотрубок по сравнению с дисперсным нанонаполнителем.

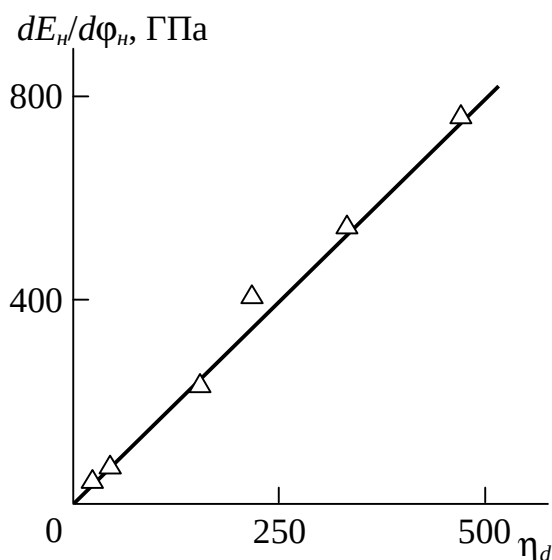


Рисунок 2 – Зависимость эффективности нанонаполнителя в качестве армирующего элемента структуры $dE_n/d\phi_n$ от степени дисперсности нанонаполнителя η_d для нанокompозитов ПММА/МУНТ

В заключение отметим, что полученные согласно уравнению (11) значения $dE_n/d\phi_n=33$ –793 ГПа для рассматриваемых нанокompозитов ПММА/МУНТ полностью согласуются с интервалом аналогичных значений для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки, полученных методом растворов, для которых $dE_n/d\phi_n=5$ –1224 ГПа [11].

Выводы

Результаты настоящей работы продемонстрировали, что при ультрамалом (меньше 1 масс. %) содержании нанонаполнителя радиус кольцеобразных формирований углеродных нанотрубок велик, и их форма приближается к линейной. Аналогия между этим типом нанонаполнителя и полимерными макромолекулами предполагает квадратичный рост «участка жесткости» кольцеобразных формирований МУНТ относительно их радиуса, что приводит к более высокой эффективной величине степени анизотропии МУНТ, чем номинальная. В такой трактовке эффективная степень анизотропии углеродных нанотрубок характеризует их жесткость в полимерной матрице нанокомпозита. Эффективность углеродных нанотрубок как армирующего элемента структуры нанокомпозитов напрямую зависит от степени их дисперсности, которая контролируется не только размером частиц нанонаполнителя, но и его структурой.

Библиография

1. Blond D., Barron V., Ruether M., Ryan K.P., Nicolosi V., Blau W.J., Coleman J.N. Enhancement of modulus, strength and toughness in poly(methyl methacrylate)-based composites by the incorporation of poly(methyl methacrylate)-functionalized nanotubes // *Adv. Func. Mater.* 2006. V. 16, N 12. P. 1608–1614.
2. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
3. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В., Долбин И.В. Применение модифицированного правила смесей для описания модуля упругости нанокомпозитов полиметилметакрилат/углеродные нанотрубки // *Пластические массы*. 2020. № 5-6. С. 33–35.
4. Долбин И.В., Давыдова В.В., Кудрова Е.Г., Солодовник С.Г. Определение плотности углеродных нанотрубок // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2024. Т. 14, № 1. С. 11–14.
5. Долбин И.И., Козлов Г.В., Кудров Ю.В., Давыдова В.В., Долбин И.В. Механизмы разрушения биоразлагаемых полимерных композитов в условиях ударного нагружения // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. 2025. Т. 15, № 1. С. 10–15.
6. Schaefer D.W., Justice R.S. How nano are nanocomposites? // *Macromolecules*. 2007. V. 40, N 24. P. 8501–8517.
7. Green M.J., Behabtu N., Pasquali M., Adams W.W. Nanotubes as polymers // *Polymer*. 2009. V. 50, N 22. P. 4979–4997.
8. Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В. Физикохимия нанокомпозитов полимер-углеродные нанотрубки. М.: Спутник +, 2020. 292 с.
9. Пелити Л. Случайные блуждания с памятью // *Фракталы в физике* / ред. Л. Пьетронеро, Э. Тотатти. М.: Мир, 1988. С. 106–116.
10. Долбин И.В., Магомедов Г.М., Козлов Г.В. Влияние жесткости полимерной матрицы на эффективность армирования нанокомпозитов углеродными нанотрубками // *Известия вузов. Физика*. 2022. Т. 65, № 12. С. 128–131.
11. Coleman J.N., Khan U., Blau W.J., Gun'ko Yu.K. Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube-polymer composites // *Carbon*. 2006. V. 44, N 6. P. 1624–1652.
12. Атлуханова Л.Б., Долбин И.В. Взаимосвязь свойств и степени дисперсии нанонаполнителя для нанокомпозитов полимер/углеродные нанотрубки // *Наноиндустрия*. 2024. Т. 17, № 1. С. 74–79.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМОРДИАЛЬНЫХ РАДИОНУКЛИДОВ В ТУФОВЫХ МИНЕРАЛАХ

Карданов Т.Я., Масаев А.М., Масаев М.Б. *, Савинцев А.П.

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

***masmartin@mail.ru**

Исследована степень загрязнения туфовых минералов примордиальными радионуклидами для выработки рекомендаций по их использованию. В основе метода лежит измерение содержания радионуклидов по их удельной активности в условиях пониженного космогенного фона.

Ключевые слова: примордиальные радионуклиды, удельная активность, спектрометрия, туф

INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND CONCENTRATION OF PRIMORDIAL RADIONUCLIDES IN TUFF MINERALS

Kardanov T.Ya., Masaev A.M., Masaev M.B., Savintsev A.P.

Kabardino-Balkarian State University

The degree of contamination of tuff minerals with primordial radionuclides was studied to develop recommendations for their use. The method is based on measuring the content of radionuclides by their specific activity under conditions of reduced cosmogenic background.

Keywords: primordial radionuclides, specific activity, spectrometry, tuff

Введение

Основную роль в формировании дозовых нагрузок в экосистеме человека играют природные (примордиальные) радионуклиды [1], присутствующие, в частности, в строительных материалах минерального состава. Особое место в ряду подобных природных материалов занимает туф, минерал вулканического происхождения. При аномально высокой концентрации природные радионуклиды в составе туфовых минералов [2] становятся критическим звеном в экосистеме человека, вызывая неустранимые дозовые нагрузки и оказывая неблагоприятное воздействие на организм человека [3].

В работе была поставлена задача исследования естественной радиационной активности туфовых минералов, добываемых на территории КБР, для определения степени их загрязнения примордиальными радионуклидами. Для выполнения задачи необходимо было измерить удельные эффективные активности [4], и определить состав примордиальных радионуклидов.

Экспериментальная установка и результаты измерений

Для измерения активности природных радионуклидов в образцах туфа была использована экспериментальная установка на базе спектрометра МКГБ-01 «РАДЭК» высокого разрешения.

Спектрометр МКГБ-01 РАДЭК, представленный на рисунках 1 и 2, имеет следующие характеристики: диапазон энергий регистрируемого гамма-излучения составляет от 40 до 3000 кэВ; разрешение для энергии 661,7 кэВ при измерении с радионуклидным источником типа ОСГИ не более 9,5 % для БДЭГ-80.



Рисунок 1 – Общий вид сцинтилляционного спектрометра МКГБ-01 «РАДЭК» в составе: 1 – пассивная защита в виде свинцового контейнера со сдвигаемой крышкой с механическим приводом; 2 – ПК с модулем расширения АЦП и рабочей программой анализатора для визуализации спектра регистрируемых гамма-квантов; 3 – станина для защитного контейнера со сцинтилляционным детектором внутри



Рисунок 2 – Вид спектрометра внутри контейнера: 1 – сцинтилляционный детектор МКГБ-01 «РАДЭК» в свинцовом контейнере в пассивной защите (толщина стенок 100 мм, 4л – геометрия); 2 – бериллиевое окно детектора; 3 – крышка контейнера

Измерения проводились в низкофоновых условиях совместной (КБГУ и ИЯИ РАН) лаборатории АФКЛ. Снижение космогенного фона производилось, как за счет 4л геометрии пассивной защиты из свинца (100 мм) самого спектрометра, так и за счет 4л геометрии пассивной защиты стен заглубленного в грунт помещения (толщина стен – 2 м, бетон плотностью 800 г/см²).

До начала измерений была выполнена калибровка спектрометра с помощью источника ⁶⁰Со по гамма-линиям 1,17, и 1,33 МэВ.

Результат измерений активности образца вулканической брекчии розового туфа в виде гамма-спектра представлен на рисунке 3.

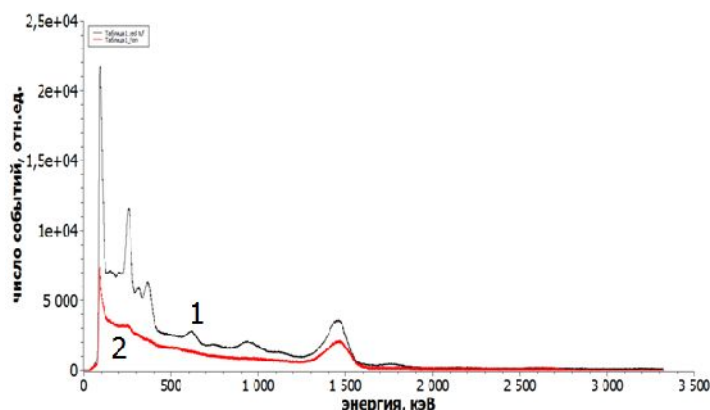


Рисунок 3 – Гамма-спектр: 1 – образец вулканической брекчии розового туфа; 2 – фоновая подложка

На рисунке 4 представлен итоговый гамма-спектр за вычетом фона, на котором идентифицированы наиболее яркие гамма-пики полного поглощения. Образцы вулканической брекчии розового туфа были собраны на берегу р. Баксан в районе п. Эльбрус.

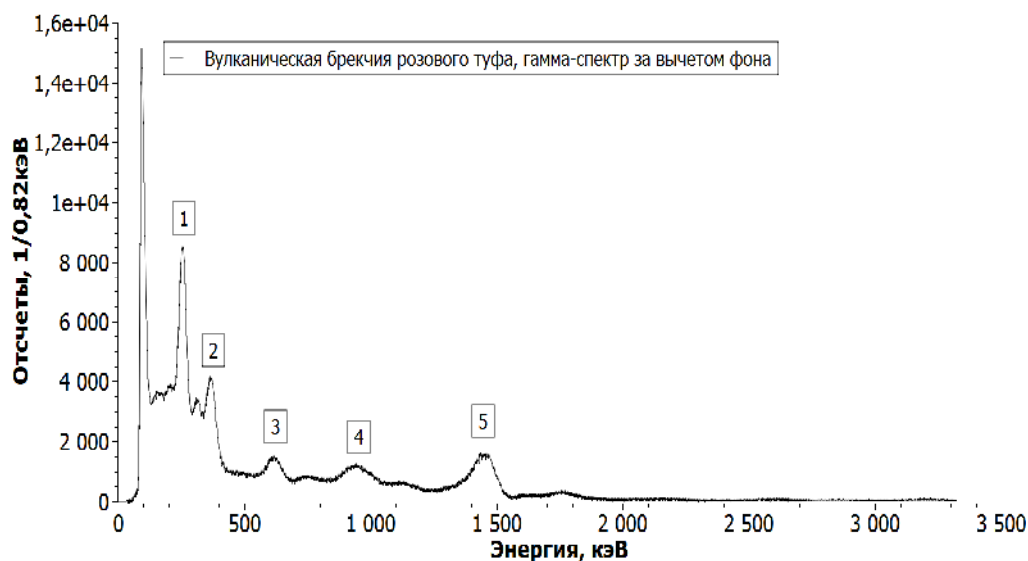


Рисунок 4 – Гамма-спектр (с вычетом фона) образца вулканической брекчии розового туфа, собранного на берегу р. Баксан в районе п. Эльбрус, с пиками полного поглощения: 1 – ^{212}Pb с энергией 239 кэВ (43 %); 2 – ^{214}Pb с энергией 352 кэВ (38 %); 3 – ^{214}Bi с энергией 609 кэВ (46 %); 4 – ^{228}Ac с энергией 968 кэВ (21 %); 5 – ^{40}K с энергией 1462 кэВ (10,7 %). Время экспозиции – 20 часов

На рисунках 5–7 представлены результаты обработки спектров на ПК. С помощью программы SciDAVis пики полного поглощения были аппроксимированы гауссианами, из спектра была вычтена фоновая подложка.

Точное число полезных событий определялось по площади наблюдаемых пиков ^{212}Pb , ^{214}Bi и ^{40}K .

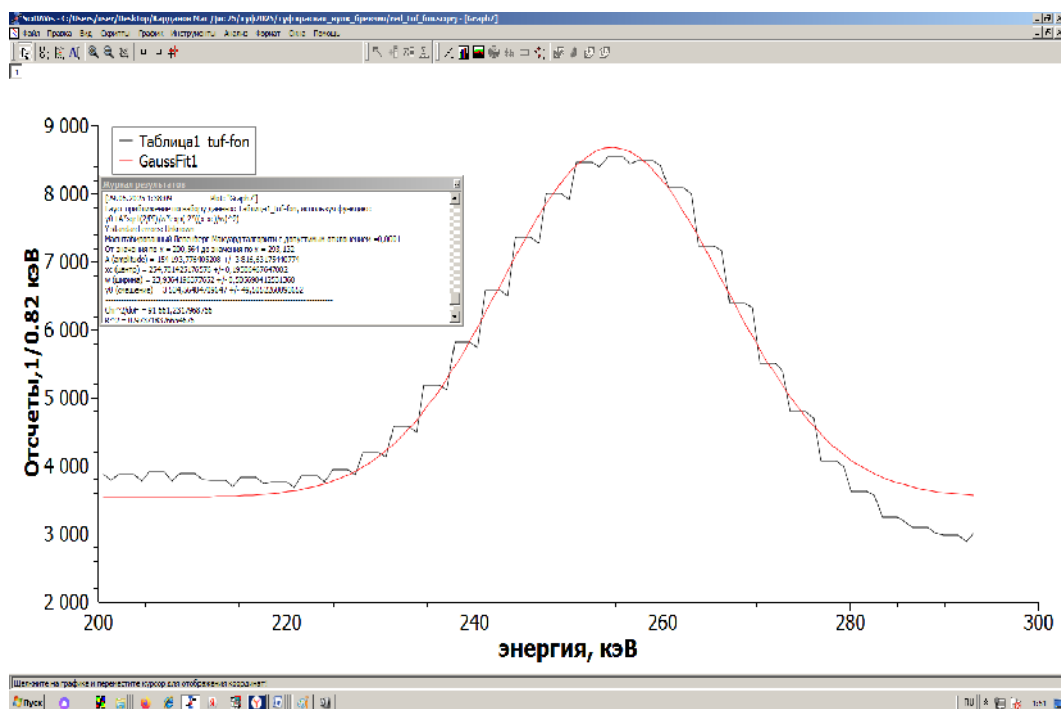


Рисунок 5 – Пик полного поглощения ^{212}Pb за вычетом фона за 20 часов измерений

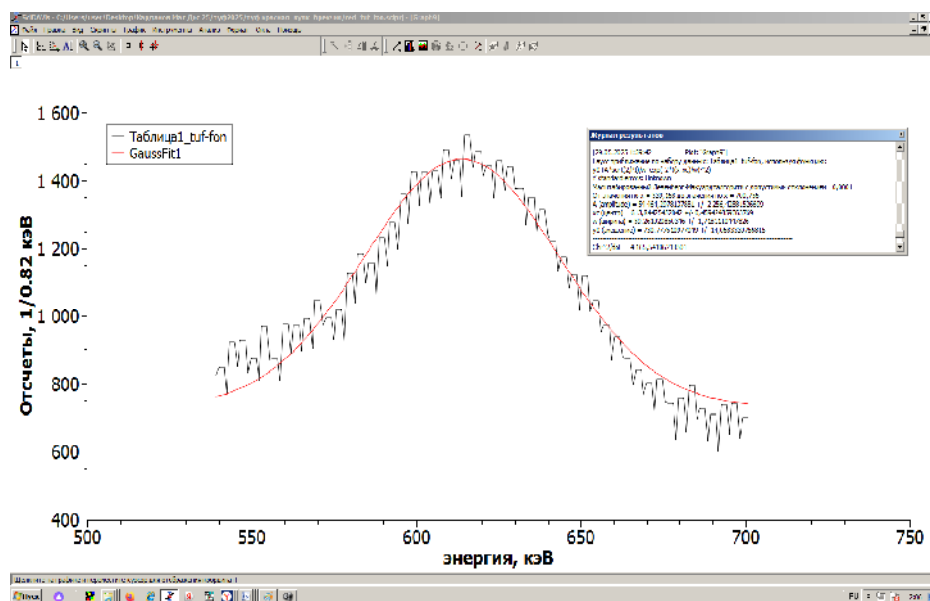


Рисунок 6 – Пик полного поглощения ^{214}Bi за вычетом фона за 20 часов измерений

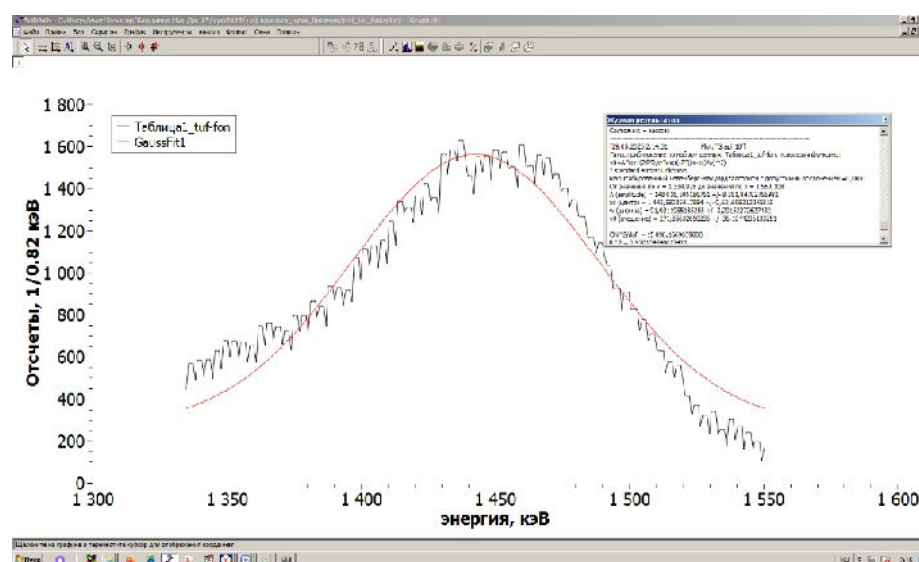


Рисунок 7 – Пик полного поглощения ^{40}K за вычетом фона за 20 часов измерений

Для оценки эффективности регистрации гамма-квантов от распадов примордиальных радионуклидов можно использовать число регистрируемых гамма-квантов на 1 распад изотопа, которое составляет: для ^{40}K – 0,01861; для ^{212}Pb – 0,258, а для ^{214}Bi – 0,17112.

Была определена удельная активность исследуемого образца брекчий из розового вулканического туфа массой 149 г с учетом эффективности регистрации и времени измерений 20 часов.

Для ^{212}Pb активность на 1 кг образца составляла 55,7 Бк/кг, для ^{214}Bi – 29,7 Бк/кг, а для ^{40}K – 744,3 Бк/кг.

Все рассмотренные радионуклиды являются примордиальными радионуклидами, представляющими то вещество, из которого образовалась наша планета. Данные радионуклиды находятся в рассеянном состоянии во всех минеральных компонентах природной среды [5].

По результатам исследований различных туфов был сделан вывод, что из трех видов туфовых пород в природных вулканических рекреациях КБР самыми активными являются пирокластические [6], вулканические туфы, сформированные в виде брекчий, а кремнистые и известковые туфы [7, 8] из гейзеров и минеральных источников гораздо менее радиоактивны.

Выводы

1. Тестовые измерения гамма-активности природных радионуклидов в образцах туфовых пород КБР дают, главным образом, гамма-линии ^{212}Pb ($E_\gamma=238$ кэВ), ^{214}Bi ($E_\gamma=609$ кэВ) и ^{40}K ($E_\gamma=1460,2$ кэВ).
2. Пересчет удельной активности на единицу массы образца розового вулканического туфа показал, что содержание первичных радионуклидов по ^{212}Pb составило 55,7 Бк/кг, по ^{214}Bi 29,7 Бк/кг и по ^{40}K 744,3 Бк/кг.
3. Розовый вулканический туф может применяться для дорожных работ вне населенного пункта.

Библиография

1. Максимов М.Т., Оджагов Г.О. Радиоактивные загрязнения и их измерение. М.: Энергоатомиздат, 1989. 304 с.
2. Титаева Н.А. Геохимия природных радиоактивных рядов распада. М.: Геос, 2005. 225 с.
3. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). Санитарные правила. СП 2.6.1.758-99 / утв. Минздравом РФ от 02.07.1999. // Библиотека Российской газеты. Вып. 16. 2001.
4. ГОСТ 30108-94. Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов.
5. Сугробов Н.П., Фролов В.В. Строительная экология. М.: Академия, 2004. 413 с.
6. Пирокластические породы // Советская энциклопедия / гл. ред. А.М. Прохоров. 3-е изд. М., 1969–1978. Т. 19. С. 558.
7. Интернет источник: <https://tabl.god-tigra.ru/poleznyye-iskopayemyye-kbr-tablitsa>.
8. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. М.: МГУ, 2000. 336 с.

**РОЛЬ СИНХРОНИЗАЦИИ АТОМНЫХ КОЛЕБАНИЙ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ
САМОРЕГУЛЯЦИИ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭВТЕКТИК
НА НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ КОНТАКТНОГО ПЛАВЛЕНИЯ**

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

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

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

*uzden.off@yandex.ru

Предложена гипотетическая модель начальной стадии контактного эвтектического плавления, объясняющая фазовый переход через синхронизацию колебаний атомов на границе фаз при изменении температуры контакта. Эта синхронизация приводит к резонансному росту амплитуд колебаний атомов (молекул), снижению энергии их связи и переходу в жидкую фазу. Модель согласуется с классической фазовой диаграммой, где эвтектическая точка соответствует энергетически выгодному состоянию резонансного плавления. Для анализа эвтектического поведения исследованы разнородные системы: таких как неметаллическая $H_2O-NaCl$ и металлические $Ga-In$ и $Al-Cu$, в которых образуются интерметаллические фазы. Во всех случаях наблюдается характерное падение температуры и переход в жидкое состояние при достижении эвтектики. Результаты подтверждают, что локальные колебательные процессы играют ключевую роль в образовании жидкого слоя, эвтектического состава, дополняя традиционные термодинамические представления.

Ключевые слова: эвтектика, синхронизация колебаний, резонансное плавление, фононные моды, контактное плавление

**THE ROLE OF SYNCHRONIZATION OF ATOMIC VIBRATIONS
AND ENERGY SELF-REGULATION IN THE FORMATION
OF EUTECTIC MATERIALS UNDER CONTACT MELTING CONDITIONS BY**

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

¹Kabardino-Balkarian State University

²V.M. Kokov Kabardino-Balkarian Agrarian University

A hypothetical model of the initial stage of contact eutectic melting is proposed, explaining the phase transition through the synchronization of oscillations of atoms at the phase boundary, with a change in the contact temperature. Synchronization leads to a resonant increase in the amplitudes of atomic (molecule) oscillations, a decrease in their bond energy, and a transition to the liquid phase. The model is consistent with the classical phase diagram, where the eutectic point corresponds to the energetically favorable state of resonant melting. To analyze the eutectic behavior, heterogeneous systems were studied: non-metallic $H_2O-NaCl$ and metallic $Ga-In$ and $Al-Cu$, in which intermetallic phases are formed. In all cases, a characteristic drop in temperature and transition to a liquid state upon reaching the eutectic are observed. The results confirm that local oscillatory processes play a key role in the formation of a liquid layer of eutectic composition, complementing traditional thermodynamic concepts.

Keywords: eutectic, oscillation synchronization, resonant melting, phonon modes, contact melting

Введение

Контактное (эвтектическое) плавление (КП) – явление, при котором на границе разнородных фаз возникает жидкость при температуре, ниже точки плавления любого из составляющих компонентов [1, 2]. Несмотря на широкое применение в науке и технике, природа явления КП остаётся дискуссионным. Классическая термодинамика объясняет природу его через фазовые диаграммы, но не учитывает динамику атомных процессов на микроуровне.

Современные исследования подчеркивают роль метастабильных состояний и гетерогенных механизмов при контактном плавлении. Например, в системах с интерметаллидами образование жидкости может происходить при температуре ниже стабильной эвтектики, что связано с локальным пресыщением твердых растворов [3, 4]. Наноразмерные эффекты, такие как возрастание реакционной способности на границах зерен, также играют ключевую роль, так как способны снижать энергетические барьеры фазовых переходов [5, 6].

В данной работе исследуется гипотеза, связывающая КП с резонансной синхронизацией колебаний атомов. Такой подход позволяет интерпретировать эвтектическую точку как условие коллективного перехода в жидкую фазу. Актуальность модели подтверждается экспериментами, где локальное плавление сопровождается аномальным снижением температуры [2].

Теоретическая модель

При контакте двух твёрдых тел с различной структурой колебательных мод возникает несовместимость колебаний. Это выражается во взаимном гашении высоких частот, что снижает колебательную энергию. При синхронизации частот (через явление колебательного резонанса), возможно увеличение амплитуд до уровня, достаточного для перехода атомов в жидкую фазу. Это описывается как переход по минимуму свободной энергии, что также подтверждается и формулой Гельмгольца:

$$F(T) = U(T) - T \cdot S(T), \quad (1)$$

где F – свободная энергия, U – внутренняя, S – энтропия. Система стремится к минимуму F через увеличение энтропии и уменьшение связности при резонансном возбуждении. Амплитуда колебаний атомов (A) [7] при резонансе возрастает по классическому закону вынужденных колебаний:

$$A(\omega) = \frac{F_0/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\gamma\omega)^2}}, \quad (2)$$

где ω – частота внешнего воздействия, ω_0 – собственная частота атомной решётки, γ – коэффициент демпфирования (внутреннего сопротивления), F_0 – сила взаимодействия между контактирующими атомами, m – масса атома.

В момент синхронизации частот ($\omega \approx \omega_0$) знаменатель стремится к минимуму, а амплитуда резко возрастает. Это может интерпретироваться как порог плавления, при котором атом выходит из потенциальной ямы:

$$E_{\text{пот}} = \frac{1}{2} k A^2 \geq E_{\text{связи}}, \quad (3)$$

где k – эффективная жёсткость межатомной связи, $E_{\text{связи}}$ – энергия связи в твёрдой фазе.

Таким образом, синхронизация и резонанс приводят к локальному превышению энергии связи, провоцируя фазовый переход.

Контакт между разнородными кристаллами сопровождается перекрытием фононных спектров. Согласно фононной теории, при совпадении собственных частот колебаний происходит усиление определённых мод (бриллюэновские зоны перекрываются), что может объяснить наблюдаемый резонанс.

Плотность состояний для фононов в твёрдом теле имеет пики в зонах резонанса, и при контакте с другой решёткой возможно усиление этих мод за счёт энергетического перекрытия [8].

Предложенная модель контактного плавления может быть углублена при совместном рассмотрении фононных взаимодействий и теории синхронизации. На границе твёрдых фаз происходит наложение спектров собственных колебаний, что может привести к локальному усилению определённых фононных мод. При совпадении частот возникают резонансные состояния, характеризующиеся ростом плотности фононных состояний, что способствует фазовому переходу.

Кроме резонансной синхронизации, важным фактором является поверхностная энергия на границе фаз. Согласно исследованиям, снижение поверхностной энергии способствует образованию жидкой прослойки даже при температурах ниже эвтектической [6, 9]. Этот эффект можно описать через уравнение:

$$\Delta G = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV}, \quad (4)$$

где γ_{SL} , γ_{LV} , γ_{SV} – энергии границ твёрдое-жидкое, жидкое-газовое и твёрдое-газовое соответственно. При $\Delta G < 0$ плавление становится энергетически выгодным [10].

Синхронизацию атомных колебаний можно описать через модель Куромото – классическую модель взаимодействующих осцилляторов:

$$\frac{d\theta_i}{dt} = \omega_i + \frac{K}{N} \sum_{j=1}^N \sin(\theta_i - \theta_j). \quad (5)$$

Здесь θ_i – фаза i -го атома, ω_i – его собственная частота, K – коэффициент связи. При определённом распределении частот и ненулевом K система переходит в состояние синфазного движения. В случае контактного плавления можно предположить, что фазовая синхронизация колебаний на границе фаз приводит к локальному усилению амплитуд и выходу атомов за пределы потенциальной ямы, соответствующей твёрдой фазе.

Увеличение ω вследствие резонанса приводит к снижению энергетического барьера, облегчая фазовый переход. Таким образом, контактное плавление может рассматриваться как результат сочетания классических и квантовых процессов коллективного возбуждения решётки [11].

Экспериментальные наблюдения и подтверждения гипотезы

Система H_2O – NaCl . При контакте соли со льдом происходит быстрое плавление льда даже при отрицательных температурах. Это объясняется тем, что ионы соли нарушают колебательную структуру льда, изменяют жёсткость решётки и стимулируют фазовый переход [12]. Этот переход сопровождается поглощением тепла, что вызывает дополнительное локальное охлаждение – система стремится к устойчивой эвтектической точке воды и хлорида натрия ($\sim -21.2^\circ\text{C}$).

Растворение соли сопровождается снижением химического потенциала воды $\mu_{\text{H}_2\text{O}}$ из-за образования солевых комплексов, что смещает равновесие:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0, \quad (6)$$

где, растворение соли приводит к увеличению энтропии $\Delta S > 0$, что способствует фазовому переходу при более низкой температуре.

Система Ga – In . В одном из экспериментов, описанных в работе [2], исследователи приводят в контакт металлы In и Ga при температуре 22°C . После контакта наблюдается резкое падение температуры до эвтектической точки (15.6°C), сопровождающееся образованием жидкой фазы. Поскольку система находится в термостате с постоянной температурой 22°C , далее следует нагрев до исходного значения (рисунки 1), что связано с экзотермическим процессом формирования твёрдых растворов. Данный процесс фиксируется на термограмме в виде характерного плато, соответствующего эвтектическому превращению.

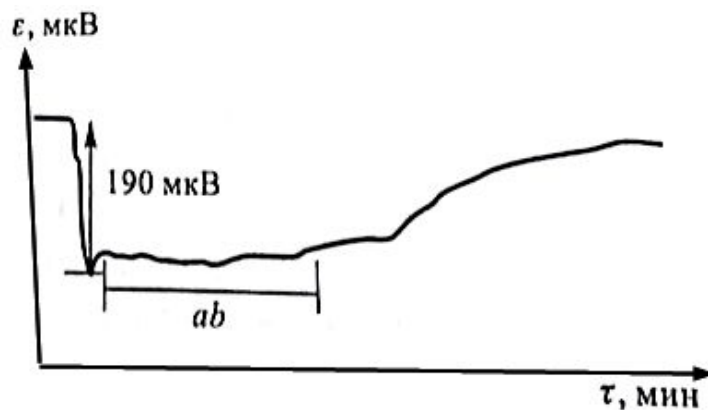


Рисунок 1 – Термограмма измени температуры КП в системе Ga–In [4]

Эвтектическая точка, определяемая по правилу фаз Гиббса

$$F = C - P + 1 = 0F = C - P + 1 = 0F = C - P + 1 = 0, \quad (7)$$

является невариантным состоянием: температура и состав строго фиксированы. Это обуславливает высокую чувствительность системы к локальным флуктуациям. Мы полагаем, что именно в этих условиях синхронизация колебаний достигает порога эффективности: система не может «уйти» от возмущения, и происходит фазовый переход. Таким образом, макроскопическая невариантность усиливает микроскопическую реализацию резонансного плавления.

Система Cu–Al. При контактном плавлении меди и алюминия образуются интерметаллиды (например, CuAl_2), которые дестабилизируют границу раздела, способствуя образованию жидкости при 550°C , что ниже температуры плавления Cu (1085°C) [4].

Аналогично, появление жидкой прослойки можно трактовать через локальное снижение энергии связи за счёт возбуждённой фононной моды

$$E_{\text{связи}}^{\text{эфф}} = E_{\text{связи}} - \Delta E_{\text{рез}}, \quad (8)$$

где $\Delta E_{\text{рез}}$ – вклад в энергию системы от резонансного возбуждения, способствующий разрыву решётки и образованию жидкости.

Выводы

Предложенная гипотеза дополняет классическую термодинамику фазовых переходов: диаграмма состояния задаёт координаты (температуру и состав), при которых система достигает энергетически выгодного резонансного состояния. На микроуровне это может выражаться в синхронизации и усилении атомных колебаний, вызывающих локальный фазовый переход. Таким образом, КП есть результат неравновесной реализации равновесного условия диаграммы.

Контактное плавление можно интерпретировать как процесс, в котором колебательная динамика и синхронизация на границе фаз приводят к образованию эвтектической жидкости при строго определённой температуре и составе, что, видимо, заложено природой при формировании реальных веществ.

Если же в контакте взаимодействующих веществ природой не заложена указанная синхронизация между их атомами (молекулами) – контактного плавления не происходит. Эта гипотеза согласуется с экспериментальными наблюдениями и углубляет наше понимание природы фазовых переходов за пределами классических равновесных моделей.

Таким образом, предложенный подход может быть использован как один из возможных критериев объяснения начальной стадии контактного (эвтектического) плавления.

Библиография

1. Саратовкин Д.Д., Савинцев П.А. Образование жидкой фазы в месте контакта двух кристаллов составляющих эвтектическую пару // ДАН СССР. 1941. Т. 33, № 4. С. 303–304.
2. Ахкубеков А.А., Орквасов Т.А., Созаев В.А. Контактное плавление. М.: Физматлит, 2008. 148 с.
3. Ахкубекова С.Н., Найда А.А. О взаимодействии разнородных металлов, приводящем к контактному плавлению // Современные наукоемкие технологии. 2013. № 6. С. 46–48.
4. Саввин В.С. Фазовые переходы первого рода в контакте низкоплавких металлов: дисс. ... докт. физ.-мат. наук. 2009. 303 с.
5. Гаврилов К.Н. Моделирование процесса жидкофазного спекания композиционных материалов, содержащих карбид титана, контактном плавлением и промышленная реализация полученных результатов: дисс. ... канд. техн. наук. Пятигорск, 2005. 140 с.
6. Лайпанов М.З. Контактное плавление и фазообразование макро-, микроразмерных систем медь-алюминий, никель-алюминий, никель-олово: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Нальчик: Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, 2019. 103 с.
7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 1: Механика. М.: Наука, 1988. 216 с.
8. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твёрдого тела: в 2 т. Т. 1 / пер. с англ.; под ред. А.М. Косевича. М.: Мир, 1979. 399 с.
9. Воронова Г.А., Курзина И.А. Процессы на поверхности раздела фаз: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского гос. ун-та, 2020. 130 с.
10. Хайрулаев М.Р., Айтукаев А.Д., Дадаев Д.Х., Расулов М.М. Исследование процессов контактного плавления методом автотермоЭДС // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. 2005. С. 65–72.
11. Ахкубеков А.А., Ахкубекова С.Н., Узденов Э.М. О роли влияния квантовых и резонансных взаимодействий атомов на механизм эвтектического контактного плавления // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2024. Т. XIV, № 4. С. 24–27.
12. Сытин В.Г. Молекулярная физика в жизни, технике и природе: учебное пособие для вузов. 2-е изд., стер. СПб.: Лань, 2024. 333 с.

ХИМИЯ

УДК 547.717

ОТВЕРЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕСАХЛОРЕТАН

Балаева С.М.*, Беева Дж.А., Алтуева А.М., Шетов Р.А.

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

*safiyat.balaeva@mail.ru

В статье представлены сведения об отверждении эпоксидных олигомеров, содержащих гексахлорэтан, различными отвердителями, получены эпоксидные полимеры с хорошими технологическими свойствами.

Изучено влияние различных факторов на продолжительность процесса отверждения и выход продуктов.

Полученные в результате новые заливочные компаунды продемонстрировали высокую термическую устойчивость.

Ключевые слова: отверждение, получение эпоксидных полимеров, термическая устойчивость адгезивов

CURING AND PROPERTIES OF EPOXY POLYMERS CONTAINING HEXACHLOROETHANE

Balaeva S.M., Beeva D.A., Altueva A.M., Shetov R.A.

Kabardino-Balkarian State University

The article provides information on the curing of epoxy oligomers containing hexachloroethane with various hardeners, and epoxy polymers with good technological properties have been obtained.

The influence of various factors on the duration of the curing process and the yield of products has been studied. The resulting new filling compounds had good thermal stability.

Keywords: curing, production of epoxy polymers, thermal stability of adhesives

В данной статье исследуется отверждение хлорсодержащего олигомеров диаминами на воздухе. Это важно, поскольку эпоксидные олигомеры в подавляющем большинстве случаев приобретают технически важные свойства только после образования сетчатой структуры полимера.

Контроль за процессом отверждения проводили методом ИК-спектроскопии. Для количественного определения конверсии эпоксидных групп в качестве аналитической использовали полосу валентных колебаний эпоксидной группы 920 см^{-1} .

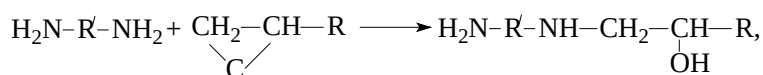
Точное измерение толщины полимерного слоя было затруднено из-за неравномерности и усадки полимера при отверждении. Чтобы исключить влияние толщины на результат измерений, применяли

метод «внутреннего стандарта». За меру содержания эпоксидных групп использовали не оптическую плотность аналитической полосы $D_{920\text{ см}^{-1}}$, а ее отношение к оптической плотности стандарта, т.е. $D_{920}/D_{\text{ст}}$. В качестве стандарта использовали полосу, соответствующую колебаниям ароматического ядра (1510 см^{-1}), так как концентрация их остается неизменной в процессе отверждения.

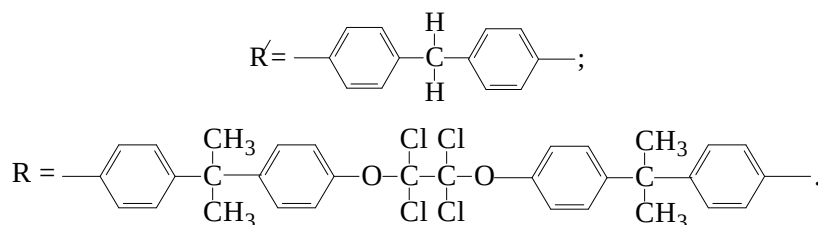
Исследования процесса отверждения проводили на олигомере 2ДФП+ГХЭ, в качестве отвердителя использовали ДАДФМ (диаминодифенилметан). Оптическую плотность аналитической полосы и полос стандарта определяли методом базовой линии, содержание эпоксидных групп определяли в процентном соотношении к исходному значению.

Исследования проводили при температурах: 295, 333, 353, 373, 393, 513 К.

После смешения олигомера с диамином и последующей термообработке установлено снижение интенсивности полосы 920 см^{-1} за счет протекания реакции:



где



На рисунке 1 приведены кривые конверсии эпоксидных групп эпоксиолигомера 2ДФП+ГХЭ в зависимости от времени отверждения. Резкое снижение значений на начальном участке указывает на благоприятные условия для процесса сшивания.

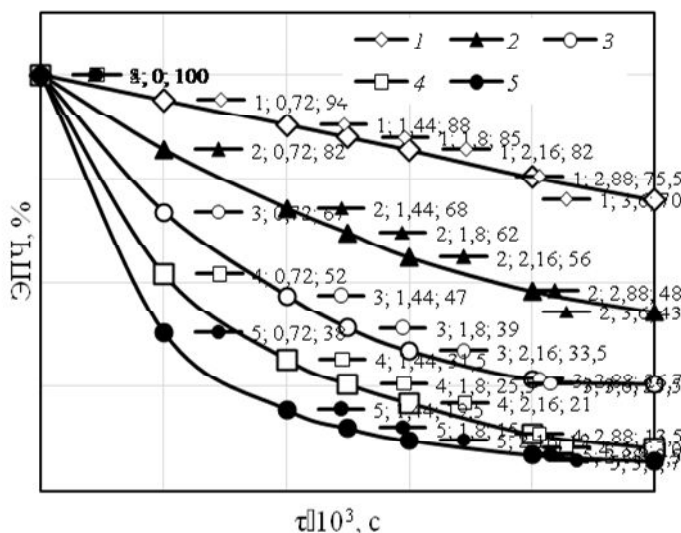


Рисунок 1 – Кривые конверсии эпоксидных групп олигомера на основе 2ДФП +ГХЭ, отвердитель ДАДФМ, при различных температурах: 1 – 333 К, 2 – 353 К, 3 – 373 К, 4 – 393 К, 5 – 513 К

По мере роста поперечных сшивок система становится все более вязкой, подвижность эпоксидных групп и макромолекул в целом сильно ограничивается, чем можно объяснить изменение формы кривых конверсии эпоксидных групп.

Как и ожидалось, с повышением температуры отверждения, увеличивается глубина превращения эпоксидных групп (рисунок 1) и выхода сшитого продукта (рисунок 2). Исследование отверждения хлорсодержащего эпоксиолигомера показало, что он более активно участвует в реакции полимеризации с диамином, чем промышленный эпоксиолигомер ЭД-20 (таблица 1).

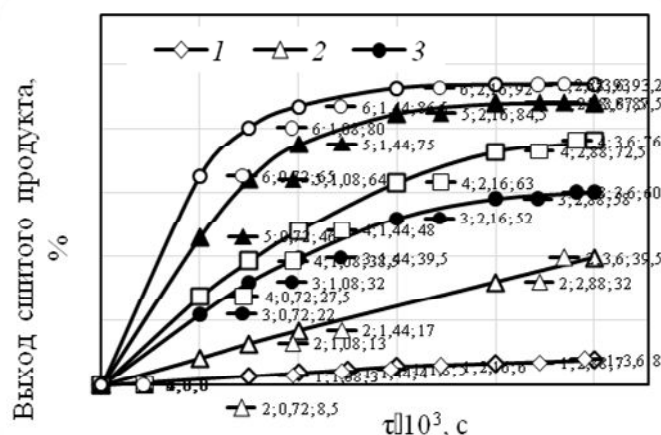


Рисунок 2 – Кривые зависимости выхода сшитого продукта 2ДФП+ГХЭ (ДАДФМ) от продолжительности отверждения: 1 – 295 К; 2 – 333 К, 3 – 353 К, 4 – 373 К, 5 – 393 К, 6 – 513 К

Таблица 1 – Зависимость времени начала гелеобразования эпоксиолигомеров от температуры

№ п/п	Т, К	Время начала гелеобразования, 10^3 сек.	
		олигомер 2ДФП+ГХЭ	олигомер ЭД-20
1	295	5,04	6,06
2	333	1,44	2,10
3	353	0,36	0,54
4	373	0,3	0,4
5	393	0,18	0,36
6	513	0,12	0,30
7	533	0,024	0,028

На рисунке 3 приведены ИК-спектры отвержденного и неотвержденного продукта. Можно заметить, что после отверждения полоса поглощения соответствующей гидроксильной группы расширяется. Это связано с образованием гидроксильных групп в реакциях полимеризации эпоксидных групп и аминогрупп.

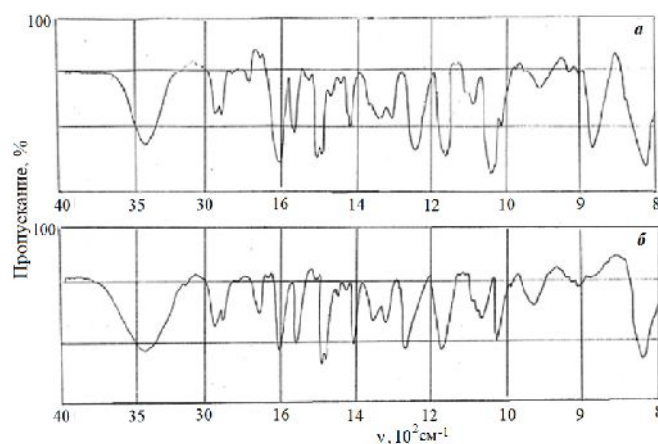
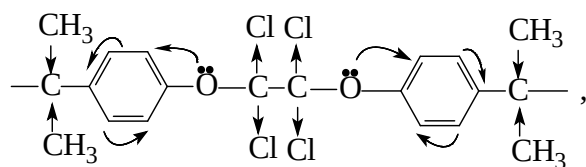


Рисунок 3 – ИК-спектры эпоксиолигомера на основе 2ДФЦ + ГХЭ (ДАДФМ): а) исходное состояние при 295 К, б) после отверждения при 513 К, время отверждения $2,88 \cdot 10^3$ сек.

Как уже отмечалось выше, хлорсодержащий эпоксиолигомер является более активным в реакции между олигомером и диамином, чем ЭД-20. Эта повышенная активность хлорсодержащего олигомера, вероятно, связано с присутствием в молекуле олигомера сильно полярных атомов хлора, влияние кото-

рых в молекуле олигомера можно представить по следующей схеме, что в свою очередь, способствует активизации эпоксидных групп.



Из экспериментальных данных установлено, что оптимальной температурой отверждения хлорсодержащего олигомера 2ДФП+ГХЭ является температура 393 К, а время отверждения составляет $1,44 \cdot 10^3$ сек.

Таким образом, исследования термического отверждения хлорсодержащего полимера показали, что степень отверждения зависит от природы исходного олигомера, продолжительностью и температурой. Наличие сильно полярных заместителей значительно повышает активность эпоксидных групп.

Поскольку эпоксидные олигомеры используются только после отверждения, мы сосредоточились на исследовании свойств полимерных материалов.

Синтезированные эпоксиолигомеры отверждались как аминными, так и ангидридными отвердителями.

В таблице 2 приведены наиболее доступные реагенты, выбранные нами в качестве отвердителей. Одним из критериев практического применения полимеров является их термостойкость. Для изучения термостойкости хлорсодержащих эпоксидных полимеров нами был выбран термогравиметрический метод. Значения температуры потери 2, 10 и 50 % массы в атмосфере воздуха приведены в таблице 3.

Таблица 2 – Исходные соединения, используемые в качестве отвердителей

Название	Структурная формула	Сокращенное обозначение
Диаминодифенилметан		ДАДФМ
Диэтилентриамин	$H_2N-C_2H_4-NH-C_2H_4-NH_2$	ДЭТА
Диаминодифенилсульфон		ДАДФС
Изо-метилтетрагидрофталевый ангидрид		ИМТГФА

Таблица 3 – Температуры потери 2, 10 и 50 % массы отвержденных хлорсодержащих эпоксидных полимеров

Эпоксиолигомер	Потеря массы, %	Отвердитель			
		ДЭТА	ДАДФМ	ДАДФС	ИМТГФА
2ДФП+ГХЭ	2	531	538	543	523
	10	583	578	603	663
	50	638	678	663	663
2ДОДФС+ ГХЭ	2	528	563	593	553
	10	573	583	633	613
	50	773	793	773	733
ЭД-16	2	473	—	498	—
	10	508	—	520	—
	50	597	—	605	—

В таблице 3 приведены значения температуры потери массы эпоксидных полимеров, сопоставленные с промышленной эпоксидной смолой ЭД-16. Сравнение полученных термогравиметрическим мето-

дом значений температуры потерь массы эпоксидных полимеров, полученных при отверждении различными отвердителями, показывает, что термостойкость эпоксидных полимеров зависит от природы не только дифенола, но и отвердителя и возрастает в последовательности: ДЭТА < ДАДФМ < ИМТГФА < ДАДФС.

Исследована также адгезионная прочность эпоксидных полимеров в сравнении с промышленным ЭД-16 (рисунок 4).

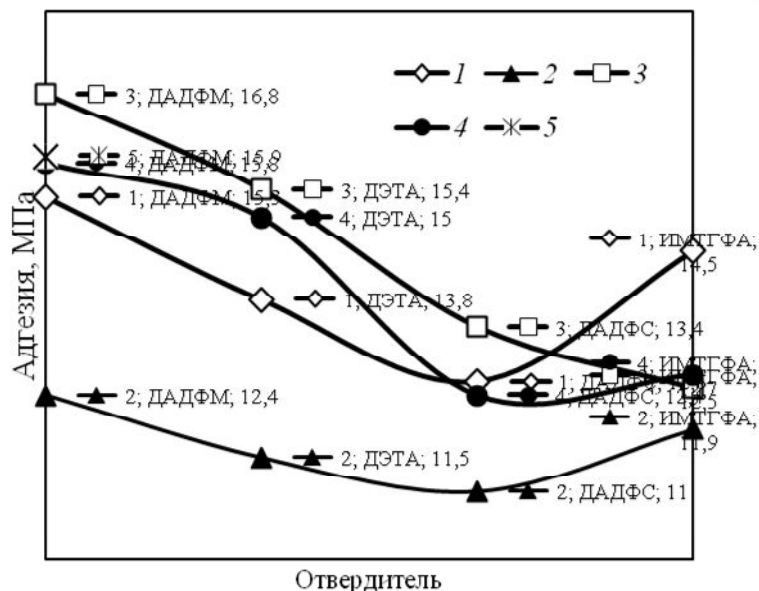


Рисунок 4 – Адгезионная прочность ЭПС на основе: 2ДФП+ГХЭ (1); ДОДФС+ГХЭ (2); 2РЗЦ+ГХЭ (3); 2ГХН + ГХЭ (4); ЭД-16 (5)

В результате исследований установлено, что адгезионная прочность растет с уменьшением молекулярной массы. Это можно объяснить тем, что с увеличением молекулярной массы уменьшается эпоксидное число, что и приводит к уменьшению адгезионной прочности. Более высокая адгезионная прочность эпоксидных олигомеров с меньшей молекулярной массой может быть также частично объяснена реологическими свойствами жидких смол, которые характеризуются более низкой молекулярной массой.

Из рисунка 4 видно, что эпоксидные полимеры, полученные с использованием отвердителя ДАДФМ, обладают более высокой адгезионной прочностью, что, вероятно, связано с наличием CH_2 -групп между двумя ароматическими кольцами в ДАДФМ, которые придают некоторую дополнительную гибкость макромолекуле.

Проведенные исследования показали, что синтезированные хлорсодержащие эпоксидные олигомеры и полимеры обладают хорошими термическими показателями, адгезионными свойствами, что позволяет их рассматривать как перспективные термо- и огнестойкие адгезионные материалы.

Библиография

1. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.
2. Беев А.А., Микитаев А.К. Снижение горючести эпоксидных смол с использованием галогенсодержащих эпоксисоединений // Пластические массы. 1986. № 2. С. 51–53.
3. Лигидов М.Х., Козлов Г.В., Беев А.А. Гомогенная и негетогенная кинетика отверждения галогенсодержащих эпоксиполимеров // Изв. ВУЗов. Сер. Химия и технология. 2001. Т. 44, № 3. С. 27–30.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕСАХЛОРЕТАН

Балаева С.М.*, Беева Дж.А., Алтуева А.М., Шетов Р.А.

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

*safiyat.balaeva@mail.ru

В статье изложены сведения о закономерностях синтеза эпоксидных олигомеров из различных дифенолов, содержащих гексахлорэтан, с хорошими технологическими свойствами. Изучено влияние различных факторов на продолжительность процесса, выход продуктов реакции и количество эпоксидных групп в синтезированных хлорсодержащих эпоксидных олигомерах. Приведены результаты кинетических исследований синтеза эпоксидных смол. Полученные новые заливочные компаунды обладают хорошей термической устойчивостью.

Ключевые слова: эпоксидирование, получение эпоксидных олигомеров, кинетика синтеза, термическая устойчивость адгезивов

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF EPOXY OLIGOMERS CONTAINING HEXACHLOROETHANE

Balaeva S.M., Beeva D.A., Altueva A.M., Shetov R.A.

Kabardino-Balkarian State University

The article provides information on the patterns of synthesis of epoxy oligomers from various phenols containing hexachloroethane with good technological properties. The influence of various factors on the duration of the process, the yield of reaction products, and the number of epoxy groups in synthesized chlorine-containing epoxy oligomers has been studied. The results of kinetic studies of the synthesis of epoxy resins are presented. The resulting new filling compounds had good thermal stability.

Keywords: epoxidation, production of epoxy oligomers, synthesis kinetics, thermal stability of adhesives

Развитие различных отраслей промышленности и техники требует проведения широкого круга исследований по созданию полимерных материалов с заранее заданным комплексом свойств.

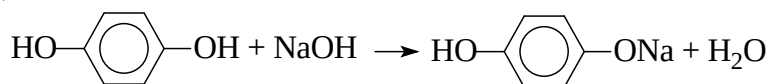
Эпоксидные полимеры, отличающиеся многообразием положительных свойств, используются в различных областях промышленности. С каждым годом растет спрос на такие специальные материалы с высокими технологическими свойствами.

В настоящей работе для синтеза использованы дифенолы – (2,2-ди(4-оксифенил)пропана(ДФП), 2,2-ди(4-оксифенил)сульфона(ДОДФС), резорцина (РЗЦ), гидрохинона(ГХН) и гексахлорэтана (ГХЭ).

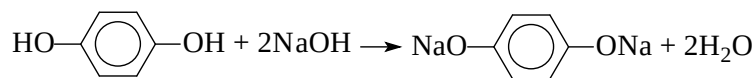
Следует отметить, что гексахлорэтан является побочным продуктом производства четыреххлористого углерода, а также синтез эпоксидных олигомеров на основе гексахлорэтана позволяет не только решить проблему его утилизации, но и получить перспективные эпоксидные олигомеры.

Олигомеры получают двумя способами: переводом дифенолов в моно- и дифеноляты по приведенной ниже схеме.

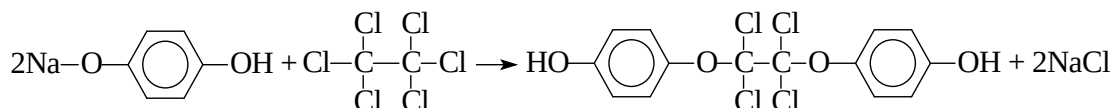
На первой стадии:



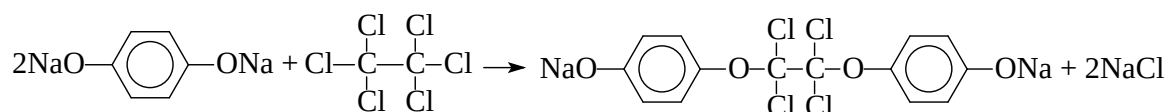
или



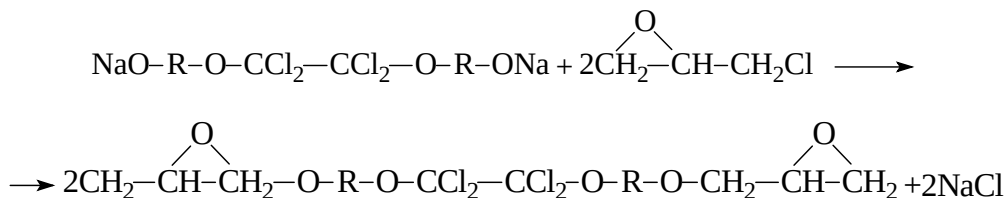
На второй стадии осуществляли взаимодействие моно- и дифенолятов с гексахлорэтаном по следующим реакциям:



или



На третьей стадии проводили реакцию моно- и дифенолятов с содержанием гексахлорэтана с эпихлоргидрином.



Нами было исследовано влияние температуры, количества эпихлоргидрина и времени эпоксидирования на выход и глубину протекания реакций приведенных выше.

На рисунке 1 приведены кривые зависимости количества эпоксидных групп в смолах от соотношения компонентов.

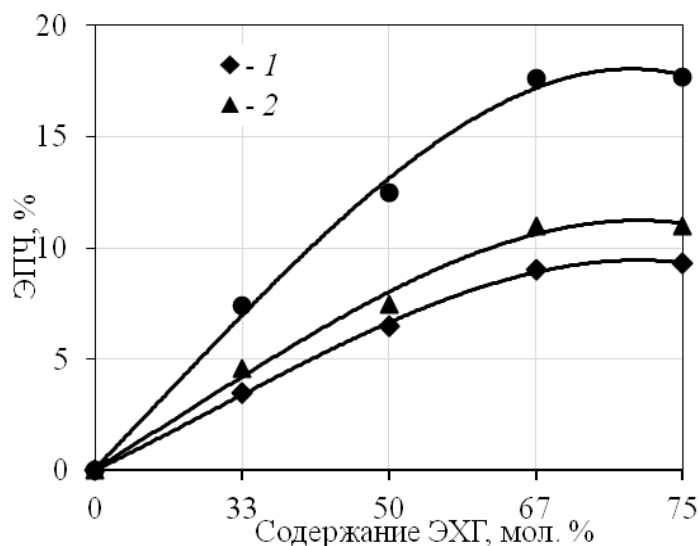


Рисунок 1 – Зависимость количества эпоксидных групп от содержания ЭХГ при взаимодействии формконденсатов с эпихлоргидрином: 1 – ДОДФС + ГХЭ ($T = 368 \text{ K}$); 2 – 2ДФП + ГХЭ ($T = 348 \text{ K}$); 3 – 2ГХН + ГХЭ ($T = 343 \text{ K}$)

Исследования показали, что оптимальное содержание эпихлоргидрина составляет его двукратный избыток. При наличии двукратного избытка эпихлоргидрина в реакционной колбе, эпоксидное число в олигомерах практически не меняется. Кроме того, добавление такого избытка способствует преодолению стерических факторов в реакционной среде в процессе синтеза эпоксидных олигомеров.

Учитывая указанные факты, синтез эпоксидных олигомеров проводили с двукратным избытком эпихлоргидрина.

Как видно из рисунка 1, в зависимости от природы дифенола изменяется и реакционная способность соответствующих форконденсатов с эпихлоргидрином, что отображается на кривых зависимости эпоксидного числа олигомеров от температуры и времени. Так, в частности, если реакция взаимодействия форконденсата дифенилпропана и гексахлорэтана с эпихлоргидрином протекает количественно при 348 К, то для форконденсата на основе ДОДФС требуется температура 368 К.

Анализ кривых на рисунке 2 и 3, показывающих зависимость эпоксидного числа олигомеров от температуры и времени взаимодействия форконденсатов, свидетельствует о том, что наибольшая активность в реакциях эпоксидирования наблюдается у форконденсатов, полученных на основе менее кислых диоксисоединений (таблица 1).

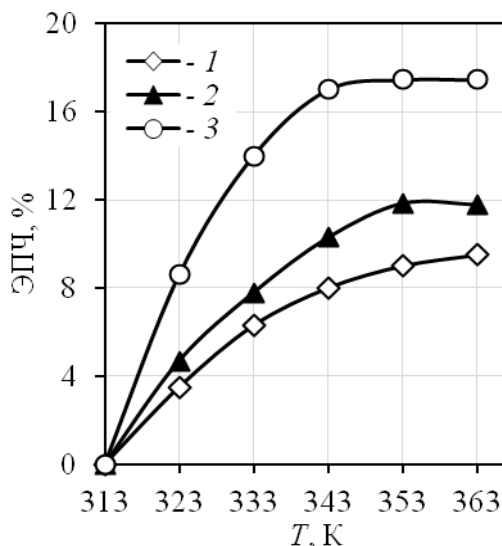


Рисунок 2 – Зависимость количества эпоксидных групп от температуры при реакции форконденсатов с ЭХГ: 1 – 2ДОДФС + ГХЭ; 2 – 2ДФП + ГХЭ; 3 – 2РЗЦ + ГХЭ. Время реакции $3,6 \times 10^3$ с

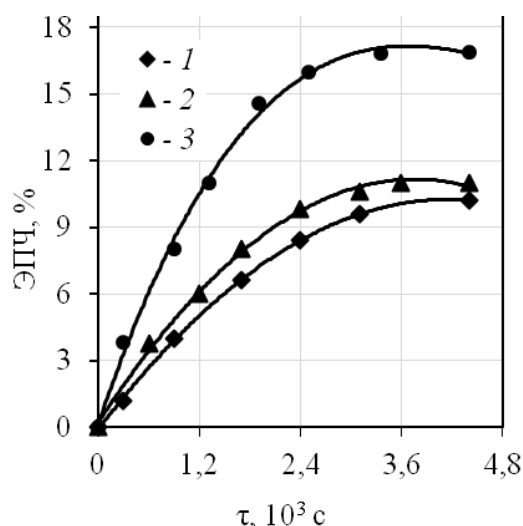


Рисунок 3 – Зависимость количества эпоксидных групп от времени реакции форконденсатов с ЭХГ: 1 – 2ДОДФС + ГХЭ ($T = 368$ К); 2 – 2ДФП + ГХЭ ($T = 348$ К); 3 – 2РЗЦ + ГХЭ ($T = 343$ К)

Таблица 1 – Некоторые физико-химические характеристики дифенолов

№	Дифенолы	РК ₂	Σσ
1	ДОДФС	2,74	0,66
2	ДФП	5,89	-0,11
3	РЗЦ	9,44	-0,79
4	ГХН	9,96	-0,89

Графики зависимости выхода реакции и ЭПЧ от времени проведения реакции (рисунки 4, 5) подтверждают, что реакция эпоксидирования завершается быстрее для тех форконденсатов, которые получены из более кислых диоксисоединений (таблица 2).

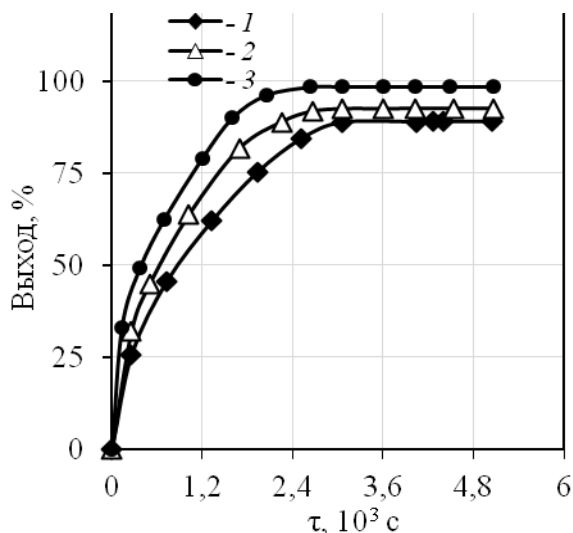


Рисунок 4 – Зависимость выхода эпоксиолигомеров от времени взаимодействия форконденсатов с эпихлоргидрином: 1 – 2ДОДФС+ГХЭ (368 К); 2 – 2ДФП+ГХЭ (348 К); 3 – 2ГХН+ГХЭ (343 К)

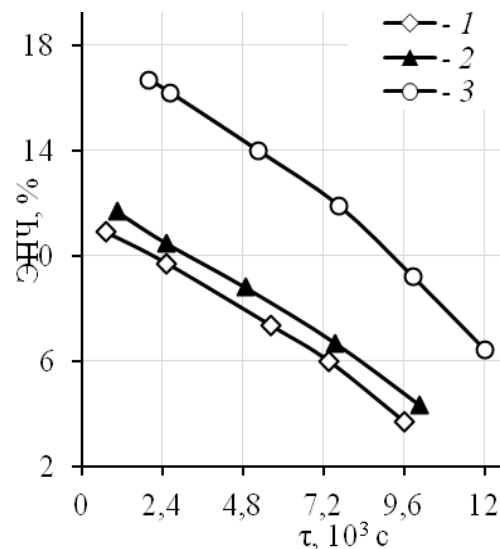


Рисунок 5 – Зависимость количества эпоксидных групп от времени реакции форконденсатов с ЭХГ эпоксиолигомеров от времени взаимодействия форконденсатов с эпихлоргидрином: 1 – 2ДОДФС+ГХЭ (368 К); 2 – 2ДФП+ГХЭ (348 К); 3 – 2ГХН+ГХЭ (343 К)

Таблица 2 – Оптимальные условия синтеза хлорсодержащих эпоксиолигомеров из форконденсатов и эпихлоргидрина

Форконденсат на основе	Температура, К	Время взаимодействия, $\tau, 10^3$ сек
ДФП + ГХЭ	348	3,0
ДОДФС + ГХЭ	368	3,6
РЗЦ + ГХЭ	348	2,4
ГШ + ГХЭ	343	2,4

Анализ хлорсодержащих олигомеров ИК-спектроскопией (рисунок 6) может указывать на образование галогенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе гексахлорэтана.

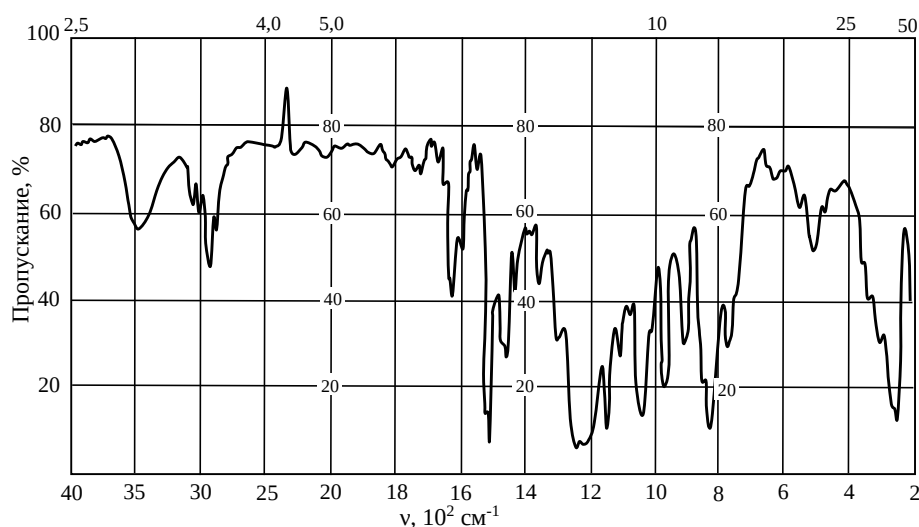


Рисунок 6 – ИК-спектры эпоксидного олигомера на основе 2ГХН+ГХЭ

Строение синтезированных эпоксидных олигомеров также подтверждается результатами элементного и функционального анализов (таблица 4).

В таблице 4 приведены результаты элементного и функционального анализов, а также молекулярные массы олигомеров. Выход продуктов реакции составляет 96–98 %, что подтверждает экономическую целесообразность синтеза хлорсодержащих олигомеров на основе гексахлорэтана.

Таблица 4 – Некоторые характеристики хлорсодержащих эпоксидных олигомеров

Эпоксиолигомер	Показатели							Элементный анализ		
	Выход, %	T _{разм.} , К	Показатель преломления n ₂₀	Вязкость динамическая при 323 К, спз	Молекулярная масса*	Содержание эпоксидных групп, %	Летучесть (потеря массы за 60 ч. при 100 °С), %	C*	H*	Cl*
2ДФП + ГХЭ	98	жид.	0,988	1,57	748,14 778,752	10,18 11,752	0,44	65,40 62,3098	6,46 5,229	19,63 19,359
2ДОДФС + ГХЭ	98	353	–	–	712,52 732,527	9,98 11,087	0,77	51,47 49,498	4,78 3,375	16,77 18,263
2РЗЦ+ ГХЭ	97	жид.	0,173	1,58	487,22 496,174	17,45 17,551	0,90	49,74 48,4198	4,02 3,656	26,58 28,581
2ГХН+ ГХЭ	96	жид.	1,163	1,59	491,54 496,174	16,97 17,351	0,94	48,41 48,4198	5,02 3,656	25,97 28,581

*вверху – найдено; внизу – вычислено

Таблица 5 содержит информацию о растворимости эпоксидных олигомеров. Эти олигомеры обладают высокой растворимостью в разнообразных растворителях, что важно для их переработки.

Таблица 5 – Растворимость эпоксидных олигомеров

Олигомеры на основе	Толуол	Ацетон	ДМСО	Вода	Диметил-формаолитен	Диметил-ацетамид	Хлороформ	Хлорбензол
2ДФП+ГХЭ	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
2ДОДФС+ГХЭ	Рн	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Рн
2РЗД+ГХЭ	р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р
2ГХН+ГХЭ	р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	Р

Р – растворим; Н – нерастворим; Рн – растворим при нагревании

Результаты элементного и функционального анализа, определение молекулярных масс, а также исследование олигомеров ЯМР- и ИК-спектроскопией указывают на образование галогенсодержащих эпоксидных олигомеров на основе гексахлорэтана.

Библиография

1. Микитаев А.К., Коршак В.В., Мусаев Ю.С., Сторожук И.П. Кинетика реакции поликонденсации динатриевых солей бисфенолов с 4,4-дихлордифенилсульфоном // Вопросы физико-химии полимеров. Нальчик, 1972. С. 4–28.
2. Флид М., Трушечкина М., Леонтьева С., Флид В., Сулимов А., Ратнов А. Малоотходные технологии получения эпоксидных соединений. Часть 2. Технология получения оксида пропилена пероксидным методом // Экология и промышленность России. 2018. Т. 22, № 1. С. 4–9.
3. Fache M., Boutevin B., Caillol S. Epoxy thermosets from model mixtures of the lignin-to-vanillin process // Green Chemistry. 2016. N 18. P. 712–725.
4. Алентьев А.Ю., Яблокова М.Ю. Связующие для полимерных композиционных материалов: учебное пособие. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. 69 с.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007. 573 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЖЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ ЯБЛОЧНОЙ МАССЫ

Бегиева М.Б.*, Камбаров М.А., Бегиева М.Х., Паритов А.Ю., Хараев А.М.

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

*madibeg@mail.ru

Обсуждены результаты исследования биохимического состава яблочной массы сортов «Голден Делишес» и «Айдаред», выращенных в Кабардино-Балкарской Республике, до и после длительного хранения (шесть и более месяцев) при температуре 2–5 °С. Исследованы процессы желеобразования и возможности получения желеобразных продуктов с функциональными свойствами, учитывающих срок годности продукции и постхранилищные изменения. Также определены содержание витамина С и пектиновых веществ до и после длительного хранения.

Ключевые слова: яблочные массы, витамин С, пектин, процессы желеобразования

STUDY OF THE PROCESS OF GELLING OF APPLE MASS

Begieva M.B., Kambarov M.A., Begieva M.Kh., Paritov A.Yu., Kharaev A.M.

Kabardino-Balkarian State University

The results of the study of the biochemical composition of the apple mass of the Golden Delicious and Idared varieties grown in the Kabardino-Balkarian Republic, before and after long-term storage (six months or more), at a temperature of +2–5 °C are discussed. The processes of gelation and the possibility of obtaining gelatinous products with functional properties, taking into account the shelf life of the products and post-storage effects are studied. The content of vitamin C and pectin substances before and after long-term storage (six months or more) are determined.

Keywords: apple mass, vitamin C, pectin, gelling processes

Кабардино-Балкарская Республика обладает значительным сырьевым потенциалом для производства желеобразных фруктово-ягодных изделий.

Основным сырьем для этих продуктов служат свежие яблоки, которые преимущественно перерабатываются в яблочный сок, в яблочное пюре, используемое в большинстве фруктово-ягодных кондитерских изделиях и полуфабрикатах [1, 2].

В современном обществе все больше людей стремятся к здоровому образу жизни, что сказывается на спросе на новые продукты на мировом рынке. Растет интерес к таким характеристикам, как: «без добавок или консервантов», «с низким содержанием сахаров», «не содержит аллергенов». Это побуждает производителей жележных продуктов адаптироваться и пересматривать стратегии позиционирования своих продуктов, чтобы не потерять клиентов.

Ввиду этого весьма актуальным является исследование биохимического состава яблок после длительного хранения (шесть и более месяцев). Это позволит учитывать сроки годности продуктов и постхранилищные эффекты, что, в свою очередь, поможет решить проблемы круглогодичного обеспечения фруктами для производства желеобразных изделий.

В связи с этим целью работы является выявление различий в химическом составе яблок разных сортов после длительного хранения (шесть и более месяцев) при температуре 2–5 °С, исследование процесса желеобразования и возможности получения желеобразных продуктов с функциональными свойствами после такого хранения.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Изучить изменения химического состава яблок после длительного хранения (шесть и более месяцев).
2. Провести анализ яблок на содержание сухих веществ, кислотности, пектина и сахаров.
3. Разработать рецептуру желеобразных продуктов с функциональными свойствами.

В последние десятилетия российские и зарубежные ученые интенсивно исследуют биологически активные вещества, выделяемых из растений. Они изучают их свойства, совершенствуют способы их получения из растительного сырья, а также их применение в различных областях промышленности [3–6].

Нами изучен биохимический состав образцов яблок сорта «Голден Делишес» и «Айдаред», которые были выращены в Кабардино-Балкарской Республике, после шести месяцев хранения, без предварительной обработки.

Определение витамина С в образцах яблок сорта «Голден» и «Айдаред» после шести месяцев хранения

Для количественного и качественного определения витамина С использован метод йодометрии, в котором индикатором служит крахмал [7–9].

Определим наличие витамина С в образце яблок методом йодометрии. Для этого:

- 1) отмеряем 20 мл отжатого сока чёрной смородины и разбавляем его водой до объёма 100 мл;
- 2) добавляем 1 мл крахмального клейстера;
- 3) добавляем по каплям 5 % р-р йода до появления устойчивого синего окрашивания, не исчезающего в течение 10–15 сек.

Используя ту же пипетку, посчитаем, сколько капель содержится в 1 мл (1 мл содержит 28 капель йода). Зная объём одной капли, можно правильно определить объём р-ра йода, израсходованного на титрование аскорбиновой кислоты.

Испытание раствора на точность

Для оценки точности измерения определено содержание аскорбиновой кислоты в 1 таблетке (100 мг) чистого витамина С. Одну таблетку аскорбиновой кислоты (без глюкозы), растворили в 500 мл воды, из которых взяли 25 мл раствора. В этом объеме раствора содержание аскорбиновой кислоты в 20 раз меньше, чем в таблетке. Затем к раствору добавили 2–3 мл р-ра крахмала и осторожно, по каплям, приливая из пипетки разбавленный р-р йода, постоянно взбалтывали содержимое. При этом внимательно считали капли и следили за цветом раствора. Как только йод окислил всю аскорбиновую кислоту, следующая капля, прореагировав с крахмалом, окрасила раствор в синий цвет, что сигнализировало о завершении.

При проведении исследования было определено, что объём одной капли соответствует 0,05 мл (с помощью градуированной пипетки отмерили 1 мл разбавленного р-ра йода и посчитали, сколько капель содержится в этом объёме). Зная объём одной капли, можно достаточно точно определить объём раствора йода, израсходованного на титрование аскорбиновой кислоты (таблица 1).

Таблица 1 – Определение содержания чистого витамина С

Объём раствора, израсходованного на титрование, мл	Расчёт массы витамина	Погрешность при проведении анализа
5,8	$m(\text{витамина}) = 5,8 \times 0,875 = 5,075 \text{ мг};$ $m(\text{витамина}) \text{ общая} = 5,075 \times 22 = 111,175 \text{ мг}$	1,5 %

Экспериментальные результаты показали, что количество витамина С составляет 101,5 мг, что свидетельствует о высокой точности метода.

Содержание витамина С в плодах яблони обусловлено сортовыми особенностями. В образцах яблок, исследованных после длительного хранения, наблюдается снижение содержания чистого витамина С у

сорта «Голден Делишес» на 32,8 % и Р-активных веществ на 30,5 % по сравнению с яблоками этого сорта после уборки (таблица 2).

Для сорта «Айдаред» снижение составило 26,2 %, а Р-активных веществ 17,7 % по сравнению с образцами после уборки.

Таблица 2 – Определение содержания чистого витамина С в образцах

Образцы яблок	Витамин С, мг/100 г		Витамин Р, мг/100 г	
	до хранения	после хранения	до хранения	после хранения
«Голден Делишес»	5,5	3,7	75,2	52,32
«Айдаред»	6,5	4,8	82,32	68,4

Определение выхода и содержание пектина в пересчёте на пектовую кислоту

Подготовленные выжимки фруктов подвергали гидролизу-экстракции 0,5 %-м раствором щавелевой кислоты в течение 4 ч при $t=65\text{ }^{\circ}\text{C}$ и гидромодуле 1:5, с последующим осаждением гидролизата 96 %-ным этиловым спиртом. Полученный продукт отделяли центрифугированием и высушивали на воздухе. Выход и содержание пектина в выжимках, на основании которых был рассчитан коэффициент перехода пектиновых веществ из сырья в образец, представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Выход и содержание пектина в пересчёте на пектовую кислоту

Образцы яблок	Выход пектина, %	Содержание пектина в сырье, %		Коэффициент перехода, %	
		до хранения	после хранения	до хранения	после хранения
«Голден Делишес»	0,78±0,01	0,75±0,01	0,45±0,01	66	35
«Айдаред»	0,88±0,01	0,85±0,01	0,55±0,01	66	35

Как видно из таблицы 3 выход пектина на 36 % меньше в пересчете на пектовую кислоту, после хранения образцов выход пектина снижается на 7 %.

Для пектинов любой природы основной структурной особенностью является наличие мономера D-галактуроновой кислоты. Полигалактуроновая (пектовая) кислота составляет основу пектиновых веществ и от ее содержания в образце зависит желирующая способность пектина. В таблице 4 представлены значения массовой доли пектовой кислоты и рН водных растворов образцов пектина, выделенном из образцов яблок.

Таблица 4 – Массовая доля пектовой кислоты и значение рН в образцах пектина

Образцы яблок	М.д. пектовой кислоты, %		рН	
	до хранения	после хранения	до хранения	после хранения
«Голден Делишес»	78	15,75	2,5±0,1	2,7±0,1
«Айдаред»	88	19,25	2,1±0,1	2,5±0,1

Из полученных данных видно, что массовая доля пектовой кислоты составляет 28 %, значение рН водных растворов, полученных образцов варьируется в узком интервале – от 2,7 до 2,5, т. е., значение рН практически не изменилось при хранении.

Метоксильное число имеет большое значение для желирующих свойств пектина. Чем меньше метоксилированных групп в пектине, тем слабее его желирующая способность, поэтому для желеобразующего пектина установлена норма метоксильных групп не ниже 7 %.

Определение массовой доли свободных карбоксильных и связанных групп в пектине, выделенном из образцов яблок, хранившихся более шести месяцев

Чем больше свободных карбоксильных групп в пектине, тем выше его связывающая способность. Ацетильные группы в пектине содержатся в меньшем количестве. Обычно их содержание колеблется в широких пределах: от сотых долей процента до 2,5 %. Присутствие большого количества ацетильных групп влияет на снижение желеобразующей способности пектина, которая является основным показателем для пектинов, применяемых в пищевой промышленности, поэтому установлены допустимые пределы содержания ацетильных групп для студнеобразующего пектина – не более 1 % (таблица 5).

Таблица 5 – Массовая доля карбоксильных и ацетильных групп в образцах пектина

Вид сырья	М.д. карбоксильных групп, %		М.д. ацетильных групп, %	
	до хранения	после хранения	до хранения	после хранения
«Голден Делишес»	11,07±0,1	18 ±0,1	0,087±0,01	0,076±0,01
	(свободные)	(свободные)		
	6,57±0,1	6,57±0,1		
	(связанные)	(связанные)		
«Айдаред»	6,84±0,002	6,184±0,002	0,087±0,01	0,076±0,01
	(метоксилированные)	(метоксилированные)		
	11,07±0,1	18 ±0,1(свободные)		
	(свободные)	6,57±0,1		
«Айдаред»	6,57±0,1	(связанные)	0,087±0,01	0,076±0,01
	(связанные)	6,184±0,002		
	6,84±0,002	(метоксилированные)		
	(метоксилированные)			

Согласно данным таблицы 5, значения массовых долей карбоксильных групп (%) в выжимках образца сортов яблок показывает незначительные расхождения в содержании свободных, метоксилированных и связанных групп. Однако численные значения свободных карбоксильных групп в замороженных образцах несколько выше, что, по-видимому, связано с процессами гидролиза.

Для исследуемых образцов пектина определены реологические показатели, такие как вязкость.

Изменения проводились вискозиметрическим методом, сущность которого заключается в измерении продолжительности прохождения определенного объема каждого из приготовленных растворов пектина через капилляр вискозиметра Убеллоде (рисунок 1) [10].

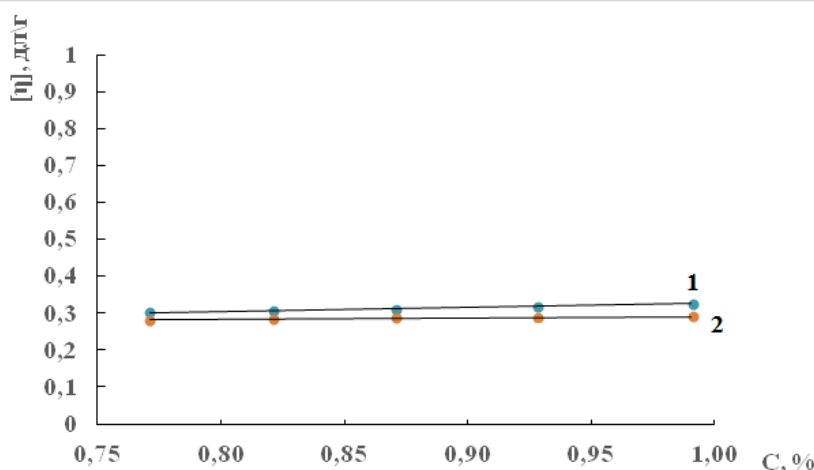


Рисунок 1 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации пектина полученного из сорта яблок «Голден Делишес» (1) и из сорта яблок «Айдаред» (2) после шести месяцев хранения

Молекулярную массу рассчитывают по уравнению Марка – Куна – Хаувинка. Степень полимеризации представляет собой отношение молекулярной массы образца пектина к молекулярной массе его мономера, галактуроновой кислоте. Примерная молекулярная масса 32000, что соответствует степени полимеризации 159,2.

Библиография

1. Причко Т.Г. Сроки уборки и режимы хранения яблок с учетом сортовых особенностей: методические рекомендации. Краснодар: СКФНЦСВВ. 2018. 58 с.
2. Гурин А.В. Экономическая эффективность хранения плодов яблони в различных типах газовых сред // Пути реализации потенциала высокоплотных насаждений: материалы Международной дистанционной научной конференции агрономов. Самохваловичи: Ин-т плодоводства НАН Беларуси, 2008. С. 105–108.
3. Шаляпина И.П. Организационно-экономические аспекты совершенствования подсистемы хранения плодовой продукции // Теория и практика мировой науки. 2017. № 5. С. 59–63.
4. Глотко А.В. Пути повышения экономической эффективности производства и переработки яблок (на примере Республики Алтай): автореф. дис. ... канд. экон. наук. Барнаул, 2004. 18 с.
5. СТБ 2288-2012. Яблоки свежие поздних сроков созревания. Технические условия. Минск: Госстандарт, 2013. 12 с.
6. Джениев С.Ю. Методические рекомендации по хранению плодов, овощей и винограда. Ялта: Ин-т виноградарства и вина «Магарач», 1998. 198 с.
7. Методы оценки и контроля витаминной обеспеченности населения / под ред. В.Б. Спиричева. М.: Наука, 1984. 98 с.
8. СанПиН 42-123-4717-88. Рекомендуемые (регламентируемые) уровни содержания витаминов в витаминизированных пищевых продуктах.
9. Руководство по методам анализа качества и безопасности пищевых продуктов / под ред. И.М. Скурихина, В.А. Тутельяна. М.: Брандес, 1998. 102 с.
10. ГОСТ 29186-91. Пектин. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2014. 15 с.

**СИНТЕЗ, КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ
И ТЕРМОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТИОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ,
ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

¹Малкандуев Ю.А.*, ¹Балаева С.М., ²Джалилов А.Т.

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

²Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт

*malkanduev@mail.ru

Проведен синтез и исследованы кинетические закономерности радикальной полимеризации тио-содержащего мономера, определены оптимальные параметры получения полимера. Рассмотрены вопросы использования полученных полимеров в качестве стабилизаторов промышленных полимерных материалов. В частности, проведены исследования влияния бензтиазольных групп на процесс термо-окислительной деструкции и термического разложения полимеров и сополимеров. Изучение начальной стадии деполимеризации полистирола и стабилизированного образца показало, что при применении олигомерного стабилизатора полиотиобензтиазолметакрилата, а также синергической смеси ПТБТМ и фенил-β-нафтиламина достигается относительно большой эффект стабилизации по сравнению с промышленным стабилизатором.

Ключевые слова: сополимеризация, кинетика, стабилизация, тиосодержащие соединения, мономер, полимер

**SYNTHESIS, KINETIC STUDIES AND STUDY OF THERMAL AND THERMO-OXIDATIVE
PROPERTIES OF THIOL-CONTAINING COMPOUNDS AS POLYMER STABILIZERS**

¹Malkanduev Yu.A., ¹Balaeva S.M., ²Jalilov A.T.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology

Kinetic patterns of radical polymerization of a fluorinated monomer have been synthesized and investigated, and optimal parameters for polymer production have been determined. The issues of using the obtained polymers as stabilizers of industrial polymer materials are considered. In particular, studies have been conducted on the effect of benzothiazole groups on the process of thermal oxidative degradation and thermal decomposition of polymers and copolymers. The study of the initial stage of depolymerization of polystyrene and the stabilized sample showed that when using an oligomeric stabilizer polythiobenzthiazole methacrylate, as well as a synergistic mixture of PTBTM and phenyl-β-naphthylamine, a relatively large stabilization effect is achieved compared with an industrial stabilizer.

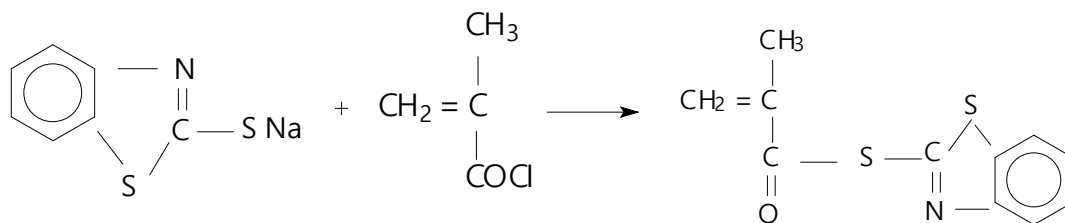
Keywords: copolymerization, kinetics, stabilization, thio-containing compounds, monomer, polymer

Введение

Высокомолекулярные соединения, содержащие стабилизирующие группы в основной цепи макромолекулы, находят широкое применение в производстве для получения полимерных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. В связи с этим, синтез эффективных стабилизаторов на основе тиопроизводных акриловых и метакриловых кислот представляет особый интерес [1]. Благодаря высокой реакционной способности атома галоида в хлорангидриде акриловой кислоты может быть синтезирован ряд новых мономерных стабилизаторов. Одним из таких мономеров является 2-тиобензтиазолметакрилат, который в своем составе содержит антиоксидантную группу.

Результаты и обсуждение

В лабораторных условиях в гетерогенной среде синтезирован 2-тиобензтиазолметакрилат по следующей схеме:



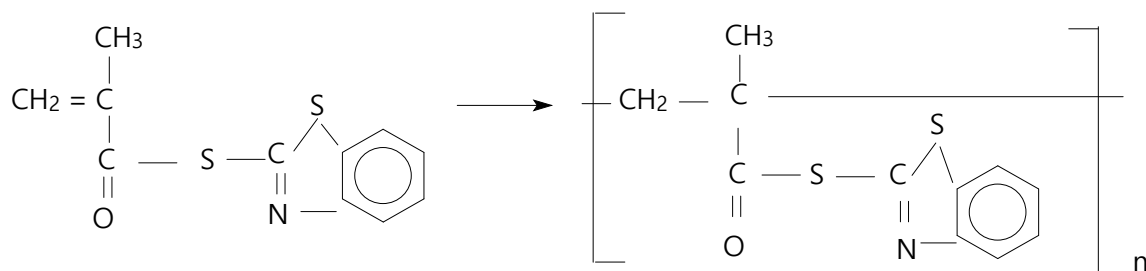
После тщательной очистки от примесей продукт имеет состав, которому соответствует молекулярная формула $C_{11}H_9ONS_2$.

Строение и состав мономера подтверждены результатами элементного анализа, ЯМР-, масс- и ИК-спектроскопии. Выход основного продукта составляет 88 %. После двукратной перекристаллизации из ацетона $T_{пл} = 94\text{ }^{\circ}\text{C}$. Элементный состав представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав

	C	H	S	N
Найдено, %	55,9	4,0	27,4	5,8
Вычислено, %	59,72	4,07	28,75	6,3

С целью изучения закономерностей реакции полимеризации 2-тиобензтиазолметакрилата (ТБТМ) было исследовано влияние температуры, количества и природы инициатора на скорость реакции полимеризации в среде бензола (объемное соотношение мономер: растворитель = 1:5). Результаты исследований показали, что полимеризация 2-тиобензтиазолметакрилата протекает в присутствии радикальных инициаторов при температуре $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше. Полученный гомополимер – поли(тиобензтиазолметакрилат) (ПТБТМ) – представляет собой порошок белого цвета с желтоватым оттенком, хорошо растворимый в бензоле, хлороформе, диметилформамиде, диоксане и нерастворимый в ацетоне, в низших спиртах, а также в воде. Реакция полимеризации представлена на следующей схеме:



С целью определения оптимальных условий полимеризации 2-тиобензтиазолметакрилата было изучено влияние различных факторов на процесс полимеризации в присутствии кислорода воздуха, в

среде азота и в вакууме. Результаты показали, что при одинаковой концентрации инициатора скорость полимеризации в присутствии атмосферного кислорода снижается. Это, по-видимому, объясняется тем, что в процессе полимеризации 2-тиобензтиазолметакрилата молекулярный кислород обрывает кинетические цепи, вступая в реакцию со свободными радикалами, образуя перекисные группы, которые устойчивы в условиях изучаемых температур и тем самым ингибируют процесс полимеризации. Вследствие этого уменьшаются скорость полимеризации и молекулярная масса образующегося полимера.

Изучение зависимости приведенной вязкости от концентрации поли(тиобензтиазолметакрилата), полученного в присутствии динитриазобисизомасляной кислоты (ДАК) в интервале рассматриваемых температур, показало, что с увеличением температуры полимеризации вязкость раствора полимера уменьшается, а, следовательно, уменьшается степень полимеризации. Это обусловлено тем, что при низкой температуре ДАК разлагается более умеренно, что приводит к образованию высокомолекулярного продукта за счет относительно низкой скорости инициирования и, следовательно, невысокой скорости обрыва цепи. В этой связи, для дальнейших исследований в качестве инициатора был использован ДАК. С повышением температуры концентрация свободных радикалов увеличивается, что приводит к увеличению как скорости инициирования, так и скорости обрыва цепи. Заметное уменьшение вязкости при температуре 70–85 °С связано с резким увеличением скорости разложения ДАК резко возрастает, что повышает концентрацию свободных радикалов. Это, в свою очередь, увеличивает скорость обрыва цепи, что приводит к уменьшению молекулярной массы образующегося полимера (рисунок 1).

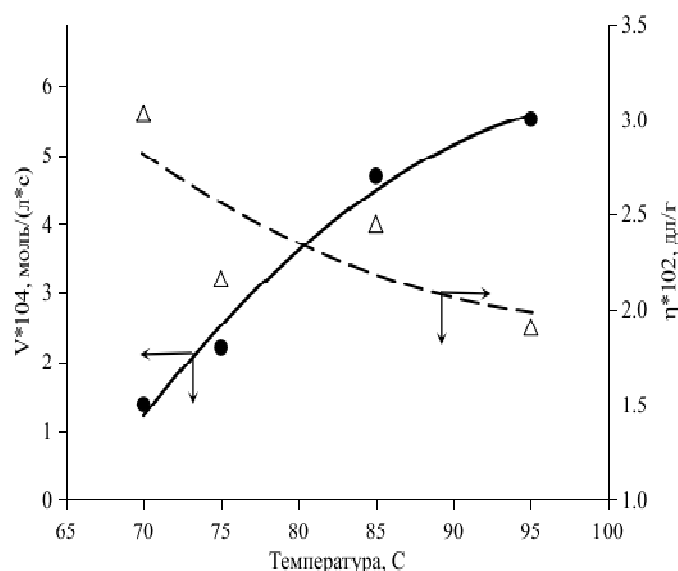
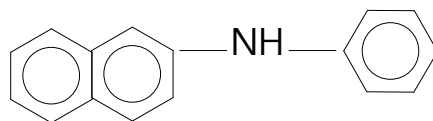


Рисунок 1 – Зависимость скорости полимеризации (1, ●) и приведенной вязкости (2, Δ) ПТБТМ от температуры полимеризации ($\tau = 15$ мин)

Присутствие тиазольных групп в структуре полимера и сополимера влияет на их физико-химические и механические свойства и другие характеристики. Поэтому в данной статье рассматривается воздействие бензтиазольных групп на процесс термоокислительной деструкции и термического разложения полимеров и сополимеров.

С целью определения стабилизирующей эффективности проведены исследования полимеров с добавлением небольших количеств ПТБТМ. В частности, изучена термическая деструкция исходных и стабилизированных образцов полистирола (ПС) методом термогравиметрии в интервале температур 300–350 °С. Установлено, что во всех случаях добавление ПТБТМ приводит к существенному замедлению скорости выделения летучих продуктов. При температурах ≥ 300 °С время начала термического разложения полистирола, стабилизированного ПТБТМ, увеличивается в 3–4 раза по сравнению с нестабилизированным образцом, и в 1,5 раза по сравнению со стабилизированным промышленным стабилизатором – фенил- β -нафтиламином (неозон Д). Структурная формула фенил-2-нафтиламина



При анализе скорости процесса распада можно заметить, что во всех случаях кривая зависимости скорости выделения летучих продуктов от времени достигает максимума, что свидетельствует о наличии процесса самоускорения. Значительных различий между стабилизирующим эффектом полимерного стабилизатора и фенил-β-нафтиламина не наблюдается. Это связано с тем, что при высокой температуре в вакууме полимерный стабилизатор разлагается за счет слабосвязанных тиазольных групп, что приводит к образованию радикалов, ускоряющих процесс термораспада. Наряду с этим низкомолекулярный стабилизатор фенил-β-нафтиламин в вакууме быстро улетучивается из полимерных матриц, что снижает его эффективность и приводит к ускорению процесса распада.

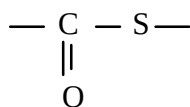
Изучение начальной стадии деполимеризации полистирола и стабилизированного образца показало, что применение олигомерного стабилизатора ПТБТМ, а также синергической смеси ПТБТМ и фенил-β-нафтиламина обеспечивает значительное улучшение стабилизации по сравнению с промышленным стабилизатором фенил-β-нафтиламином (таблица 2).

Таблица 2 – Начальная скорость разложения (W) полистирола, стабилизированного различными стабилизаторами в вакууме

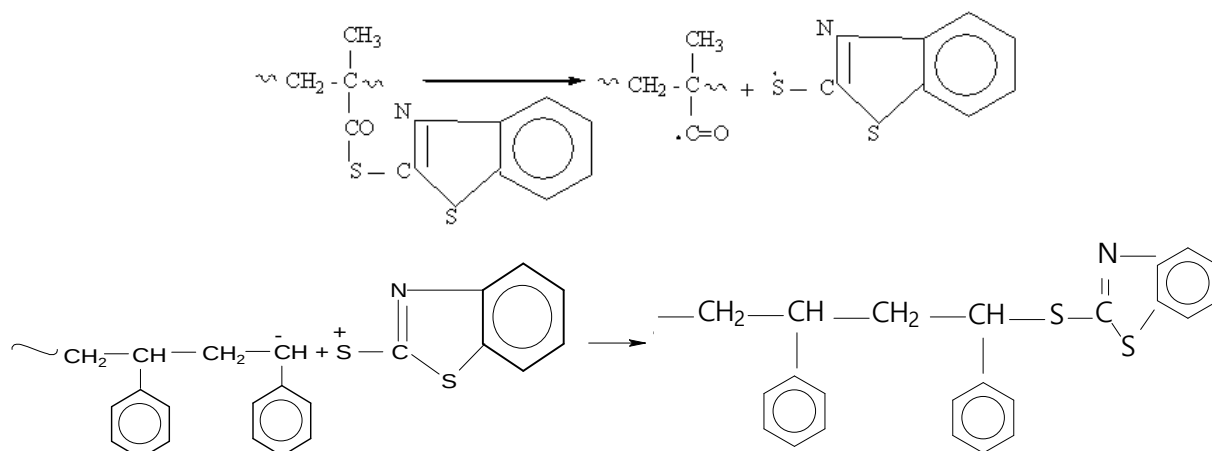
Природа и содержание стабилизатора	T, °C	$\tau \times 10^{-3}$	$N \times 10^5$, моль/кг	$W \times 10^9$, моль/кг·с
Нестабилизированный полистирол	300	4,0	0,6	1,5
	320	1,5	1,0	6,6
	330	3,5	1,0	2,8
	350	0,5	1,0	20,0
Неозон Д (1 %)	300	12,0	0,6	0,5
	320	4,0	1,0	2,5
	330	5,0	1,0	2,0
	350	2,0	1,5	7,5
ПТБТМ (1 %)	300	12,0	0,3	0,2
	320	5,0	1,0	2,0
	330	4,2	1,0	2,3
	350	2,0	1,0	5,0
0,5 % неозон Д+ 1 % ПТБТМ	300	12,0	0,1	0,1
	320	6,0	0,4	0,7
	330	5,2	1,0	1,9
	350	2,0	1,0	4,1
N – количество выделившегося стирола				

Полученные экспериментальные данные по исследованию термоокислительной деструкции стабилизированного полистирола показали, что введение низкомолекулярного и полимерного стабилизатора в полимер приводит к повышению термостойкости полистирола.

Кинетические кривые термоокислительного распада модифицированных образцов полистирола, полученные на дериватографе, имеют сигмоидальный характер. Это означает, что масса исследуемого образца медленно уменьшается в начале деструкции, а затем происходит быстрое снижение массы в узком температурном интервале, вследствие чего кривые потери веса приобретают S-образный характер. Из-за присутствия полимерного стабилизатора процесс осложняется, появляется стадия отщепления тиазольных групп, обусловленная слабостью связи тиоэфирных групп:



Процессы описываются следующей схемой:



Анализ летучих продуктов термоокислительной деструкции стабилизированных образцов полистирола методом масс-спектропии показал, что, действительно, в процессе термоокислительного разложения образуются такие продукты, как бензальдегид, бензойная кислота, бензтиазольный радикал, мономер стирола и оксид углерода (IV) (рисунок 2).

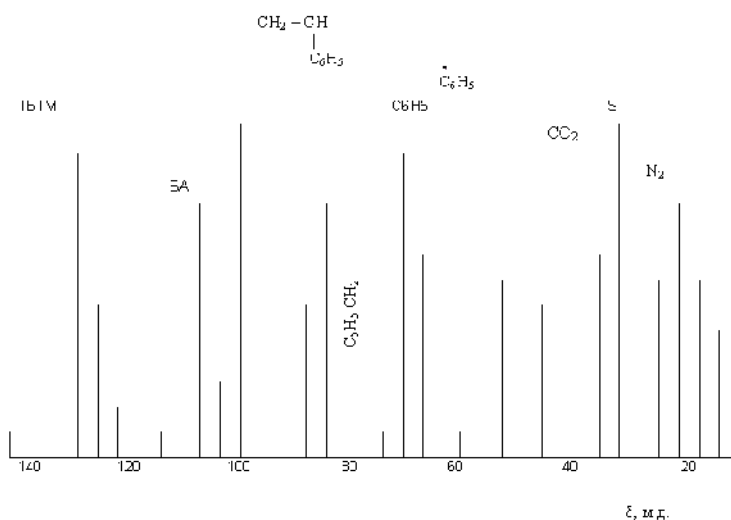


Рисунок 2 – Масс-спектрометрический анализ летучих продуктов в процессе термоокислительной деструкции химически стабилизированного полистирола

Образование бензтиазольных радикалов в процессе термодеструкции подтверждено данными ЭПР-спектрометрических исследований.

Изучение кинетики термоокислительной деструкции стабилизированного полистирола в зависимости от содержания олигомерного полииобензтиазолметакрилата показало, что с увеличением концентрации стабилизатора кривая скорости термоокислительной деструкции проходит через минимум, что характерно для процессов, протекающих по закону случая. Максимальная эффективность ингибирования наблюдается при содержании 1 вес. % полииобензтиазолметакрилата. Дальнейшее увеличение концентрации полииобензтиазолметакрилата (до 2,0 вес. %) приводит к уменьшению стабилизирующего эффекта, что объясняется саморазложением полимерного антиоксиданта, способствующего ускорению радикального распада при высоких температурах.

Выводы

В результате выполненной работы получены тиосодержащие мономеры и полимеры на их основе, которые использовались в качестве стабилизаторов полимерных материалов. Изучение кинетики термоокислительной деструкции стабилизированного полистирола в зависимости от содержания олигомерного политиобензтиазолметакрилата показало, что наблюдается эффект ингибирования, которая особенно выраженный при содержании 1 вес. % политиобензтиазолметакрилата. Однако дальнейшее увеличение концентрации политиобензтиазолметакрилата приводит к уменьшению стабилизирующего эффекта.

Библиография

1. Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Синтез и свойства реакционноактивных полимеров. М.: Издательство РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 282 с.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ

¹Малкандуев Ю.А.*, ²Джалилов А.Т.

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

²*Ташкентский научно-исследовательский химико-технологический институт*

*malkanduev@mail.ru

Проведены исследования сополимеризации (мет)акрилилхлорида с метакрилатом и хлоропреном. Использование галогенангидридов акриловой кислоты в качестве второго сомономера представляет значительный интерес, поскольку такая сополимеризация и последующая замена подвижных атомов хлора на различные функциональные группы позволяют синтезировать сополимеры с необходимыми свойствами.

Ключевые слова: сополимеризация, метилметакрилат, стирол, хлоропрен, гетероциклические фрагменты, хлорангидрид, акриловая кислота

COPOLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS WITH COMPOUNDS CONTAINING HETEROCYCLIC FRAGMENTS

¹Malkanduev Yu.A., ²Jalilov A.T.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology*

The copolymerization of (meth)acrylyl chloride with methacrylate and chloroprene has been studied. The use of acrylic acid halides as the second comonomer is of great interest, since such copolymerization and subsequent substitution of mobile chlorine atoms with various functional groups makes it possible to synthesize copolymers with a complex of required properties.

Keywords: co-polymerization, methyl methacrylate, styrene, chloroprene, heterocyclic fragments, acid chloride, acrylic acid

Высокая реакционная способность атома хлора в хлорангидридах акриловой и метакриловой кислот обуславливают широкое применение при получении физиологически активных полимеров, полимерных стабилизаторов и других ценных полимерных материалов [1].

Использование галогенангидридов акриловой кислоты в качестве второго сомономера представляет большой интерес, так как при такой сополимеризации и последующем замещении подвижных атомов хлора различными функциональными группами удастся синтезировать сополимеры с комплексом требуемых свойств.

Сополимеризация (мет)акрилилхлорида с метакрилатом и хлорпреном в массе показало, что при содержании метакрилилхлорида в исходной смеси более 5 мол. % и степени превращения более 20 %, процесс сопровождается структурированием образующихся сополимеров. По-видимому, это обусловлено взаимодействием реакционноспособных хлорангидридных групп сополимеров. В связи с этим, для получения растворимых полимеров сополимеризацию метакрилилхлорида с метилметакрилатом и хлорпреном осуществляли в растворе бензола.

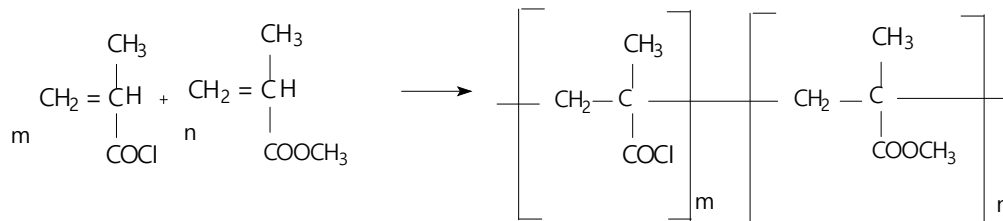


Схема 1

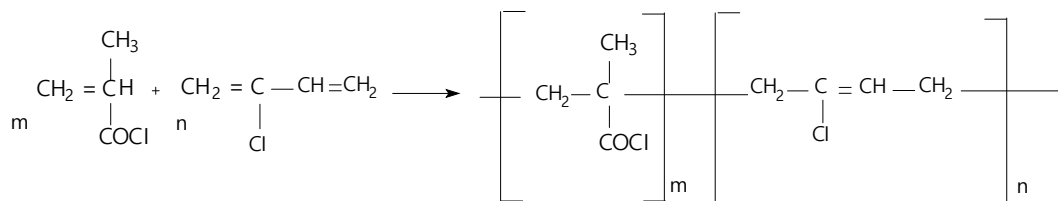


Схема 2

При исследовании влияния исходного состава мономерной смеси на скорость сополимеризации выявлены некоторые закономерности процесса реакции (рисунк 1). Так, повышение содержания метакрилатов сопровождается значительным снижением скорости процесса. Особенно заметно она уменьшается при концентрации метакрилилхлорида 0,1–20 мол. % (рисунк 1). Очевидно, это связано с участием подвижного атома хлора хлорангидридной группы в механизме передачи цепи.

В случае введения в исходную смесь до 50 мол. % метакрилилхлорида при его сополимеризации с хлорпреном скорость процесса и выход сополимера значительно повышаются. При этом зависимость скорости процесса от содержания метакрилилхлорида в исходной смеси мономеров проходит через максимум. Наибольшая скорость сополимеризации и выход полимера наблюдаются при эквимольном содержании мономеров в исходной смеси. При содержании метакрилилхлорида более 50 мол. % скорость сополимеризации снижается, что, по-видимому, обусловлено образованием промежуточного комплекса. Скорость сополимеризации в смеси значительно выше относительно отдельных компонентов.

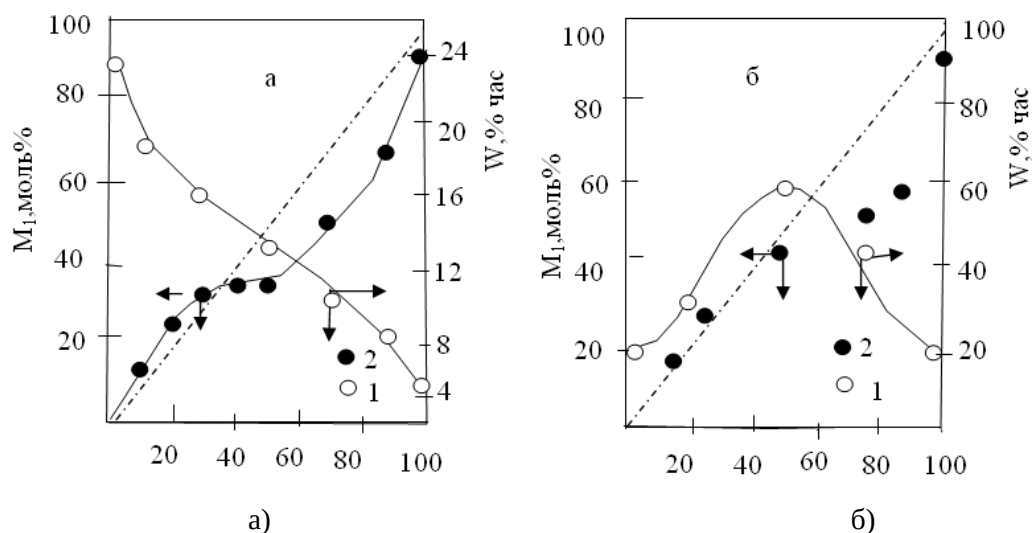


Рисунок 1 – Зависимость скорости сополимеризации (1) и состава сополимера (2) от концентрации метакрилилхлорида в исходной смеси мономеров при сополимеризации её с метилметакрилатом (а) и хлорпреном (б)

Примечание: содержание $M_1(\text{MAX})$, моль % в исходной смеси мономеров.

Чтобы определить влияние исходной концентрации мономерной смеси на состав образующихся сополимеров, реакцию изучали при различных молярных соотношениях мономеров в исходной смеси. Состав сополимеров определяли по содержанию подвижного атома хлора.

Азеотропный сополимер для систем метакрилилхлорид–метилметакрилат образуется при содержании звеньев метакрилилхлорида в исходной смеси $M_1 = 38$ мол. % (рисунок 1). Причем, если исходное количество метакрилилхлорида больше азеотропного, сополимер обогащается звеньями метилметакрилата и хлорпрена, а если меньше, наблюдается некоторое обогащение сополимера метакрилилхлоридными звеньями.

Константы относительных активностей мономеров позволяют не только оценить реакционную способность мономеров, но и охарактеризовать строение сополимеров, а также регулировать состав образующихся продуктов, что немаловажно для целенаправленного синтеза полимеров. Поэтому было целесообразно определить значения этих констант в условиях рассматриваемого процесса. С этой целью сополимеризацию метакрилилхлорида с метилметакрилатом и хлоропреном осуществляли до неглубоких степеней превращения. С помощью дифференциального уравнения для состава сополимеров, предложенного Майо и Льюисом, были получены необходимые значения (таблица 1).

Таблица 1 – Параметры бинарной сополимеризации мономеров-стабилизаторов с акриловыми и виниловыми мономерами

Система	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	Q_2	e_1	e_2
ТБТМ-ММА	0,04	1,04	0,041	25	0,96	1,45	0,74	2,18	0,4
ТБТМ-СТ	0,16	0,30	0,048	6,25	3,33	0,99	1,0	0,94	–0,8
БОТММА-ММА	0,6	0,5	0,30	1,66	2,0	0,28	0,74	1,49	0,4
БТТММА-ММА	1,96	0,49	0,96	0,51	2,04	0,45	0,74	0,60	0,4
БОТММА-ММА	0,82	0,52	0,42	1,22	1,94	0,29	0,74	0,53	0,4
БОТММА-СТ	3,10	0,35	1,08	0,32	2,85	6,10	1,0	0,51	–0,8
БТТММА-СТ	0,92	0,62	0,75	0,83	1,6	2,45	1,0	0,26	–0,8
БОТММА-СТ	1,36	0,52	0,70	0,74	1,92	0,33	1,0	0,2	–0,8
МАХ-ММА	0,20	0,45	0,09	5,0	2,22	2,90	0,74	1,95	0,4
МАХ-ХП	0,1	0,31	0,031	10,0	3,22	1,35	7,26	1,84	–0,02
ТБТМ-ХП	2,4	0,04	0,096	0,42	25	1,13	7,26	1,51	–0,02
БОММА-СТ	1,5	0,41	0,62	0,67	2,43	1,17	1,0	–0,1	–0,8
6-Cl-БОММА-СТ	1,35	0,45	0,61	0,74	2,22	0,42	1,0	–0,08	–0,8
БОММА-ММА	0,85	0,49	0,42	1,18	2,04	0,06	0,74	1,34	0,4
6-Cl-БОММА-ММА	0,65	0,58	0,38	1,54	1,72	0,76	0,74	1,48	0,4

Примечание: ТБТМ – тиобензтиазолметакрилат, БОТММА – бензтиазолонметилметакрилат, БТТММА – бензтиазолтионметилметакрилат, БОТММА – бензоксазолтионметилметакрилат, БОММА – бензтиазолонметилметакрилат, БТТММА – бензтиазолтионметилметакрилат, ММА – метилметакрилат.

Процессы проходят по схемам 1 и 2:



Значения x и y характеризуют внутримолекулярное распределение мономерных звеньев в макромолекулах, которое существенно влияет на свойства сополимеров. Для нахождения количественных соотношений при цепной сополимеризации принимают ряд допущений, которые позволяют значительно упрощают вывод необходимых уравнений.

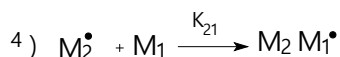
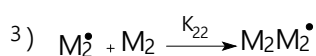
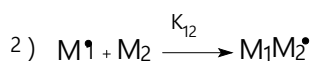
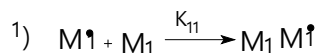
1. Все стадии сополимеризации необратимы.

2. Сополимеризация происходит в условиях псевдостационарного состояния, когда скорость образования активных центров равна скорости их гибели (принцип стационарности Боденштейна). Это состояние достигается, если в ходе необратимых реакций образуются неустойчивые промежуточные частицы, а именно таковыми являются растущие активные центры $\sim m_1^*$ и $\sim m_2^*$. При этом концентрация активных центров каждого типа быстро достигает постоянного значения и далее не изменяется (состояние квазистационарных концентраций).

3. Реакционная способность растущих активных центров не зависит от длины цепи (принцип Флори).

4. Мономеры расходуются только на стадии роста цепи. Это объясняется тем, что молекулярная масса образующихся макромолекул высокая, поэтому расходом мономеров в реакциях инициирования и передачи цепи можно пренебречь.

5. Скорость инициирования не зависит от состава мономерной смеси. Эти допущения получили широкое экспериментальное подтверждение в основном для радикальной сополимеризации. Исходя из этого в уравнении Майо – Льюиса или уравнении сополимеров рассматривается мономерная смесь двух компонентов M_1 и M_2 и четыре различные реакции, которые на конце реакционной цепи имеют структуры, заканчивающиеся одним из мономеров $M_1^\bullet$ и $M_2^\bullet$ и их соответствующими константами скоростей реакции k :



Коэффициент реакционной способности для каждого конца распространяющейся цепи определяется как отношение константы скорости добавления мономера, который уже находится на конце цепи, к константе скорости другого мономера:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}};$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}},$$

тогда уравнение сополимера имеет вид

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] \cdot (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2 [M_2])}.$$

Это уравнение определяет относительные мгновенные скорости двух компонентов, где $r_1 = k_{11}/k_{12}$ и $r_2 = k_{22}/k_{21}$ – константы сополимеризации или относительные активности мономеров. Они представляют собой отношения констант скоростей присоединения к данному активному центру «своего» и «чужого» мономеров, то есть характеризуют избирательность реакций роста. Константы r_1 и r_2 зависят от химической природы сомономеров и механизма реакции (табл. 1). Для каждой пары M_1 и M_2 они имеют свои собственные значения: от нуля (если преобладает перекрёстный рост цепи, то есть $k_{12} \gg k_{11}$ или $k_{21} \gg k_{22}$) и до величин, значительно превышающих единицу (при $k_{11} \gg k_{12}$ или $k_{22} \gg k_{21}$).

Константы сополимеризации, найденные для обеих систем, указывают на то, что оба типа образующихся радикалов демонстрируют более высокую реакционную способность по отношению к мономерам, чем другого типа, к собственному. В сополимере должен соблюдаться эффект чередования звеньев ($r_1 \cdot r_2 < 1$). Это обусловлено, как известно, различием в полярности мономеров и образующихся радикалов.

Относительная реакционная способность метакрилилхлорида к радикалу метилметакрилата ($1/r_1 = 5$) и хлоропрена ($1/r_1 = 10$) выше по сравнению с реакционной способностью метилметакрилата и хлоропрена к радикалу метакрилилхлорида ($1/r_2$ равно соответственно 2,22 и 3,22).

Исходя из полученных значений r_1 и r_2 по схеме Q и e, были рассчитаны факторы активности Q и полярности e метакрилилхлорида. Значения Q и e для метилметакрилата и хлоропрена были заимствованы из данных об их сополимеризации со стиролом.

Одним из существенных факторов, определяющих структуру и свойства сополимера, является расположение различных последовательностей в макромолекулах, полученных при сополимеризации мономеров.

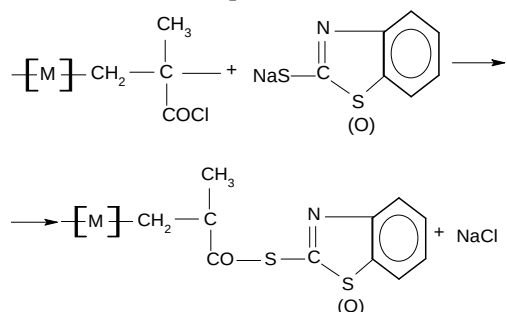
Исходя из значений констант сополимеризации, найденных по формулам Уолла и Медведева, вычислено внутримолекулярное распределение звеньев обоих мономеров в макромолекуле, т.е. вероятность их взаимного расположения и средняя длина в сополимерах. Полученные результаты были использованы для целенаправленного введения стабилизирующих групп при последующих химических превращениях сополимеров.

При изучении растворимости сополимеров метакрилилхлорида с хлорпреном обнаружено, что во всех опытах синтезированные сополимеры в процессе сушки при комнатной температуре переходят в нерастворимое состояние (кроме сополимеров, полученных при наличии в мономерной смеси менее 5 мол. % метакрилилхлорида). По-видимому, причиной данного явления является сшивание макромолекул в процессе сушки сополимеров. Данный процесс сопровождается выделением хлороводорода (HCl) за счет подвижного атома хлора в хлорангидриде.

Синтезированные таким образом сополимеры ММА и хлоропрена с метакрилилхлоридом использованы для последующего химического преобразования с целью введения стабилизирующих групп.

Известно, что 2-меркаптобензтиазол, 2-меркаптобензоксазол и их производные применяют в качестве стабилизаторов для защиты хлорсодержащих полимеров и полиолефинов от термо- и фотоокисления, а также как ускорители вулканизации для каучуков. Учитывая это, для улучшения термостабильности синтезированного сополимера с небольшим содержанием (до 0,2 мол. %) метакрилилхлоридных звеньев были синтезированы и исследованы сополимеры, содержащие стабилизирующие звенья в основной цепи макромолекул, при взаимодействии с натриевой солью 2-меркаптобензтиазола и оксазола.

Реакция взаимодействия сополимера ММА и метакрилилхлорида с натриевой солью 2-меркаптобензтиазола и 2-меркаптобензоксазола протекает в 5 %-м ацетоновом растворе по схеме



где М – элементарное звено ММА или хлорпрена, соответственно.

В случае сополимера хлорпрена и метакрилилхлорида реакция проводится в бензольном растворе.

Таким образом, радикальной сополимеризацией метакрилилхлорида с ММА и хлорпреном синтезированы сополимеры, содержащие активные хлорангидридные группы. Их последующее химическое превращение позволяет синтезировать водорастворимые полиэлектролиты, полимерные ускорители вулканизации, стабилизаторы и другие ценные полимерные материалы.

Один из наиболее перспективных путей стабилизации полимеров – сополимеризация основного мономера с незначительным количеством другого мономера, содержащего стабилизирующие группы. Данный подход позволяет получать химически стабилизированные сополимеры минуя стадию химических превращений полимеров и сополимеров, обычно сопровождающихся негативными побочными процессами. В этой связи были проведены исследования по сополимеризации метилметакрилата, стирола и хлоропрена с 2-тиобензтиазол-, бензтиазолтион-, бензоксазолтион- и бензоксазолон-метакрилатами.

Анализ полученных данных показал, что сополимеры 2-тиобензтиазолметакрилата (ТБТМ) с метилметакрилатом и хлоропреном содержат малое количество звеньев 2-тиобензтиазолметакрилата по сравнению с исходными мономерами.

При высоком содержании тиобензтиазолметакрилата в исходной смеси мономеров он легко сополимеризуется со стиролом, что приводит к обогащению сополимера звеньями ТБТМ. Азеотроп образуется при содержании 40 мол. % ТБТМ в исходной смеси. При более ее высоком содержании ТБТМ в

сополимере преобладают стирольные звенья. Константа сополимеризации была определена графическим решением дифференциального уравнения Майо и Льюиса на основе полученных данных. Судя по вычисленным значениям, для системы ММА-ТБТМ и ХП-ТБТМ азеотропных смесей не существует.

Исследование сополимеризации ММА с бензтиазолон-, бензоксазолтион- и бензтиазолтион- и бензтиазолон-метакрилатом установлено, что при увеличении концентрации БТОММА и БОТММА в исходной смеси до 55 и 59 мол. %, соответственно, сополимер обогащается звеньями БТОММА и БОТММА, что приводит к образованию азеотропа. В случае БТТММА азеотроп не образуется, и сополимер обогащается звеньями БТТММА. Это, вероятно, обусловлено высокой активностью молекул БТТММА к сополимеризации по сравнению с кислородсодержащими аналогами (рисунок 2).

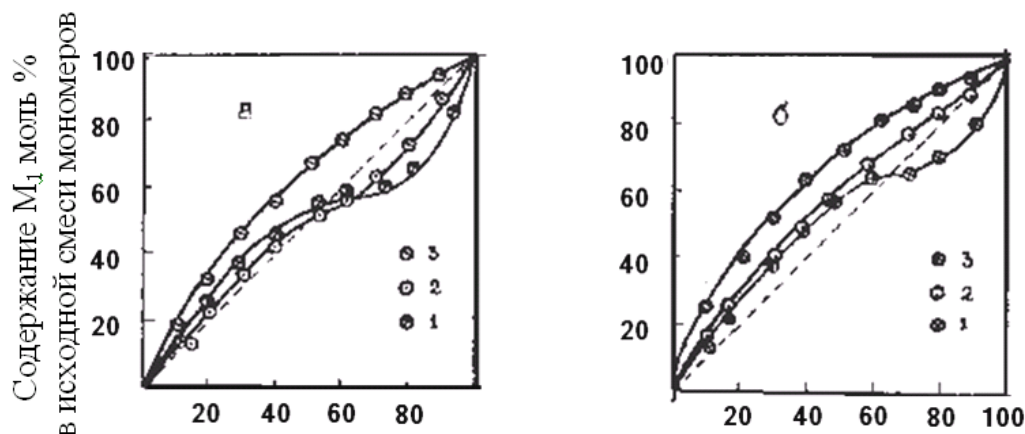


Рисунок 2 – Зависимость состава сополимеров мономер-стабилизаторов (M_1) с ММА (а) и СТ (б) от исходного соотношения сомономеров: а) 1 – БОТММА с ММА; 2 – БТОММА с ММА; 3 – БТТММА с ММА; б) 1 – БТТММА с СТ; 2 – БТОММА с СТ; 3 – БОТММА с СТ

При сополимеризации стирола с ростом концентрации БОТММА, БТОММА в исходной смеси мономеров их содержание в составе сополимеров увеличивается. Образование азеотропа не наблюдается (рис. 2), что обусловлено значительно большей активностью радикалов, образующихся из молекулы БТОММА и БОТММА, по сравнению со стиrolами.

В системе БТТММА – стирол-сополимер обогащается звеньями БТТММА до 70 мол. % в исходной смеси с образованием азеотропа.

Как видно из таблицы 1, замена атома серы в гетероцикле БТТММА на кислород повышает реакционную способность метакриловой группы по отношению к стирольному радикалу ($1/r_2 = 2,85$). Это можно объяснить сильным влиянием отрицательного индукционного (-I) и положительного мезомерного (+M) эффекта атома кислорода в гетероцикле (по сравнению с атомом серы), увеличивающего полярность неопределенной связи.

Влияние температуры и соотношения мономеров на скорость процесса изучали на примере кинетики сополимеризации ММА, СТ и ХП с ТБТМ. В процессе сополимеризации ММА с 2-тиобензтиазолметакрилатом (ТБТМ) в растворе, полимеризация не ингибировала в изученном интервале соотношений исходных мономеров. Изменение концентрации ТБТМ в исходной смеси до 12,5 мол. % приводит к снижению молекулярной массы образующегося сополимера, что указывает на участие ТБТМ в реакциях передачи цепи посредством тиобензтиазольной группы. В результате молекулярная масса образующегося сополимера уменьшалась. Повышение температуры способствовало росту выхода сополимера, а увеличение содержания ТБТМ до 15 мол. % практически не влияло на скорость полимеризации ММА до глубоких превращений.

Изучение кинетики сополимеризации ММА с низкими концентрациями 2-тиобензтиазолметакрилата при различных температурах позволило вычислить суммарную энергию активации процесса, которая составила 66,7 кДж/моль.

Сополимеризация ХП с 2-тиобензтиазолметакрилатом сопровождалась понижением скорости как при начальной, так и при глубоких степенях превращения. Это объясняется, по-видимому, образованием малореакционноспособного радикала из 2-тиобензтиазолметакрилата.

При сополимеризации СТ с 2-тиобензтиазолметакрилатом, а также ММА с БОТММА, БОММА или БТТММА с повышением концентрации мономер-стабилизаторов в исходной смеси скорость сополимеризации и выход продукта значительно возрастали, что связано с более высокой активностью молекул тиобензтиазолметакрилата, БОМА и БТТММА в процессе инициирования цепи за счет гетероциклических групп.

Влияние температуры – один из важнейших кинетических факторов полимеризации. С целью выяснения зависимости скорости сополимеризации от этого фактора, а также от природы растворителя, мы исследовали сополимеризацию 2-тиобензтиазолметакрилата с БОММА, а также БОТММА с СТ и ММА при мольном соотношении компонентов 1:1 в интервале температур 60–90 °С. На основе полученных данных определена суммарная энергия активации процесса сополимеризации.

ИК-спектры сополимера 2-тиобензтиазолметакрилата с ММА и СТ в областях 736 и 765 см⁻¹ содержали характерные полосы поглощения, относящиеся к конденсированной ароматической группе 2-меркаптобензтиазола. В области 1320 см⁻¹ наблюдались полосы, относящиеся к азотсодержащим группам у бензольного кольца, а в области 1465 см⁻¹ фиксировались деформационные колебания СН₃-группы.

Сополимеры ММА и СТ с ТБТМ, БОТММА и БОММА хорошо растворимы в диоксане, ацетоне, диметилформамиде, бензоле и хлорированных углеводородах и нерастворимы в алифатических углеводородах и низших спиртах. Сополимеры ХП с ТБТМ при всех исходных соотношениях компонентов растворимы в бензоле, четыреххлористом углероде, хлорбензоле, диоксане и нерастворимы в диметилформамиде, ацетоне, алифатических углеводородах и низших спиртах.

При длительном хранении в обычных условиях цвет и растворимость сополимеров оставались неизменными. В то же время, гомополимер ХП стал темнее. Можно предположить, что тиобензтиазольные звенья – эффективные светостабилизирующие вещества хлорсодержащих полимеров, и этот эффект может быть использован при фотостабилизации других сополимеров. Более того, сополимеры ХП с ТБТМ можно использовать в качестве полимерных ускорителей при вулканизации хлоропренового каучука, так как они хорошо сочетаются с ним. Кроме того, полимерные ускорители позволяют избежать нежелательных явлений, таких как миграция, улетучивание и экстракция ускорителей растворителями и т. п.

Таким образом, результаты экспериментальных исследований показывают, что метакриловые мономеры с гетероциклическими группами, содержащими азот, кислород и серу, легко вступают в реакцию сополимеризации. При этом скорость реакций зависит от температуры среды, а также от концентрации инициатора и мономера. Мономеры ТБТМ, БТТММА и БОТММА участвуют в процессах передачи цепи, способствуя снижению молекулярной массы образующегося полимера.

Библиография

1. Джалилов А.Т., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К. Синтез и свойства реакционноактивных полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. 282 с.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ДИФЕНОЛОВ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Мусаев Ю.И.*, Мусаева Э.Б.

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

*musaev41@mail.ru

Методом неводного титрования изучены кислотно-основные свойства дифенолов различного химического строения в изопропиловом спирте, диметилсульфоксиде и смеси трет-бутиловый спирт-диметилсульфоксид.

Ключевые слова: дифенолы, неводное титрование, гомо- и гетерокоординационные системы

ACID-BASE PROPERTIES OF DIPHENOLS IN NON-AQUEOUS MEDIA

Musaev Yu.I., Musaeva E.B.

Kabardino-Balkarian State University

The acid-base properties of diphenols of various chemical structures in isopropyl alcohol, dimethyl sulfoxide, and a mixture of tert.butyl alcohol: dimethyl sulfoxide have been studied by non-aqueous titration.

Keywords: diphenols, non-aqueous titration, homo- and heterocoordination systems

Интерес к полимерной химии не ослабевает, особенно в области процессов, протекающих в органических растворителях при различных условиях, где нуклеофильными реагентами выступают соединения, содержащие –ОН и –О[–] группы, в частности, дифенолы, которые используются в реакциях получения поларилатов и простых ароматических полиэфиров [1–3]. Одним из факторов, определяющих оптимальные условия протекания данных реакций, является влияние химического строения нуклеофильного реагента (дифенола) на ход процесса.

Нами методом неводного титрования изучены кислотно-основные свойства дифенолов различного химического строения в изопропиловом спирте, диметилсульфоксиде и смеси третбутиловый спирт-диметилсульфоксид, что позволило:

- уточнить, какие особенности химического строения производных фенола оказывают наибольшее влияние на локализацию электронной плотности на атомах кислорода –ОН и –О[–] групп;
- рассмотреть влияние различных факторов на стабилизацию электронной плотности на атомах кислороде –ОН и –О[–] групп в результате возможного образования гомо- или гетерокоординационных систем (гомо-взаимодействие между –ОН и –О[–] группами, гетеро-взаимодействие –ОН и –О[–] групп с другими по природе функциональными группами в растворе;
- выяснить, дифференцирующая способность какого из трех исследуемых растворителей (изопропиловый спирт (ИС), смесь третбутиловый спирт: диметилсульфоксид (ТБС:ДМСО) или ДМСО) выше в ряду используемых фенолов;
- определить, кто из них обладает лучшей дифференцирующей способностью относительно первой и второй гидроксильных групп дифенолов.

Кислотно-основные свойства дифенолов (таблица 1) изучались методом неводного потенциометрического титрования в среде безводных растворителей: изопропиловый спирт (ИС), смесь третбутило-

вый спирт/диметилсульфоксид (ТБС + ДМСО в объемных соотношениях 5:1) и диметилсульфоксид (ДМСО) на рН-метре марки рН-340.

Таблица 1 – Дифенолы (пара- и орто- производные фенола)

№	Название	Сокращенное обозначение
<i>пара-производные фенола</i>		
1	1,4-ди(4-оксибензоил)бензол	<i>n</i> -ДОФКБ
2	1,3-ди(4-оксибензоил)бензол	<i>m</i> -ДОФКБ
3	2,2'-ди(4-оксибензоил)дифенил	ДОФКДФ
4	Ди(4-оксифенил)сульфон	ДОФСн
5.	4,4'-азодифенол	АФ
6.	Ди(5-хлор-2-оксифенил)метан	<i>n</i> -ДХДОФМ
7.	3,3-ди(4-оксифенил)фталид	ФФ
8.	Ди(4-оксифенил)сульфид	ДОФСд
9.	3,3-ди(4-оксифенил)фталимидин	ДОФФИ
10	9,9-ди(4-оксифенил)антрон-10	ДОФА
11	2-фенил-3,3'-ди(4-оксифенил)фталимидин	ДОФБФИ
12	Ди(4-оксифенил)дифенилметан	ДОФДФМ
13	9,9-ди(4-оксифенил)флуорен	ДОФФр
14	3,4-ди(4-оксифенил)гексан	Синэстрол
15	2,2-ди(4-оксифенил)бутан	ДОФБ
16	3,3-ди(4-оксифенил)пентан	ДОФПн
17	2,2-ди(4-оксифенил)пропан	ДОФП
18	1,1-ди(4-оксифенил)циклогексан	ДОФЦГ
19	3,9-ди(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксан	Спирол А
20	Ди(4-оксифенил)фенилметан	ДОФФМ
21	Ди(4-оксифенил)метилгептилметан	ДОФМГМ
22	Ди(4-оксифенил)метан	ДОФМ
<i>орто-производные фенола</i>		
23	3,3'-динитро-4,4'-диоксидифениловый эфир	
24	2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)пропан	ТБДФП
25	Ди(3-аллил-4-оксифенил)сульфон	ДАДОФСн
26	Ди(3-хлор-4-оксифенил)метан	ДХДОФМ
27	1,1-ди(3-хлор-4-оксифенил)циклогексан	ДХДФЦГ
28	2,2-ди(3-хлор-4-оксифенил)пропан	ДХДОФП
29	Ди(3-хлор-4-оксифенил)метилгептилметан	ДХДОФМГМ
30	3,3-ди(3-метил-4-оксифенил)фталид	<i>o</i> -КФ
31	3,3-ди(5-изопропил-2-метил-4-оксифенил)фталид	ТФ
32	2,2-ди(3-метил-4-оксифенил)пропан	ДОМФП

Титрование в изопропиловом спирте проводилось с использованием бескарбонатного 0,1N раствора КОН в ИС, а для ТБС: ДМСО и ДМСО применялся 0,1N бензольно-метанольными (8:1) раствор тетрабутиламмониевого основания. Использование этих титрантов в большинстве случаев не вызывало образование осадка во время титрования. Так как гидроокись тетрабутиламмония устойчива лишь в течение короткого времени, ее избыток при титровании стандартным раствором обеспечивал стабильные результаты без флуктуации потенциала.

Выбор указанных растворителей обоснован их высокой дифференцирующей способностью, хорошим растворением анализируемых веществ, отсутствием нежелательных побочных реакций и широкой применимостью при аналитических исследованиях. Потенциал стеклянного электрода в данных растворителях достаточно устойчив и обеспечивает воспроизводимые результаты.

Использование изопропилового спирта при кислотно-основном титровании бисфенолов позволило рассчитать для них pK_a , ΔpK и $\Sigma\sigma$ – константы Гаммета, поскольку в литературе известны значения p -констант для фенола и его замещенных аналогов. Выбор смеси ТБС:ДМСО обоснован тем, что она способна выполнять не только аналитические функции при титровании различных смесей дифенолов (обладая более высокой дифференцирующей способностью в ряду дифенолов по сравнению с ИС и ДМСО), но также предоставляет дополнительную информацию о поведении координационных систем, образуемых дифенолами и их дифеноксидными анионами в ДМСО, при наличии растворителя, содержащего протоны.

В опубликованных работах, посвященных изучению кинетики и механизмов неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов и простых ароматических полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов) в различных растворителях, подробно рассмотрено влияние на скорость реакции химического строения исходных нуклеофильных реагентов (дифенолов), содержащих в качестве реакционных центров гидроксильные и феноксидные группы. Было показано, что при переходе от одного нуклеофила к другому, более сильному, увеличение логарифма константы скорости в этих реакциях является постоянным и пропорционально наращиванию соответствующей относительной кислотности (ΔpK) нуклеофила.

Известно, что химическое строение исходных и образующихся соединений, а также природа растворителей оказывают существенное влияние на процесс неводного титрования. Величины pK_a и, соответственно, ΔpK фенолов при любой температуре прямо пропорциональны изменениям свободной энергии в реакциях ионизации. Поэтому влияние природы электролита и заместителей в исходных соединениях на величины pK_a и ΔpK часто рассматриваются с учетом принципа линейности свободных энергий (ЛСЭ).

Существует две основные классификации растворителей: 1) по их донорно-акцепторным свойствам, т.е. по характеру участия в процессах кислотно-основного взаимодействия; 2) по признаку их влияния на относительную силу электролитов, т.е. по их способности изменять соотношение в силе электролитов при переходе от растворителя к растворителю [4].

Основными факторами, определяющими влияние химического строения производных фенола на их кислотность, являются полярные, резонансные и стерические эффекты. Литературные данные по физико-химическим свойствам дифенолов, а также величины $\Sigma\sigma_1$ и $\Sigma\sigma_2$ – констант Гаммета для простых и сложных заместителей, включают каждый из этих факторов и в основном отражают изменение электронной плотности на атоме кислорода $-OH$ и $-O^-$ групп, а, следовательно, влияние химического строения орто- и пара- производных фенола на их реакционную способность [5, 6] (таблица 2).

Определены дифференцирующие свойства исследованных растворителей. По дифференцирующей способности относительно дифенолов, включая и *o*-производные, растворители распределились следующим образом: ТБС:ДМСО > ИС > ДМСО (по первой гидроксильной группе) и ТБС:ДМСО > ДМСО > ИС (по второй гидроксильной группе). Впервые было установлено, что порядок дифференцирующей способности одних и тех же неводных растворителей для первой гидроксильной группы дифенолов может не совпадать с порядком их дифференцирующей способности для второй гидроксильной группы. Это свидетельствует о том, что несмотря на значительное сходство между моно- и дифеноксидными анионами, в реакции с их участием могут принадлежать к различным реакционным сериям. Эту особенность необходимо учитывать при интерпретации, относительной последовательности взаимодействия моно- и дифеноксидных анионов, когда используется смесь дифенолов различного строения в реакциях сополиконденсации при синтезе простых полиэфиров в различных АДПР.

Таблица 2 – Физико-химические свойства дифенолов

№	Сокр. обоз.	ΔpK_1	ΔpK_2	ΔpK_1	ΔpK_2	$\Sigma\sigma_1^*$	$\Sigma\sigma_2^*$	pK_1	pK_2	δ_{OH}	pK_1
		ИС		ТБС:ДМСО				ДМСО		ДМСО	H ₂ O
пара-производные фенола											
1	п- ДОФКБ	3,16	3,56	1,97	2,33	0,69	0,57	11,20	12,50	–	8,39
2	м- ДОФКБ	3,16	3,56	1,95	2,28	0,69	0,57	–	–	–	8,39
3	ДОФКДФ	3,22	3,59	2,00	2,40	0,67	0,56	11,30	13,00	–	8,43
4	ДОФСн	3,25	–	2,20	2,74	0,66	–	11,26	13,24	10,52	8,45
5	АФ	4,27	4,72	3,09	–	0,37	0,23	12,00	14,48	–	9,11
6	п-ДХДОФМ	4,37	4,71	–	–	0,34	0,24	–	–	9,80	9,16
7	ФФ	4,82	5,07	4,42	4,82	0,21	0,13	–	–	9,52	9,46
8	ДОФСд	4,97	5,39	–	–	0,16	0,04	12,83	14,77	9,57	9,56
9	ДОФФИ	5,10	5,37	4,52	5,00	0,13	0,05	–	–	9,42	9,64
10	ДОФА	5,13	5,45	4,52	5,01	0,12	0,02	13,00	14,50	9,47	9,63
11	ДОФБФИ	5,16	5,54	4,47	4,90	0,11	0,00	–	–	–	9,68
12	ДОФДФМ	5,65	5,95	5,00	5,47	–0,03	–0,12	–	–	9,22	9,99
13	ДОФФр	5,74	6,06	5,09	5,39	–0,06	–0,15	–	–	9,14	10,05
14	Синэстрол	5,75	5,93	–	–	–0,06	–0,11	–	–	–	10,05
15	ДОФБ	5,79	6,01	5,42	5,69	–0,07	–0,14	–	–	–	10,08
16	ДОФПн	5,92	6,17	5,46	5,88	–0,11	–0,18	13,60	15,50	9,07	10,17
17	ДОФП	5,92	6,22	5,48	5,89	–0,11	–0,20	13,60	15,70	9,10	10,17
18	ДОФЦГ	5,94	6,14	5,35	5,74	–0,12	–0,18	13,65	15,55	9,05	10,18
19	Спирол А	5,98	6,25	5,55	5,89	–0,13	–0,21	13,80	15,70	9,02	10,20
20	ДОФФМ	5,98	6,24	5,50	5,88	–0,13	–0,20	13,75	15,65	9,02	10,21
21	ДОФМГМ	6,00	6,25	–	–	–0,14	–0,21	–	–	9,02	10,23
22	ДОФМ	6,02	6,27	5,39	5,74	–0,14	–0,21	–	–	9,02	10,23
орто-производные фенола											
23	ДОНФО	–	–	0,08	1,48	–	–	9,50	11,20	–	–
24	ТБДФП	2,08	2,49	1,22	1,49	0,84	0,74	9,76	11,42	10,80	–
25	ДАДОФСн	3,49	3,92	–	–	0,48	0,38	–	–	–	–
26	ДХДОФМ	4,11	4,46	–	–	0,34	0,26	–	–	9,93	–
27	ДХДФЦГ	4,30	4,74	3,88	4,34	0,28	0,19	12,09	13,98	9,87	–
28	ДХДОФП	4,40	4,75	3,90	4,35	0,27	0,19	12,11	13,99	9,78	–
29	ДХДОФМГМ	4,60	4,93	–	–	0,23	0,15	–	–	9,69	–
30	о-КФ	5,16	5,35	4,87	5,17	0,09	0,04	–	–	9,43	–
31	ТФ	5,34	5,49	5,18	5,57	0,05	0,01	–	–	–	–
32	ДОМФП	6,36	6,62	6,33	6,59	–0,20	–0,26	14,00	16,09	8,91	–

* $\Sigma\sigma_1 = \Sigma\sigma$ (HO-C₆H₄-M-); $\Sigma\sigma_2 = \Sigma\sigma$ (O-C₆H₄-M-).

При изучении влияния химического строения дифенолов было установлено, что в том случае, когда между фенильными ядрами дифенола расположена алкильная или подобная ей мостиковая группировка, не содержащая свободной орбитали, неподеленной пары электронов или двойной связи, она практически полностью прерывает сопряжение между фенильными ядрами и существенно ослабляет интенсивность передачи электронного влияния заместителей, содержащихся во втором ядре. На это косвенно указывает приблизительно одинаковая разница между pK_2 (ДМСО) и pK_1 (ДМСО). Для таких дифенолов влияние всего комплекса сложного заместителя определяется в основном эффективной электронной плотностью на атоме углерода в *пара*-положении относительно –ОН и –О– групп. Значение $\Sigma\sigma_1$ для диана, приблизительно равно $\Sigma\sigma$ –СН₃ группы в *n*-метилфеноле.

Заместители, содержащие фталидную, фталимидиновую, антроновую группы, превращают сложный заместитель в электроноакцептор, на что указывают положительные значения $\Sigma\sigma_1$. Весь комплекс сложных заместителей в ди-(4-оксифенил)сульфиде и ди-(4-оксифенил)сульфоне обладает электроно-

акцепторными свойствами ($\Sigma\sigma_1 = 0,16$ и $\Sigma\sigma_2 = 0,66$), чему способствует, по-видимому, сопряжение π -электронов бензольных колец с вакантными d -орбиталями атома серы (π - d сопряжение). При этом электроноакцепторные свойства заместителя и π - d сопряжение возрастают при переходе от $-S-$ к $-SO_2-$.

Высокие электроноакцепторные свойства карбонильной группы в молекуле 1,4-ди(4-оксибензоил)бензола обусловлены наличием гетероядерных π -электронных орбиталей, что приводит к общей поляризации молекулы. В таких соединениях наряду с индукционным эффектом существует полярное сопряжение с фенильным ядром.

Существование единой сопряженной системы в таких дифенолах, как 4,4'-азодифенол, ди-(4-оксифенил)сульфид и 3,3'-динитро-4,4'-диоксифениловый эфир за счет азогруппы, неподеленной электронной пары на атоме серы или кислорода мостиковой группы, по всей видимости, будет способствовать усилению интенсивности передачи электронного влияния заместителей, содержащихся во втором ядре. Особенно наглядно это заметно в ДМСО при переходе от $-OH$ к $-O^-$ группе. Резкое усиление электронодонорных свойств заместителя, вызванное наличием эффективного отрицательного заряда на атоме кислорода за счет специфической сольватации феноксидного аниона в ДМСО, приводит к увеличению эффекта сопряжения с фенильным ядром. С другой стороны, для сопряженных систем повышение электронодонорности заместителя и связанное с последним аномальное понижение кислотности второй гидроксильной группы может быть объяснено возможностью существования равновесия, включающего перенос отрицательного заряда на кислород гидроксильной группы с образованием хиноидной структуры. Наличие единой сопряженной системы в молекулах дифенолов может привести к образованию гомо- и гетерокоординационных систем, влияющих на поликонденсационные процессы [7].

Таким образом, полученный обширный фактический материал по кислотно-основным свойствам дифенолов в неводных средах, особенно в апротонном диполярном растворителе ДМСО, позволяют с высокой степенью полноты описать поведение $-OH$ и $-O^-$ групп при неводном титровании, а также способствовать более глубокому пониманию механизмов реакций неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов и ароматических простых полиэфиров.

Библиография

1. Роговина З.А. Новые поликонденсационные полимеры. М.: Мир, 1969. 295 с.
2. Johnson R.N., Farnham A.G., Clendinning R.A., Hale W.F., Merriam C.N. Poly(aril Ethers) by Nucleophilic Aromatic Substitution. I. Synthesis and properties // J. Polym. Sci. Part A-1. 1967. V. 5. P. 2375–2393.
3. Mc Grail P.T. Polyaromatics // J. Polym. Int. 1996. V. 41, N 2. P. 103–121.
4. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир, 1971. 413 с.
5. Мусаев Ю.И. Зависимость реакционной способности бисфенолов от химического строения при синтезе полиарилатов и полисульфонов неравновесной высокотемпературной поликонденсацией: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. М., 1973. 200 с.
6. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дис. ...док.. хим. наук: 02.00.06. Нальчик, 2004. 350 с.
7. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А. Роль реакций образования гомо- и гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2011. № 3 (41). С. 234–241.

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ДИФЕНОЛОВ НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ НЕРАВНОВЕСНОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ
ПОЛИАРИЛАТОВ И ПРОСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ**

Мусаев Ю.И.*, Мусаева Э.Б.

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

***musaev41@mail.ru**

Потенциометрическим титрованием и ПМР-спектроскопией в неводных средах определены количественные физико-химические параметры, отражающие реакционную способность дифенолов и сопряженных им дифеноксидных анионов. Получена большая серия корреляционных зависимостей между вышеуказанными параметрами и данными кинетических исследований реакций неравновесной высокотемпературной полиэтерификации при синтезе полиарилатов и простых ароматических полиэфиров. Результатом проведенных экспериментальных и теоретических исследований явилось установление механизмов данных реакций.

Ключевые слова: неводное титрование, ПМР-спектроскопия, уравнение Гамета

**INFLUENCE OF THE CHEMICAL STRUCTURE OF DIPHENOLS ON THE COURSE
OF HIGH-TEMPERATURE NONEQUILIBRIUM POLYCONDENSATION REACTIONS
IN THE SYNTHESIS OF POLYARYLATES AND AROMATIC POLYETHERS**

Musaev Yu.I., Musaeva E.B.

Kabardino-Balkarian State University

Potentiometric titration and PMR spectroscopy in non-aqueous media determined quantitative physico-chemical parameters reflecting the reactivity of diphenols and their conjugated diphenoxide anions. A large series of correlation relationships was obtained between the above parameters and data of kinetic studies of reactions of nonequilibrium high-temperature polyesterification in the synthesis of polyarylates and aromatic polyethers. The results of experimental and theoretical studies were the establishment of the mechanisms of these reactions.

Keywords: non-aqueous titration, PMR spectroscopy, Hammett equation

Кислотно-основные свойства дифенолов изучались методом неводного потенциометрического титрования в среде безводных -растворителей: изопропиловый спирт (ИС), смесь третбутиловый спирт/диметилсульфоксид (ТБС + ДМСО в объемных соотношениях 5:1) и диметилсульфоксид (ДМСО) на рН-метре марки рН-340. Особенности методики выполнения эксперимента и расчета ΔpK , pK для различных дифенолов, а также $\Sigma\sigma$ -констант Гаммета представлены в работе [1].

Для нахождения величины δOH^{DMCO} (химического сдвига протонов гидроксильных групп фенола и его производных в ДМСО в отсутствии $-O^-$ анионов) спектры ЯМР- H^1 высокого разрешения снимали на спектрометре Perkin-Elmer на частоте 60 МГц при 25 и 34 °С, концентрация раствора дифенола в ДМСО составила 0,25 моль/л.

Ранее в опубликованных работах по изучению кинетики и механизмов неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиарилатов и полисульфонов в различных растворителях подробно рассмотрено влияние на скорость реакции химического строения исходных нуклеофильных реагентов (дифенолов), содержащих в качестве реакционных центров гидроксильные и феноксидные группы. Было показано, что при переходе от одного нуклеофила к другому, более сильному, прирост логарифма константы скорости в данных реакциях является постоянным и составляет пропорциональную долю наращиванию соответствующей относительной кислотности (ΔpK) нуклеофила [2].

Основными факторами, определяющими влияние химического строения производных фенола на их кислотность, являются полярные, резонансные и стерические эффекты. Литературные данные по физико-химическим свойствам дифенолов, а также величины $\delta\text{ОН}$ ДМСО (химический сдвиг протона –ОН группы в отсутствии феноксидных анионов) [3], $\Sigma\sigma_1$ и $\Sigma\sigma_2$ – констант Гаммета для простых и сложных заместителей, включают каждый из этих факторов и, в основном, отражают изменение электронной плотности на атоме кислорода –ОН и –О[–] групп, а, следовательно, влияние химического строения орто- и пара-производных фенола на их реакционную способность. В то же время величины $\delta\text{ОН}$ ДМСО (химический сдвиг протона –ОН группы в присутствии феноксидных анионов) и данные потенциометрического титрования позволили авторам статьи в какой-то степени выяснить влияние отдельных структурных фрагментов производных фенола на величины $\Sigma\sigma$ – констант Гаммета [3].

Кислотно-основные свойства обеих –ОН групп 32 дифенолов (таблица 1) различного химического строения были изучены методом неводного потенциометрического титрования в среде изопропилового спирта (ИС), смеси трет-бутиловый спирт – диметилсульфоксид (ТБС-ДМСО=5:1) и диметилсульфоксида (ДМСО).

Таблица 1 – Дифенолы (пара- и орто-производные фенола)

№	Название	Сокращенное обозначение
<i>пара</i> -производные фенола		
1	1,4-ди(4-оксибензоил)бензол	<i>n</i> -ДОФКБ
2	1,3-ди(4-оксибензоил)бензол	<i>m</i> -ДОФКБ
3	2,2'-ди(4-оксибензоил)дифенил	ДОФКДФ
4	Ди(4-оксифенил)сульфон	ДОФСн
5	4,4'-азодифенол	АФ
6	Ди(5-хлор-2-оксифенил)метан	<i>n</i> -ДХДОФМ
7	3,3-ди(4-оксифенил)фталид	ФФ
8	Ди(4-оксифенил)сульфид	ДОФСд
9	3,3-ди(4-оксифенил)фталимидин	ДОФФИ
10	9,9-ди(4-оксифенил)антрон-10	ДОФА
11	2-фенил-3,3'-ди(4-оксифенил)фталимидин	ДОФБФИ
12	Ди(4-оксифенил)дифенилметан	ДОФДФМ
13	9,9-ди(4-оксифенил)флуорен	ДОФФр
14	3,4-ди(4-оксифенил)гексан	Синэстрол
15	2,2-ди(4-оксифенил)бутан	ДОФБ
16	3,3-ди(4-оксифенил)пентан	ДОФПн
17	2,2-ди(4-оксифенил)пропан	ДОФП
18	1,1-ди(4-оксифенил)циклогексан	ДОФЦГ
19	3,9-ди(4-оксифенилэтил)спиробиметадиоксан	Спирол А
20	Ди(4-оксифенил)фенилметан	ДОФФМ
21	Ди(4-оксифенил)метилгептилметан	ДОФМГМ
22	Ди(4-оксифенил)метан	ДОФМ
<i>орто</i> -производные фенола		
23	3,3'-динитро-4,4'-диоксидифениловый эфир	ДОНФО
24	2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)пропан	ТБДФП
25	Ди(3-аллил-4-оксифенил)сульфон	ДАДОФСн
26	Ди(3-хлор-4-оксифенил)метан	ДХДОФМ
27	1,1-ди(3-хлор-4-оксифенил)циклогексан	ДХДФЦГ
28	2,2-ди(3-хлор-4-оксифенил)пропан	ДХДОФП
29	Ди(3-хлор-4-оксифенил)метилгептилметан	ДХДОФМГМ
30	3,3-ди(3-метил-4-оксифенил)фталид	<i>o</i> -КФ
31	3,3-ди(5-изопропил-2-метил-4-оксифенил)фталид	ТФ
32	2,2-ди(3-метил-4-оксифенил)пропан	ДОМФП

Были рассчитаны значения относительных (ΔpK_1 , ΔpK_2 в ИС и смеси ТБС:ДМСО) и абсолютных кислотностей (pK_1 , pK_2 в ДМСО). По известному значению константы ρ для фенола и его замещенных аналогов в ИС найдены значения $\Sigma\sigma_1$, $\Sigma\sigma_2$ – констант Гаммета для простых и сложных n и o,n -заместителей (таблица 2).

Таблица 2 – Физико-химические свойства дифенолов

№	Сокращенное обозначение	ΔpK_1	ΔpK_2	ΔpK_1	ΔpK_2	$\Sigma\sigma_1^*$	$\Sigma\sigma_2^*$	pK_1	pK_2	δ_{OH}	pK_1
		ИС		ТБС:ДМСО				ДМСО		ДМСО	H ₂ O
пара-производные фенола											
1	п- ДОФКБ	3,16	3,56	1,97	2,33	0,69	0,57	11,20	12,50	–	8,39
2	м- ДОФКБ	3,16	3,56	1,95	2,28	0,69	0,57	–	–	–	8,39
3	ДОФКДФ	3,22	3,59	2,00	2,40	0,67	0,56	11,30	13,00	–	8,43
4	ДОФСн	3,25	–	2,20	2,74	0,66	–	11,26	13,24	10,52	8,45
5	АФ	4,27	4,72	3,09	–	0,37	0,23	12,00	14,48	–	9,11
6	п-ДХДОФМ	4,37	4,71	–	–	0,34	0,24	–	–	9,80	9,16
7	ФФ	4,82	5,07	4,42	4,82	0,21	0,13	–	–	9,52	9,46
8	ДОФСд	4,97	5,39	–	–	0,16	0,04	12,83	14,77	9,57	9,56
9	ДОФФИ	5,10	5,37	4,52	5,00	0,13	0,05	–	–	9,42	9,64
10	ДОФА	5,13	5,45	4,52	5,01	0,12	0,02	13,00	14,50	9,47	9,63
11	ДОФБФИ	5,16	5,54	4,47	4,90	0,11	0,00	–	–	–	9,68
12	ДОФДФМ	5,65	5,95	5,00	5,47	–0,03	–0,12	–	–	9,22	9,99
13	ДОФФр	5,74	6,06	5,09	5,39	–0,06	–0,15	–	–	9,14	10,05
14	Синэстрол	5,75	5,93	–	–	–0,06	–0,11	–	–	–	10,05
15	ДОФБ	5,79	6,01	5,42	5,69	–0,07	–0,14	–	–	–	10,08
16	ДОФПн	5,92	6,17	5,46	5,88	–0,11	–0,18	13,60	15,50	9,07	10,17
17	ДОФП	5,92	6,22	5,48	5,89	–0,11	–0,20	13,60	15,70	9,10	10,17
18	ДОФЦГ	5,94	6,14	5,35	5,74	–0,12	–0,18	13,65	15,55	9,05	10,18
19	Спирол А	5,98	6,25	5,55	5,89	–0,13	–0,21	13,80	15,70	9,02	10,20
20	ДОФФМ	5,98	6,24	5,50	5,88	–0,13	–0,20	13,75	15,65	9,02	10,21
21	ДОФМГМ	6,00	6,25	–	–	–0,14	–0,21	–	–	9,02	10,23
22	ДОФМ	6,02	6,27	5,39	5,74	–0,14	–0,21	–	–	9,02	10,23
орто-производные фенола											
23	ДОНФО	–	–	0,08	1,48	–	–	9,50	11,20	–	–
24	ТБДФП	2,08	2,49	1,22	1,49	0,84	0,74	9,76	11,42	10,80	–
25	ДАДОФСн	3,49	3,92	–	–	0,48	0,38	–	–	–	–
26	ДХДОФМ	4,11	4,46	–	–	0,34	0,26	–	–	9,93	–
27	ДХДФЦГ	4,30	4,74	3,88	4,34	0,28	0,19	12,09	13,98	9,87	–
28	ДХДОФП	4,40	4,75	3,90	4,35	0,27	0,19	12,11	13,99	9,78	–
29	ДХДОФМГМ	4,60	4,93	–	–	0,23	0,15	–	–	9,69	–
30	о-КФ	5,16	5,35	4,87	5,17	0,09	0,04	–	–	9,43	–
31	ТФ	5,34	5,49	5,18	5,57	0,05	0,01	–	–	–	–
32	ДОМФП	6,36	6,62	6,33	6,59	–0,20	–0,26	14,00	16,09	8,91	–

* $\Sigma\sigma_1 = \Sigma\sigma$ (НО–С₆H₄–М–); $\Sigma\sigma_2 = \Sigma\sigma$ (О–С₆H₄–М–).

Проведен анализ полученных данных по $\delta OH^{ДМСО}$ – химическим сдвигам протона НО-групп дифенолов различного химического строения в отсутствии фенокидных анионов. Для 2,2-ди(4-оксифенил)пропана получены дополнительные значения δOH^{sol} в присутствии феноксидных анионов, которые зависели от природы растворителя, pH среды и температуры. Данные ПМР-спектроскопии (δOH^{sol} – химический сдвиг протона группы –ОН в отсутствии в присутствии феноксидных анионов в соответствующих растворителях при разных температурах) могут служить основой для характеристики реакционной способности дифенола и его

производных, включая феноксидные анионы на всех стадиях процесса – в предравновесной (до начала основной реакции) и динамической (в ходе основной реакции). Результаты неводного потенциометрического титрования и ПМР-спектроскопии указывают на возможность образования гомо- и гетерокоординационных связей в системах дифенол – феноксидные анионы – реакционная среда [4, 5].

На основе полученных экспериментальных данных аппроксимацией полиномов по методу наименьших квадратов были найдены корреляционные зависимости между $\Delta pK_{2(ИС)} - f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\delta OH^{DMCO} - f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\Delta pK_{1(ТБС;DMCO)} - f \Delta pK_{1(ИС)}$; $\Delta pK_{2(ТБС;DMCO)} - f \Delta pK_{2(ИС)}$; $pK_{1(DMCO)} - f \Delta pK_{1(ИС)}$; $(pK_{2DMCO}) - f \Delta pK_{2(ИС)}$; $pK_{1(DMCO)} - f \Delta pK_{1(ТБС;DMCO)}$; $\Delta pK_{1(ТБС;DMCO)} - f \Sigma \sigma_1$; $\Delta pK_{2(ТБС;DMCO)} - f \Sigma \sigma_2$; $\delta OH^{DMCO} - f \Sigma \sigma_1$ (табл. 3).

Таблица 3 – Корреляционные уравнения, рассчитанные по данным потенциометрического титрования в неводных средах и ПМР-спектроскопии

№	Корреляционные уравнения	R [^]	n	n-,o-*
1	$\Delta pK_{2(ИС)} = 0,9454 \Delta pK_{1(ИС)} + 0,5793$	0,997	30	n-,o-
2	$\delta OH^{DMCO} = -0,524 \Delta pK_{1(ИС)} + 12,161$	0,992	12	n-
3	$\delta OH^{DMCO} = -0,4541 \Delta pK_{1(ИС)} + 11,195$	0,998	5	o-
4	$\Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} = 1,2413 \Delta pK_{1(ИС)} - 1,9265$	0,996	16	n-
5	$\Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} = 1,1981 \Delta pK_{1(ИС)} - 1,2872$	0,999	7	o-
6	$pK_{1(DMCO)} = 0,8922 \Delta pK_{1(ИС)} + 8,3601$	0,994	8	n-
7	$pK_{2(DMCO)} = 1,0603 \Delta pK_{2(ИС)} + 9,036$	0,958	7	n-
8	$\Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} = 1,2628 \Delta pK_{2(ИС)} - 1,6113$	0,994	6	o-
9	$\Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} = 1,3142 \Delta pK_{2(ИС)} - 2,3182$	0,991	16	n-
10	$pK_{1(DMCO)} = 0,7009 \Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} + 9,82$	0,997	8	n-
11	$pK_{1(DMCO)} = 0,7535 \Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} + 9,17$	0,986	3	o-
12	$pK_{2(DMCO)} = 0,7875 \Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} + 10,91$	0,974	7	n-
13	$pK_{2(DMCO)} = 0,9364 \Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} + 9,92$	0,999	3	o-
14	$\Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} = -4,9453 \Sigma \sigma_1 + 5,3369$	0,998	7	o-
15	$\Delta pK_{1(ТБС+DMCO)} = -4,2846 \Sigma \sigma_1 + 4,948$	0,996	16	n-
16	$\Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} = -5,2071 \Sigma \sigma_2 + 5,3747$	0,994	6	o-
17	$\Delta pK_{2(ТБС+DMCO)} = -4,5542 \Sigma \sigma_2 + 4,954$	0,996	16	n-
18	$\delta OH^{DMCO} = 1,7007 \Sigma \sigma_1 + 9,2503$ (t = 34 °C)	0,986	13	n-
19	$\delta OH^{DMCO} = 1,4462 \Sigma \sigma_1 + 9,2829$ (t = 25 °C)	0,989	6	n-
20	$\delta OH^{DMCO} = 1,9 \Sigma \sigma_1 + 9,2864$ (t = 34 °C)	0,994	5	o-
21	$\delta OH^{DMCO} = 1,429 \Sigma \sigma_1 + 9,2849$ (t = 25 °C)	1,0	6	o-

* Тип заместителей. R[^] – величина достоверности аппроксимации, n – число точек.

Наличие хорошей корреляционной зависимости между указанными выше величинами позволяет эффективно оценить одну из них по величине другой. Наличие отдельной корреляционной зависимости для дифенолов, имеющих заместители в о-положении, указывает на проявление орто-эффекта.

Найденные значения коэффициентов Бренстеда (α) и Гаммета (ρ) были использованы для интерпретации особенностей механизмов синтеза полиарилатов и простых ароматических полиэфиров через неравновесную высокотемпературную поликонденсацию. Отрицательные значения констант реакции ρ в уравнениях Гаммета ($\lg k = \rho \Sigma \sigma + c$) для исследованных реакционных серий свидетельствуют о нуклеофильном характере этих реакций. Относительно невысокие значения ρ , составляющие 0,53+0,86 при синтезе полиарилатов в дифенилоксиде и нитробензоле показывают, что полярность переходного со-

стояния для механизма S_N2 невысока по сравнению с переходным состоянием S_N2_{Ag} в реакциях синтеза простых ароматических полиэфиров в диметилсульфоксиде, где $\rho = 2,22 - 3,79$ [4].

Следует подчеркнуть, что в ходе исследований с использованием ПМР-спектроскопии была выявлена возможность образования различных гомо- и гетерокоординационных систем за счет специфической сольватации анионов в ДМСО. Данные системы оказывают существенное влияние как на кислотно-основные свойства дифенолов, так и на реакционную способность функциональных групп мономеров, участвующих в синтезе простых ароматических полиэфиров (полиэфирсульфонов, полиэфиркетонов) [5].

Библиография

1. Мусаев Ю.И. Зависимость реакционной способности бисфенолов от химического строения при синтезе полиарилатов и полисульфонов неравновесной высокотемпературной поликонденсацией: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. М., 1973. 200 с.
2. Schulze S.R., Baron A.L. The Kinetics of Solution Polycondensation of Aromatic Polyethers // In: Addition and Condensation Polymerization Processes. Ed. N. Platzer. Washington: Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1969. P. 692–702.
3. Мусаев Ю.И., Васнев В.А., Микитаев А.К., Мусаева Э.Б., Виноградова С.В. Оценка кислотности бисфенолов методом спектроскопии ПМР // Известия АН СССР. Серия химическая. 1976. № 8. С. 2133–2134.
4. Мусаев Ю.И. Особенности синтеза и механизмы реакций получения полиарилатов, простых ароматических полиэфиров и полипирролов в неводных средах: дис. ... докт. хим. наук: 02.00.06. – Нальчик, 2004. 350 с.
5. Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Гашаева Ф.А. Роль реакций образования гомо- и гетерокоординационных связей при синтезе полимеров в диметилсульфоксиде с участием супернуклеофилов // Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН. 2011. № 3 (41). С. 234–241.

ВЛИЯНИЕ БИОПОЛИМЕРОВ НА ИНГИБИРОВАНИЕ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ПЛАСТОВОЙ ВОДЕ

¹Новиков Н.С.*, ²Драчук А.О.

¹Тюменский государственный университет

²Институт криосферы Земли Тюменского научного центра
Сибирского отделения Российской Академии наук

*nikitanns72@gmail.com

В настоящее время в России актуальна проблема образования газовых гидратов на всех стадиях добычи, подготовки и транспорта флюидов. Наиболее распространенным методом предотвращения нежелательного гидратообразования является использование веществ, препятствующих росту газовых гидратов – ингибиторов. В данной работе исследовано влияние экологически чистых биополимеров на скорость образования гидратов природного газа в минерализованной воде. Установлено, что добавление биополимеров снижает степень конверсии воды в гидрат природного газа.

Ключевые слова: газовые гидраты, гидрат природного газа, гидратные пробки, эксплуатация месторождений, транспортировка газа, биополимеры, ингибиторы

INFLUENCE OF BIOPOLYMERS ON THE INHIBITION OF NATURAL GAS HYDRATE FORMATION IN MINERALIZED FORMATION WATER

¹Novikov N.S., ²Drachuk A.O.

¹Tyumen State University

²Earth Cryosphere Institute, Tyumen Scientific Centre,
Siberian Branch, Russian Academy Sciences

Currently, the issue of gas hydrate formation remains a pressing challenge in Russia across all stages of hydrocarbon production, processing, and transportation. The most common method to prevent undesirable hydrate formation involves using inhibitors – substances that suppress gas hydrate growth. This study investigates the impact of eco-friendly biopolymers on the rate of natural gas hydrate formation in saline water. It was found that the addition of biopolymers reduces the extent of water conversion into natural gas hydrates.

Keywords: gas hydrates, natural gas hydrate, hydrate plugs, field development, gas transportation, biopolymers, hydrate inhibitors

Введение

Газовые гидраты представляют собой твердые вещества, образуемые из воды и газа при определенных термодинамических условиях, которые могут изменяться в зависимости от месторождения и состава добываемого флюида. По своей структуре они похожи на кристаллы, в которых молекулы воды образуют каркас, а внутри нее располагаются молекулы газа [1].

Газовые гидраты обладают потенциалом нести в себе полезную функцию, например, использования в качестве альтернативного источника энергии, вследствие высокой энергетической плотности (в

одном объеме такого клатрата содержится 164 объемов природного газа в свободном состоянии) [2]. Однако их образование может стать катализатором масштабных проблем в нефтегазовой отрасли. Так, в процессе добычи флюида, гидраты могут образоваться в призабойной зоне пласта (ПЗП) [3], понижая фильтрационно-емкостные свойства пласта. Кроме того, они способны образовывать гидратные пробки по всей длине ствола скважины [4], а также скапливаться в магистральных трубопроводах, что может привести к уменьшению объема транспортируемого флюида или полному прекращению его потока.

В настоящее время в России эксплуатируются, а также вводятся в эксплуатацию месторождения с низкими пластовыми температурами и высокой степенью минерализации пластовых вод, такие как месторождения Восточной Сибири. Это в свою очередь увеличивает вероятность гидратообразования в ПЗП, а также на всем протяжении насосно-компрессорных труб (НКТ), а также в устьевой зоне скважины, и в транспортных трубопроводах [5].

Из применяемых технологий борьбы с газовыми гидратами наиболее широко используется термодинамический ингибитор метанол – вещество смещающее линию трехфазного равновесия вода-гидрат-газ в сторону более низких температур и высоких давлений, тем самым обеспечивая безгидратный режим работы. Однако у метанола есть ряд недостатков, таких как высокая степень токсичности, высокая пожароопасность, возможность выпадения солей при смешивании с сильноминерализованной пластовой водой, а также эффект ускоренного роста гидратов при недостаточной концентрации используемого водно-метанольного раствора [6]. К тому же, в последние годы растут требования к экологичности применяемых технологий [7, 8].

В одной из наших прошлых работ [9] нами было установлено, что биополимеры могут снижать степень конверсии воды в газовый гидрат. Однако эксперименты проводились в мелко-дисперсных замороженных водных системах с использованием метана (99,9 мол. %). В результате выполненных экспериментов было показано, что альгинат натрия и гуаровая камедь снизили степень конверсии с 0,26 для образца без биополимеров до 0,13 и 0,15 соответственно.

Группа Li Wan и др. [10] также занималась этим вопросом и исследовала пять природных полисахаридов – гуммиарабик, альгинат натрия, гуаровая камедь, карбоксиметилхитозан и крахмал – как потенциальные «зелёные» ингибиторы. Их способность подавлять рост гидратов была изучена с использованием реактора высокого давления из нержавеющей стали, газа метана (99,9 мол. %). Эффективность биополимеров сравнивалась с известным промышленным кинетическим ингибитором поливинилпирролидоном. Исследования проводились при температурах от 278 К. В результате было установлено, что все используемые полимеры, кроме крахмала при концентрации 1 %, проявили свои ингибиторные способности.

На основе изученной литературы было установлено, что большинство исследований ингибирующего эффекта биополимеров проводятся при температурах от 278 К и выше, используя чистый метан (99,9 мол. %) с использованием дистиллированной водой. Однако работы, посвященные исследованию этих веществ в условиях околонулевых температур и с высокоминерализованной водой в системе с природным газом, отсутствуют.

Поэтому в данной работе, впервые было исследовано влияние добавок биополимеров (альгината натрия и гуаровой камеди) на степень конверсии воды в гидрат природного газа при околонулевой температуре и наличии минерализованной воды.

Материалы и методы

Для получения водных растворов биополимеров использовалась модельная минерализованная вода на основе хлорида натрия (производство АО «ЛенРеактив», ГОСТ 4233-77), с итоговым значением минерализации 50 гр/л, альгинат натрия (производство Китай) и гуаровая камедь (производство Индия). По стандартным методикам [9] были приготовлены растворы альгината натрия (далее АН) и гуаровой камеди (далее ГК) с концентрациями 0,15 и 1,15 масс. % для обоих веществ.

Для формирования газовых гидратов использовали природный газ, отобранный из газопровода Уренгой-Сургут-Челябинск (таблица 1).

Таблица 1 – Компонентный состав природного газа, используемого в экспериментах

Компонент	Содержание (мол. %)
Метан (CH ₄)	97,349
Этан (C ₂ H ₆)	0,952
Пропан (C ₃ H ₈)	0,150
Изо-бутан (C ₄ H ₁₀)	0,0236
Бутан (C ₄ H ₁₀)	0,0212
Изо-пентан (C ₅ H ₁₂)	0,0048
Пентан (C ₅ H ₁₂)	0,0028
Гексаны (C ₆ H ₁₄)	0,0024
Азот (N ₂)	1,32
Диоксид углерода (CO ₂)	0,141
Кислород (O ₂)	0,014
Гелий (He)	0,0193
Водород (H ₂)	0,0006

Полученный раствор объемом 7 г заливался в реактор высокого давления объемом 57 см³, оборудованный смотровыми окнами. Реакция проводилась при комнатной температуре, затем производилось вакуумировался реактор, и в него под давлением закачивался природный газ до необходимого уровня для начала процесса гидратообразования (6 атм). Затем реактор помещался на магнитную мешалку в термостатируемой воздушной камере Teledor при температуре 273,15 К. После стабилизации давления включалась магнитная мешалка, что привело к резкому падению давления, указывая на начало процесса гидратообразования. Образование гидратов продолжалось на протяжении 10 часов в изохорных условиях при постоянной температуре 273,15 К. Схема установки представлена на рисунке 1.

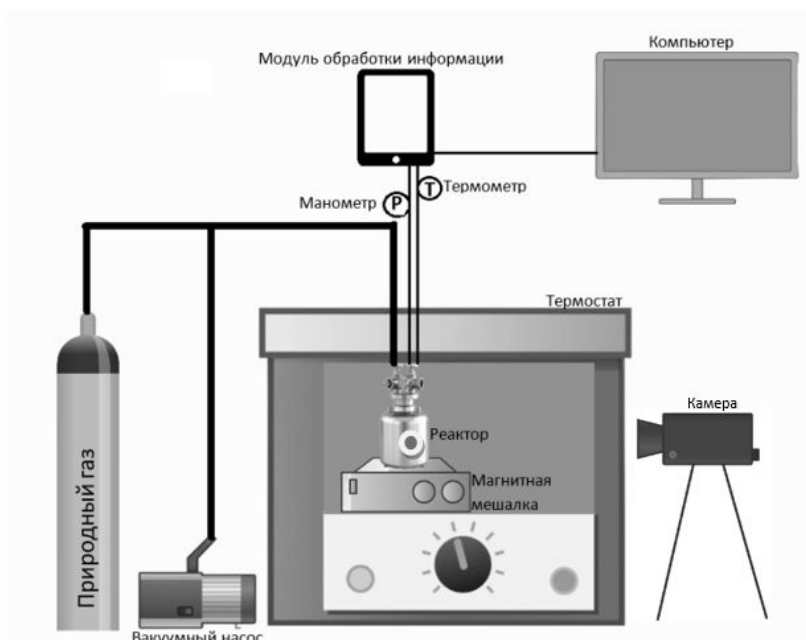


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Степень конверсии воды в гидрат (α) рассчитывалась по величине падения давления в реакторе с помощью уравнения состояния Пенга – Робинсона [11]:

$$\alpha = \frac{m_{\text{ПГ}} \times 6 \times \frac{M_B}{M_F}}{m}, \quad (1)$$

где m – масса воды в образце; M_v и M_g – молярные массы воды и газа соответственно, $m_{гг}$ – масса поглощенного газа.

С целью изучения влияния биополимеров на процесс образования и структуру газовых гидратов природного газа было выполнено визуальное исследование образующихся гидратов. Эксперимент проводился в статических условиях, что позволило изучить индукционный период с последующей фиксации гидратов и их структуру с помощью фотоаппарата с макрообъективом.

Результаты исследования и их обсуждение

В данной работе было изучено влияние добавок биополимеров, таких как альгинат натрия и гуаровая камедь, на процесс образования газовых гидратов природного газа в минерализованной воде при низкой температуре с целью изучения ингибирующего эффекта данных биополимеров. В результате экспериментов были получены данные, приведенные на рисунке 2.

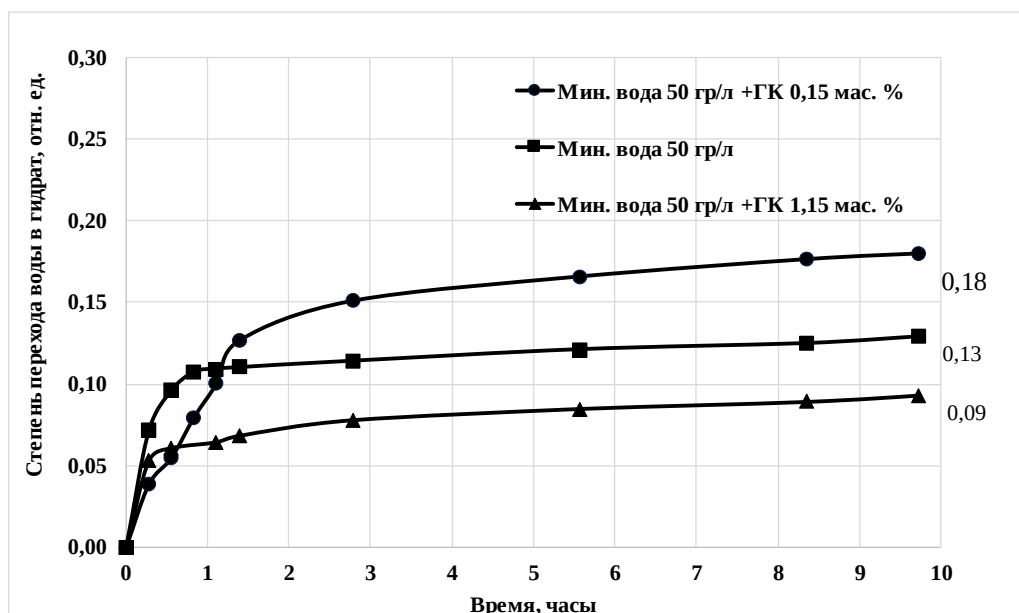


Рисунок 2 – Изменение степени перехода воды в гидрат природного газа в системе с минерализованной водой 50 г/л, с добавками гуаровой камеди 0,15 и 1,15 масс. %, в изохорных условиях при температуре 273,2 К. Начальное давление 6 атм.

Исходя из данных, представленных на графике можно сделать вывод, что добавка гуаровой камеди при концентрации 0,15 масс. % является катализатором гидратообразования. Но в системе с концентрацией биополимера 1,15 масс. % можно увидеть, что степень превращения воды в гидрат снизилась с 0,13 для образца без добавок до значения 0,09, что практически уменьшило количество образующегося гидрата в 1,4 раза. Таким образом, наблюдается неоднозначное влияние добавки на скорость гидратообразования. В литературе имеются данные о двойственном эффекте кинетических ингибиторов [12], который заключается в том, что одно и то же вещество при определенной концентрации играет роль ингибитора, а при другой – катализатора.

По результатам, представленным на рисунке 3 видно, что для образца альгината натрия существует аналогичная связь между скоростью гидратообразования и концентрацией биополимера. Для образца с концентрацией 0,15 масс. % наблюдается повышение скорости образования гидрата, в то время как в образце с концентрацией 1,15 масс. % эффект ингибирования проявляется значительно ярче по сравнению с гуаровой камедью, и степень перехода воды в гидрат снизилась с 0,13 до 0,05, то есть практически в 2,5 раза.

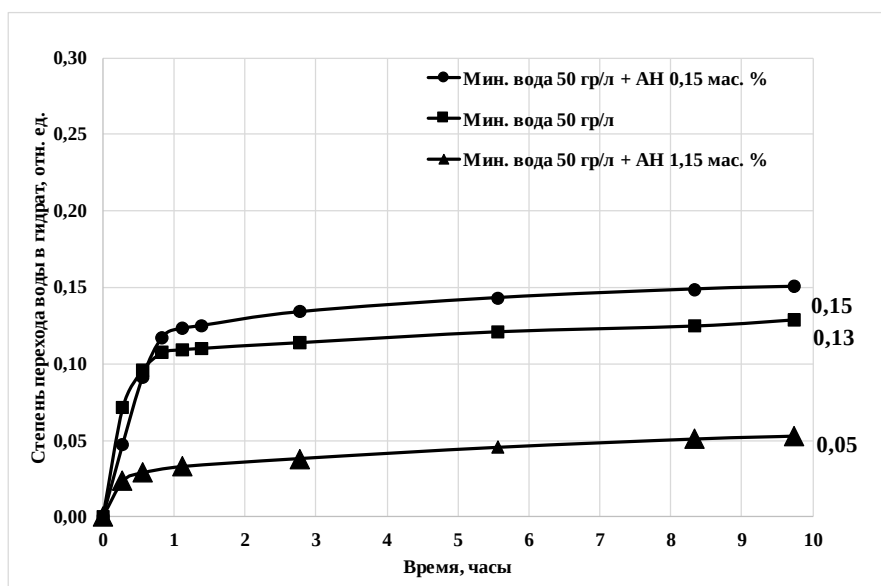


Рисунок 3 – Изменение степени перехода воды в гидрат природного газа в системе с минерализованной водой 50 гр/л, с добавками альгината натрия 0,15 и 1,15 масс. %, в изохорных условиях при температуре 273,2 К. Начальное давление 6 атм.

Для изучения влияния альгината натрия на процесс и структуру образования газовых гидратов природного газа было проведено морфологическое исследование, включающее эксперименты по образованию гидратов в статических условиях с фиксацией индукционного периода и структуры гидратов с помощью фотоаппарата с макрообъективом.

На рисунке 4 приведен начальный момент запуска эксперимента для модельной минерализованной воды с минерализацией 50 гр/л без добавок. Спустя час после начала эксперимента была выполнена фотографическая фиксация. На снимке отчетливо видны образовавшиеся гидратные пленки на межфазной поверхности вода-газ, а также небольшие гидратные образования («островки») на стекле смотрового окна, возникшие в результате конденсации из капель воды.

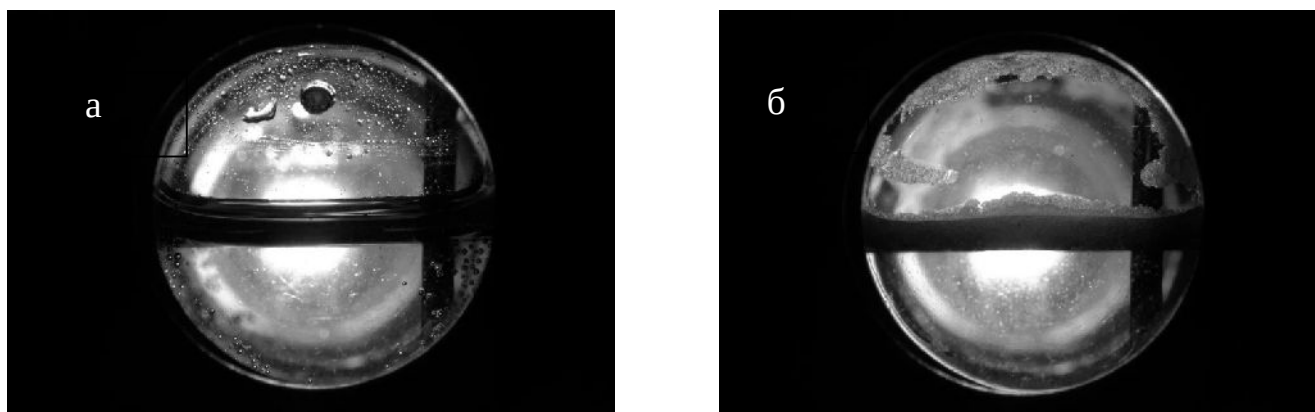


Рисунок 4 – Рост гидрата природного газа в образце минерализованной воды 50 гр/л без добавок биополимеров, а – начальный момент запуска эксперимента, б – фото через час после запуска эксперимента

Затем был проведен эксперимент в тех же условиях с образцом, в который добавлен альгинат натрия с концентрацией 1,15 масс. % (рисунок 5а). Процесс гидратообразования не начался ни через час, ни через сутки, ни даже через полторы сутки после начала эксперимента (рисунок 5б). Это свидетельствует о том, что данная добавка существенно увеличивает индукционный период в статических условиях. Этот факт позволяет рекомендовать данную добавку для использования в зонах скопления пластовой воды, находящейся в статичных условиях.

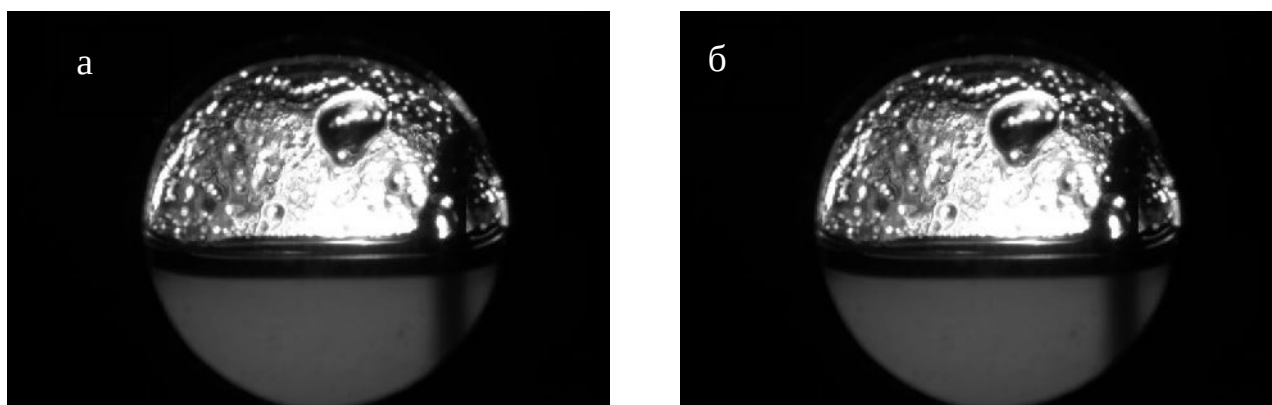


Рисунок 5 – Рост гидрата природного газа в образце минерализованной воды 50 гр/л с добавкой альгината натрия, а – начальный момент запуска эксперимента, б – фото через час после запуска эксперимента

Таким образом, анализ полученных данных позволяет сделать вывод о наличии месторождений с нестандартными условиями эксплуатации, характеризующимися аномально низкими пластовыми температурами и высокой минерализацией пластовых вод, которые могут выноситься вместе с продукцией скважин. Исследования, проведенные на указанных месторождениях, показали образование газовых гидратов практически на всех стадиях добычи, хранения и транспортировки флюидов. В настоящее время для борьбы с ними используется метанол, обладающий высокой токсичностью. В связи с ужесточением экологических норм возникает необходимость поиска и исследования экологически чистых ингибиторов гидратообразования, к которым относятся биополимеры.

Выводы

В данной работе было изучено влияние добавок биополимеров на процесс гидратообразования природного газа в системе с минерализованной водой. Результаты показали, что добавление гуаровой камеди и альгината натрия тормозит процесс гидратообразования. Так за время 600 минут степень конверсии воды в гидрат для образцов с альгинатом натрия (1,15 масс. %) и гуаровой камедью (1,15 масс. %) в растворе минерализованной воде (50 гр/л) составила 0,05 и 0,09 соответственно, что значительно ниже, чем в системе без добавления биополимеров (0,13). Кроме того, визуальное наблюдение за образованием гидратов природного газа показало, что добавка альгината натрия при статичных условияхкратно увеличивает время, необходимое для начала гидратообразования.

Библиография

1. Sloan E.D. Clathrate Hydrates of Natural Gases, third edition // Boca Raton: CRS Press, Taylor & Francis Group. 2008. 761 p.
2. Yao Y., Liu L., Zhou X., Li D., Liang D. Phase Equilibrium of Methane Hydrate in Aqueous Solutions of Clay Stabilizers // Journal of Chemical & Engineering. 2021. V. 66, N 1. P. 598–608.
3. Истомин В.А., Федулов Д.М., Минаков И.И., Квон В.Г., Буракова С.В. Предупреждение гидратообразования в призабойной зоне пласта при высокой минерализации остаточной воды в коллекторе // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2013. № 4 (15). С. 15–21.
4. Квон В.Г., Истомин В.А., Крапивин В.Б., Глазова Т.В., Долгаев С.И., Сергеева Д.В., Герасимов Ю.А., Тройникова А.А., Ивченко М.В. Особенности отложения и накопления гидратов в скважинах Чаяндинского нефтегазоконденсатного месторождения // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2023. № 2 (54). С. 148–155.
5. Нефёдов П.А., Джеджерова А.А., Истомин В.А., Долгаев С.И., Квон В.Г. Особенности кинетики гидратообразования метана в водных растворах электролитов // Научно-технический сборник «Вести газовой науки». 2014. № 2 (18). С. 83–89.

6. Патент РФ № 2747427. Способ ликвидации гидратных и газогидратных пробок в нефтегазовых скважинах / Терещенко А.В., Болотов В.С., Голубихин А.Ю. Оpubл. 05.05.2021.
7. Электронный ресурс: The OSPAR Acquis: Decisions, Recommendations & Agreements. OSPAR commission. <http://www.ospar.org/convention/agreements> (date of the application: 28.04.2022).
8. Kelland M.A. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. Boca Raton: CRC Press, 2014. Second Edition. P. 1–454.
9. Драчук А.О., Кибкало А.А., Кривень Д.В., Молокитина Н.С., Новиков Н.С., Плетнева К.А. Влияние биополимеров на образование гидратов метана в дисперсном льду // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2022. Т. 8, № 3 (31). С. 10–22.
10. Wan L., Zhang N. Inhibition effects of polysaccharides for gas hydrate formation in methane–water system // Journal of Molecular Liquids. 2019. V. 292. P. 9.
11. Peng D.-Y., Robinson D. B. A new two-constant equation of state // Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals. 1976. V. 15, N 1, P. 59–64.
12. Nguyen N.N., Nguyen A.V. Recent insights into the anomalous dual nature (both promotion and Inhibition) of chemical additives on gas hydrate formation // Chemical Engineering Journal. 2023. N 475. P. 475.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К РАЗЛИЧНЫМ МИКРООРГАНИЗМАМ БИОЦИДНЫХ КАТИОННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

¹Хту Мьят К.К., ²Герасин В.А.*

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

*gerasin@ips.ac.ru

Исследовано влияние ряда катионных полиэлектролитов на биообрастание и физико-механические характеристики полимерного материала на основе стирол-акриловой водной дисперсии. Изучена стойкость покрытий к воздействию грамположительных и грамотрицательных бактерий, а также дрожжевых грибов. Установлены эффективные концентрации добавок, при которых предотвращается формирование биопленок на поверхности покрытий.

Ключевые слова: полимер, краска, покрытие, биоцид, полиэлектролит

ASSESSMENT OF THE EFFICACY OF GUANIDINE-CONTAINING BIOCIDAL ADDITIVES TOWARDS DIFFERENT MICROORGANISMS

¹Htoo Myat K.K., ²Gerasin V.A.

¹D.I. Mendeleev Russian Chemical-Technological University

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS

Effect of a number of cationic polyelectrolytes on the biofouling and physical and mechanical properties of polymer material based on styrene-acrylic water dispersion has been studied. The antifouling properties of the material were tested against gram-positive and gram-negative bacteria as well as micromycetes. The effective concentrations of the additives have been determined for inhibiting the formation of biofilm on the polymer surface.

Keywords: polymer, paint, coating, biocide, polyelectrolyte

Среди различных функциональных добавок для полимерных материалов востребованы биоциды и фунгициды, которые необходимы для защиты материалов от биодеструкции и биообрастания [1, 2]. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы представляется использование высокомолекулярных полиэлектролитов [3], которые оказывают комбинированное воздействие на бактериальную клетку и при этом выгодно отличаются от большинства низкомолекулярных биоцидов экологической безопасностью и нетоксичностью для человека.

Известны работы, направленные на применение полигуанидинов в лакокрасочных покрытиях. Так, в патенте [4] представлена антимикробная краска «БИОКРАПАГ», содержащая соли или основания полигексаметиленгуанидина в количестве 3...7 % мас. В патенте [5] описана лакокрасочная композиция для превентивной пролонгированной дезинфекции помещений с большим скоплением и длительным пребыванием людей. Для улучшения совместимости биоцида и пленкообразователя, полигуанидины предлагается использовать в виде гидрофобных солей жирных кислот.

В ИНХС РАН проводятся работы по синтезу различных гуанидинсодержащих соединений, в том числе представляющих интерес в качестве биоцидов [6].

В работе [7] была установлена высокая эффективность применения ряда гуанидинсодержащих поликатионов в качестве тарных и пленочных биоцидов для защиты стирол-акриловой вододисперсионной краски от поражения плесневыми грибами *Aspergillus niger*. В связи с этим представляет интерес оценка эффективности таких добавок по отношению к другим микроорганизмам – бактериям и грибам.

Цель данной работы – исследование физико-механических свойств и биоцидности полимерных материалов на основе стирол-акриловой водной дисперсии, содержащих в качестве биоцидных добавок различные азотсодержащие поликатионы.

Экспериментальная часть

В качестве пленкообразователя в работе использовалась дисперсия «Акрилан 101» (производства ООО «АКРИЛАН», г. Владимир) – водная анионная дисперсия сополимера бутилового эфира акриловой кислоты и стирола, не содержащая пластификаторов. Материал предназначен для изготовления водно-дисперсионных красок для наружного и внутреннего применения, эмалей, грунтовок, шпатлевок, пропиток, волокнисто-цементных покрытий. Паспортные характеристики дисперсии: содержание твердого вещества 50 ± 1 %, средний размер частиц 0,09 мкм, pH 7,5–9,0, плотность 1,04 г/см³, температура стеклования 20 °С.

Покрытия на основе акриловых дисперсий обладают высокой атмосферо- и водостойкостью, устойчивостью к действию УФ-излучения и пожелтению, высоким блеском. Поэтому они широко используются в рецептурах лакокрасочных материалов для наружного применения. Сополимеризация акриловой кислоты и ее производных со стиролом позволяет снизить стоимость дисперсии и регулировать жесткость и твердость материала [8]. Состав и структура сополимера влияют на термодинамическое сродство макромолекул к воде [9], например, амфифильные блоксополимеры образуют полимерные мицеллы, состоящие из «нерастворимого» ядра и лиофилизующей короны [10].

Для исследований были взяты три катионных полиэлектролита:

полидиметилдиаллиламмоний хлорид (ПДАДМАХ), синтезированный в ИНХС РАН по методике работы [6];

сополимер метакрилоилгуанидина и диметилдиаллиламмоний хлорида (МГГХ/ДАДМАХ), синтезированный в ИНХС РАН по методике работы [6];

полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ-ГХ), произведенный компанией ООО «Альтерхим-ПРО» по ТУ 20.20.14-001-24851300-2018 – промышленный продукт, применяемый как компонент антисептических растворов [11].

Для сравнения использовали дисперсию, содержащую стандартный тарный биоцид Preventol D6 на основе изотиазолинонов и (этилендиокси)диметанола.

Водную дисперсию «Акрилан 101» смешивали с растворами полиэлектролитов (1, 3, 5 % полиэлектролита от сухого остатка дисперсии) в емкости на верхнеприводной мешалке в течение 20 минут. Максимальное содержание полиэлектролита составляло 5 %, так как введение в дисперсию полиэлектролитов в количестве 7 % мас. и более приводило к разрушению дисперсии с образованием высоковязкой массы

Вязкость дисперсий определяли в соответствии с ГОСТ 8420-2022 на вискозиметре типа ВЗ-246. Покрытия наносили на металлическую подложку (после шлифования и обезжиривания) распылением с помощью пневматического краскопульта Wester FPG-40 с диаметром сопла 1 мм. Класс покрытия определяли в соответствии с ГОСТ 35094 -2024 (I – высший, VII – низший). Твердость покрытий «по карандашу» определяли в соответствии с ГОСТ Р 54586-2011. Толщину покрытий определяли в соответствии с ГОСТ Р 51694-2000. Адгезию покрытия к металлической подложке определяли методом решетчатых надрезов в соответствии с методикой ГОСТ 15140-78 (наибольшая адгезия – 0 баллов, наименьшая – 5 баллов).

Для определения механических свойств полимера с добавками образцы стирол-акриловой дисперсии (полученные смешением растворов полиэлектролитов с материалом «Акрилан 101») высушивали, измельчали и прессовали навеску полимера 0,7 г с ограничительным кольцом между листами фторопластовой пленки при температуре 100 °С и давлении 0,66 МПа. Приготовленные пленки диаметром 60 мм и толщиной 0,28–0,44 мм закачивали в холодной воде в течение 1 мин. Из пленок вырезали двусторонние лопатки с размерами рабочей части 10×3 мм, которые испытывали на разрывной машине Tіratest 2000 при скорости деформации 20 мм/мин.

Эксперименты по определению биоцидности полимеров с добавками проводили следующим образом. Из полимерных пленок вырубали кружки диаметром 10 мм, которые стерилизовали жестким ультрафиолетовым излучением в течение 1 ч.

Культуры микроорганизмов (грамотрицательные бактерии *Pseudomonas aeruginosa*, грамположительные бактерии *Staphylococcus aureus*, одноклеточные дрожжевые грибы *Candida lipolytica*) выращивались на скошенной агаризованной среде LB в течение 3 дней. Для подготовки жидкой культуры в одну пробирку с агаризованной средой добавляли 5 мл стерильной жидкой среды LB и делали смыв культуры. После этого смыв добавлялся в колбу с 50 мл стерильной среды LB. Колбы инкубировались в течение суток при 30° С на качалке (150 об/мин).

Для оценки биообрастания полимеров в пробирки добавляли по 2,5 мл жидкой среды LB и вносили образцы полимеров (два кружка на пробирку). Для каждого состава исследуемого материала готовили 4 пробирки: по одной для каждого микроорганизма и одну – без засева (холостой опыт для контроля фоновой окраски). После стерилизации в пробирки добавляли по 50 мкл суточной культуры соответствующего микроорганизма и инкубировали в течение суток при 30 °С на качалке (150 об/мин).

Количественную оценку степени биообрастания осуществляли путем окрашивания образцов (с адсорбированными на них клетками) 1%-ным раствором красителя кристаллического фиолетового (КФ). После инкубирования в течение суток образцы освобождали от жидкой культуры, промывали водой и добавляли 1 мл раствора КФ. По истечении 15 мин окрашивания раствор красителя сливали, образцы промывали водопроводной водой и переносили в пробирки с 1,5 мл 96 %-ного этанола для экстракции связанного биопленкой КФ. Экстракцию проводили в течение 40 мин.

Оптическую плотность экстрактов КФ проводили на приборе КФК-2 при длине волны 590 нм в стеклянных кюветах с длиной оптического пути 2,5 мм.

Результаты исследований и их обсуждение

Введение полиэлектролитов может влиять на толщину граничных слоёв частиц латекса, на растворимость акриловых участков макромолекул сополимера, приводить к флокуляции дисперсии или изменению её вязкости. Поэтому были проведены измерения вязкости дисперсии «Акрилан 101» с добавками полиэлектролитов варьруемой концентрации (таблица 1).

Таблица 1 – Вязкость дисперсии «Акрилан 101» с различными добавками

Полиэлектролит	Содержание полиэлектролита, % (от сухого остатка дисперсии)			
	0	1	3	5
	Вязкость по ВЗ-246, с			
ПДАДМАХ	20	21	21	21
МГГХ/ДАДМАХ	20	21	21	22
ПГМГ-ГХ	20	22	23	27

Из представленных в *таблице 1* результатов видно, что с увеличением концентрации всех исследованных полиэлектролитов до 3 % вязкость дисперсии увеличивается незначительно. При концентрации 5 % заметное влияние на вязкость дисперсии оказывает только ПГМГ-ГХ.

Введение полиэлектролитов может приводить к флокуляции суспензий, поэтому были проведены опыты по оценке седиментационной устойчивости стирол-акриловой дисперсии с исследуемыми добавками. Для этого были приготовлены дисперсии с концентрацией сухого вещества 20 % с добавками полиэлектролитов в количестве 1, 3, 5 % мас. от сухого остатка. При наблюдениях в течение 7 суток не происходило выделения водного слоя, т.е. исследованные дисперсии можно считать седиментационно устойчивыми. При этом необходимо иметь в виду, что в данном случае исследовалось влияние полиэлектролитов на дисперсию без пигментов и наполнителей, которые также могут быть подвержены флокуляции под действием поликатионов; с другой стороны, этот эффект может быть нивелирован применением добавок-стабилизаторов, добавляемых к материалу при получении водно-дисперсионной краски (часто на этапе приготовления пигментной пасты).

Результаты исследований характеристик непигментированных лакокрасочных покрытий, полученных на основе дисперсии «Акрилан 101» с тремя различными полиэлектролитами, представлены в *таблице 2*.

Таблица 2 – Характеристики покрытий на основе дисперсии «Акрилан 101»

Характеристика	Содержание полиэлектролита, % от сухого остатка			
	0	1	3	5
ПДАДМАХ				
Толщина, мкм	17–19	19–22	20–24	20–26
Твердость	НВ	НН	НН	НН
Адгезия, балл	1	1	0	1
Класс покрытия	II	II	I	III
МГГХ/ДАДМАХ				
Толщина, мкм	20–21	20–23	21–25	20–27
Твердость	НВ	НН	НН	2Н
Адгезия, балл	1	1	0	1
Класс покрытия	II	II	I	IV
ПГМГ-ГХ				
Толщина, мкм	17–19	17–21	16–21	18–25
Твердость	НВ	НН	НН	2Н
Адгезия, балл	1	1	0	2
Класс покрытия	II	III	II	IV

С увеличением концентрации всех трех полиэлектролитов увеличивается толщина лакокрасочного покрытия (наносимого пневмораспылением). Наилучшие адгезия и класс покрытия наблюдаются для образцов, содержащих 3 % мас. ПДАДМАХ и МГГХ/ДАДМАХ. При увеличении концентрации полиэлектролитов в дисперсии до 5 % мас. наблюдается ухудшение класса покрытия, что может быть связано с коалесценцией дисперсии.

Результаты определения физико-механических свойств свободных плёнок стирол-акрилового сополимера с добавками представлены в *таблице 3*.

Таблица 3 – Физико-механические свойства свободных плёнок сополимера с поликатионными добавками

Содержание полиэлектролита, %	Модуль упругости, МПа	Прочность, МПа	Разрывная деформация, %
«Акрилан 101» без добавок			
0	114±2	14±0,4	470±40
«Акрилан 101» + ПДАДМАХ			
1	72±1	10±0,3	445±25
3	72±3	10±0,9	439±20
5	75±4	10±0,4	441±25
«Акрилан 101» + МГГХ/ДАДМАХ			
1	58±7	12±0,5	460±35
3	84±12	12±0,5	407±20
5	126±5	12±2,0	386±13
«Акрилан 101» + ПГМГ-ГХ			
1	143±25	15±1,7	392±20
3	117±1	13±1,2	374±25
5	127±17	14±0,9	385±30

Как следует из данных таблицы 3, при введении в дисперсию всех исследованных полиэлектролитов наблюдается снижение разрывной деформации материала, наиболее значительное для образцов с полиэлектролитом ПГМГ-ГХ; с другой стороны, образцы с ПГМГ-ГХ наиболее близки к исходному материалу по значениям модуля упругости и предела прочности (при введении в дисперсию МГГХ/ДАДМАХ и ПДАДМАХ значения модуля упругости уменьшаются).

Для проведения испытаний полимерных пленок на биоцидность выбраны рациональные концентрации исследуемых полиэлектролитов (на основе данных таблиц 1–3), также для сравнения испытан материал со стандартным биоцидом Preventol D6. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Степень обрастания материалов, содержащих биоцидные добавки, биопленками различных микроорганизмов

Концентрация полиэлектролита	<i>P. aeruginosa</i>	<i>C. lyopolitica</i>	<i>S. aureus</i>
	Степень обрастания, усл. ед.		
«Акрилан 101» без добавок			
–	88	82	90
«Акрилан 101» + Preventol D6			
Стандартная дозировка	11	62	13
«Акрилан 101» + ПДАДМАХ			
1 %	10	0	6
«Акрилан 101» + МГГХ/ДАДМАХ			
3 %	0	41	26
«Акрилан 101» + ПГМГ-ГХ			
1 %	39	29	20
3 %	75	0	75
5 %	52	0	65

Из данных таблицы 4 очевидно, что стандартный биоцид Preventol D6 эффективно подавляет развитие *P. aeruginosa* и *S. aureus* на поверхности полимера, но недостаточно эффективен при ингибировании роста *C. lyophilica*. Обратная закономерность наблюдается для ПГМГ-ГХ: на поверхности образцов с ПГМГ-ГХ наиболее эффективно подавляется развитие именно дрожжевых грибов *C. Lyophilica* (по сравнению с другими микроорганизмами). Наибольшая биоцидность установлена для композиции с ПДАДМАХ: уже при достаточно низкой концентрации (1 % мас.) на поверхности данного материала подавляется рост всех трех исследованных микроорганизмов.

При проведении испытаний покрытий с аналогичными добавками на стойкость к обрастанию плесневыми грибами *Aspergillus niger* [8] наибольшая биоцидность была установлена для сополимера МГГХ/ДАДМАХ. Вероятно, наблюдаемые расхождения связаны с различиями в строении клеточной стенки микроорганизмов, т.е. при выборе биоцидных добавок для различных областей применения необходимо учитывать типичный состав микробиоты в предполагаемых условиях эксплуатации изделий.

Выводы

Получены и исследованы композиционные материалы на основе водной стирол-акриловой дисперсии «Акрилан 101», содержащие полиэлектролиты ПГМГ-ГХ, МГГХ/ДАДМАХ, ПДАДМАХ.

Исследованные полиэлектролиты в концентрациях до 5 % (по отношению к сухому остатку дисперсии) мало влияют на вязкость и седиментационную устойчивость дисперсии «Акрилан 101». Наилучшие адгезия и класс покрытия обеспечиваются при концентрации полиэлектролитов в дисперсии 1...3 % мас. При сравнении механических свойств пленок стирол-акрилового сополимера, содержащих различные полиэлектролиты, установлено: свойства образцов, содержащих ПГМГ-ГХ, наиболее близки к свойствам исходного материала.

Исследованные полиэлектролиты существенно различаются по биоцидной эффективности в отношении микроорганизмов различных таксономических категорий. Так, покрытия с ПГМГ-ГХ более устойчивы к обрастанию биопленками дрожжевых грибов *C. lyophilica*, покрытия с МГГХ/ДАДМАХ устойчивы к обрастанию биопленками грамотрицательных бактерий *P. aeruginosa*. Наибольшей биоцидностью характеризуется материал с добавкой ПДАДМАХ: уже при концентрации добавки 1 % мас. обеспечивается эффективное подавление роста всех трех исследованных микроорганизмов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Библиография

1. Paz-Villarraga C.A., Castro Í.B., Fillmann G. Biocides in antifouling paint formulations currently registered for use // Environmental Science and Pollution Research. 2022. V. 29. P. 30090–30101.
2. Holtz R.D., Lima B.A., Souza Filho A.G., Brocchi M., Alves O.L. Nanostructured silver vanadate as a promising antibacterial additive to water-based paints // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2012. V. 8, N 6. P. 935–940.
3. Zhurina M.V., Bogdanov K.I., Mendelev D.I., Tikhomirov V.A., Pleshko E.M., Gannesen A.V., Kurenkov V.V., Gerasin V.A., Plakunov V.K. Phylogenetic constitution and survival of microbial biofilms formed on the surface of polyethylene composites protected with Polyguanidine biocides // Coatings. 2023. V. 13, N 6. P. 1–21.
4. Патент РФ № 2131897 С1. Биоцидная краска "БИОКРАПАГ" / К.М. Ефимов. Оpubл. 20.06.1999.
5. Патент РФ № 2309172 С1. Биоцидная лакокрасочная композиция / И.И. Воинцева, К.М. Ефимов, С.В. Мартыненко, О.Н. Скороходова. Оpubл. 27.10.2007.

6. Sivov N.A., Kleshcheva N.A., Valuev I.L., Valuev L.I. Biocidal Copolymers of Methacryloylguanidine Hydrochloride with Methacrylamide and Diallyldimethylammonium Chloride // Polymer Science. Series B. 2021. V. 63. P. 531–535.
7. Хту Мьят К.К., Герасин В.А. Сравнительная оценка эффективности гуанидинсодержащих бицидных добавок для водно-дисперсионных красок // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. Т. 14, № 3. 2024. С. 97–103.
8. Poth U., Schwalm R., Schwartz M. Acrylic resins. Hanover: Vincentz Network, 2011. 384 p.
9. Минеева К.О., Осипова Н.И., Зайцев С.Д., Плуталова А.В., Меденцева Е.И., Серхачева Н.С., Лысенко Е.А., Черникова Е.В. Синтез амфифильных сополимеров акриловой кислоты и стирола заданной микроструктуры и их свойства // Высокомолекулярные соединения Б. 2020. Т. 62, № 6. С. 436–446.
10. Reiss G. Micellization of block copolymers // Progress in polymer science. 2003. V. 28, N 7. P. 1107–1170.
11. Воинцева И.И., Гембицкий П.А. Полигуанидины-дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы. М.: ЛКМ-пресс. 2009. 303 с.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

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

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

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

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

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: yka@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

Отдел № 1 УФК по Кабардино-Балкарской Республике (0401 КБГУ л/с 20046X17540)

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 000000000000000000130

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

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

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

ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

PROCEEDINGS OF THE KABARDINO-BALKARIAN STATE UNIVERSITY

ТОМ XV, № 2, 2025

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

В печать 24.06.2025. Формат 60×84 ¹/₈.
10,28 усл.п.л. 10,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 30.06.2025.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 1025

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