

Научная статья

УДК 541.124:542.952.6:547.313

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-17-27>



Полимеризация метилметакрилата в присутствии трибутилбора и аэросила

Ю.Л. Кузнецова*✉, Э.Р. Жиганшина**, К.С. Гущина*, С.А. Чесноков**,
О.В. Кузнецова**

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
г. Нижний Новгород, Российская Федерация

**Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
г. Нижний Новгород, Российская Федерация

Аннотация. Исследована полимеризация метилметакрилата в присутствии 0,3–1,2 масс. % аэросила и следующих инициаторов: динитрила азо-бис-изомасляной кислоты, динитрила азо-бис-изомасляной кислоты совместно с трибутилбором, динитрила азо-бис-изомасляной кислоты совместно с трибутилбором и 2,5-ди-трет-бутилбензохиноном-1,4, трибутилбора совместно с ди-трет-бутилперокситрифенилсульфидом. Введение аэросила способствует изменению кинетики полимеризации метилметакрилата и характера ИК-спектра, свидетельствующее об увеличении доли синдиотактического полимера. Это связано с ориентацией мономера и полимера на поверхности наполнителя вследствие адсорбции за счет карбонильного атома кислорода и d-орбиталей кремния. Каждая иницирующая система оказывает особое влияние на ход кинетических кривых. Полимеризация метилметакрилата в присутствии трибутилбора – это координационно-радикальная полимеризация, протекающая в координационной сфере атома бора. Дополнительная координация нарушает координацию мономера и замедляет полимеризацию. Полимеризация метилметакрилата в присутствии системы трибутилбор–п-хинон сочетает в себе координационно-радикальную полимеризацию и псевдоживую радикальную полимеризацию. Для иницирующей системы трибутилбор–ди-трет-бутилперокситрифенилсульфид наряду с физической адсорбцией реализуется и химическая адсорбция, способствующая образованию композита, в котором полимерная матрица (полиметилметакрилат) связана с наполнителем (аэросилом) ковалентными связями. Увеличение количества аэросила до 10 масс. % приводит к соответствующему изменению ИК-спектров композитов. Для изучения механических свойств были получены лабораторные образцы композитов и пленок. Деформационные свойства полиметилметакрилата ухудшаются при его наполнении аэросилом, что характерно для композиционных материалов. Микротвердость меняется в зависимости от используемого инициатора и вида прививки (физической или химической) и коррелирует с кинетическими данными.

Ключевые слова: аэросил, трибутилбор, метилметакрилат, полимеризационное наполнение, полимерный композиционный материал

Благодарности. Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Аналитический центр ИМХ РАН» (г. Нижний Новгород) при поддержке гранта «Обеспечение развития материально-технической инфраструктуры центров коллективного пользования научным оборудованием» (уникальный идентификатор RF – 2296.61321X0017, номер соглашения 075-15-2021-670).

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (базовая часть госзадания, проект № FSWR-2023-0025).

Для цитирования: Кузнецова Ю.Л., Жиганшина Э.Р., Гущина К.С., Чесноков С.А., Кузнецова О.В. Полимеризация метилметакрилата в присутствии трибутилбора и аэросила // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. N 1. С. 17–27. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-17-27>.

CHEMICAL SCIENCES

Original article

Polymerization of methyl methacrylate in the presence of tributylborane and aerosil

Yulia L. Kuznetsova*✉, Elnara R. Zhiganshina**, Ksenya S. Gushchina*,
Sergey A. Chesnokov**, Olga V. Kuznetsova**

*National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
Nizhny Novgorod, Russian Federation

**G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry RAS, Nizhny Novgorod, Russian Federation

© Кузнецова Ю.Л., Жиганшина Э.Р., Гущина К.С., Чесноков С.А., Кузнецова О.В., 2023

Abstract. In this work, we study the polymerization of methyl methacrylate in the presence of 0.3–1.2 wt% aerosil and the following initiators: dinitrile azo-bis-isobutyric acid together with tributylborane; dinitrile azo-bis-isobutyric acid together with tributylborane and 2,5-di-tert-butyl benzoquinone-1,4; tributylborane together with di-tert-butyl peroxy-triphenylstibine. Aerosil introduction alters the polymerization kinetics of methyl methacrylate and the respective IR spectra, indicating an increase in the proportion of syndiotactic polymer. This process is related to the orientation of the monomer and polymer on the filler surface due to adsorption by means of the carbonyl oxygen atom and silicon d-orbitals. Each initiating system has a particular effect on the kinetic curves. The polymerization of methyl methacrylate in the presence of tributylborane proceeds through coordination-radical polymerization in the coordination sphere of the boron atom. Additional coordination disrupts monomer coordination and slows down polymerization. The polymerization of methyl methacrylate in the presence of the tributylborane-p-quinone system combines the routes of coordination-radical polymerization and pseudo-living radical polymerization. The initiating system of tributylborane-di-tert-butyl peroxy-triphenylstibine is characterized by implementation of both physical and chemical adsorption mechanisms. The latter promotes the formation of a composite through covalent bonds between the polymer matrix (polymethyl methacrylate) and the filler (aerosil). An increase in the amount of aerosil up to 10 wt% leads to a corresponding change in the IR spectra of the composites. Laboratory samples were prepared to study the mechanical properties of composites and films. When filled with aerosil, polymethyl methacrylate demonstrate worse deformation properties, which is typical of composite materials. The microhardness of the material varies depending on the initiator used and the grafting type (physical or chemical), correlating with the kinetic data.

Keywords: aerosil, tributylborane, methyl methacrylate, polymerization filler, polymer composite material

Acknowledgements. The study was carried out using the equipment of the Center for Collective Use “Analytical Center of IOMC RAS” (Nizhny Novgorod) with the financial support of the grant “Ensuring the development of the material and technical infrastructure of the centers for collective use of scientific equipment” (Unique identifier RF – 2296.61321X0017, Agreement no. 075-15-2021-670).

Funding. The work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project no. FSWR-2023-0025).

For citation: Kuznetsova Yu.L., Zhiganshina E.R., Gushchina K.S., Chesnokov S.A., Kuznetsova O.V. Polymerization of methyl methacrylate in the presence of tributylborane and aerosil. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2023;13(1):17-27. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-1-17-27>.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется созданию полимерных композиционных материалов (ПКМ) и разработке новых способов наполнения полимеров. ПКМ – это конструкция, в которой наполнитель встроен в матрицу [1–5], которая связывает и распределяет частицы наполнителя, обеспечивает химическую стойкость конструкции и придает форму конечному изделию [5]. В целом ПКМ представляет собой тонкую дисперсию 2-х или более несмешивающихся фаз, кажущихся гомогенными в макроскопическом масштабе и гетерогенными в микроскопическом [6–8]. Наполнение полимеров доступными неорганическими наполнителями решает 2 задачи параллельно: с одной стороны, способствует экономии более дорогого полимера, а с другой, позволяет улучшать эксплуатационные свойства материалов и часто придавать им новые качества [9]. Одним из популярных наполнителей является диоксид кремния, что обусловлено большим многообразием его модификаций и широкой областью применения [4, 10, 11]. ПКМ на основе кремнеземов природного и синтетического происхождения находят свое применение в строительстве, сельском хозяйстве, пищевой промышленности и биомедицине [10]. Главным преимуществом диоксида кремния является его адсорбирующая способность как по отношению к воде в случае гидрофильных модификаций, так и к органическим веществам в случае гидрофобных модификаций [11]. Склонность наполнителя к физической адсорбции усиливает действие матрицы по распределению

и скреплению наполнителя, что значительно улучшает качество получаемого ПКМ.

Перспективным методом создания ПКМ является метод полимеризационного наполнения, позволяющий получать ПКМ в одну стадию [9]. Данный метод дает возможность получать ПКМ, в которых наполнитель связан с полимерной матрицей как за счет физической адсорбции, так и за счет химической прививки. Ряд публикаций свидетельствует об иницировании системой триалкилбор–кислород привитой полимеризации виниловых мономеров на природные [12–14] и синтетические [15] полимеры, а также минеральные наполнители [16]. Способность системы триалкилбор–кислород иницировать привитую полимеризацию на поверхности органических и минеральных наполнителей положена в основу создания акрилатных клеевых композиций [17]. Низкотемпературная иницирующая система трибутилбор (ТББ) – ди-трет-бутилперокситрифенилсурьма (ДТБФС) позволяет осуществлять химическую прививку поливинилхлорида на аэросил [18]. В настоящее время известны и другие иницирующие системы, содержащие алкилы бора, такие как динитрил азо-бис-изомасляной кислоты (ДАК) – ТББ [19] и ДАК–ТББ–*p*-хинон [20], которые не были исследованы в полимеризационном наполнении виниловых мономеров.

Цель работы – исследование полимеризационного наполнения полиметилметакрилата (ПММА) аэросилом в присутствии иницирующих систем, включающих ТББ: ДАК–ТББ, ДАК–ТББ–2,5-ди-трет-бутилбензохинон-1,4 (2,5-ДТББХ), ТББ–ДТБФС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические растворители очищали по известным методикам [21]. Метилметакрилат (ММА) отмывали от ингибитора 10%-м водным раствором гидроксида натрия, а затем водой до нейтральной реакции. Сушили над сернокислым натрием. Перегоняли, собирая фракцию с температурой кипения 100 °С. ДАК (ООО АО «Реахим», Россия) очищали перекристаллизацией из метил-трет-бутилового эфира. ТББ, $T_{\text{кип.}} 91\text{ °С}/12\text{ мм рт. ст.}$, синтезировали взаимодействием эфирата 3-фтористого бора с соответствующим реактивом Гриньяра [22] и перегоняли при пониженном давлении (90 °С/8 мм рт. ст.). Чистоту веществ контролировали методом ЯМР-спектроскопии. ДТБФС получали из трифенилсурьмы и трет-бутилгидропероксида при мольном соотношении 1:5 в петролейном эфире при температуре 0–5 °С, выход продукта количественный [23]. 2,5-ДТББХ получен окислением соответствующего гидрохинона. Наполнитель – аэросил А-200 (ТУ-6-18-188-74).

Для проведения полимеризации в ампулу помещали расчетные количества наполнителя, мономера, инициатора и хинона. Смесь дегазировали многократным замораживанием и размораживанием в вакууме. В другую ампулу добавляли необходимое количество гексанового раствора ТББ, гексан отгоняли при пониженном давлении. Содержимое ампул смешивали, замораживали, оттаивали от установки и помещали в термостат с заданной температурой (30 и 60 °С для ДТБФС и ДАК соответственно). Через заданные интервалы времени ампулы вынимали из термостата и охлаждали. Полученные полимеры выделяли путем быстрого высаживания петролейным эфиром, сушили при комнатной температуре. Конверсию определяли гравиметрически. Для изучения пост-полимеризации готовили раствор макроинициатора 5 масс. % в мономере, раствор заливали в ампулу, дегазировали, оттаивали и помещали в термостат при температуре 80 °С.

Для регистрации ИК-спектров поглощения был использован ИК-спектрофотометр IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония). Для снятия ИК-спектра приготавливали пленки на отражающей пластине (KBr, ZnSe).

Для получения лабораторных образцов композитов в каждом случае исходную композицию дегазировали в ампуле и прогревали в водном термостате при температуре 30/60 °С в течение 1–1,5 ч. Затем ампулу вскрывали и вязкий полимеризат на воздухе помещали в полость формы, образованной двумя силикатными стеклами с демпфирующей прокладкой между ними (трубка ПВХ диаметром 2 мм). Форму с композицией помещали в термощкаф и прогревали при температуре 60 °С в течение 10 ч, после чего форму остужали до комнатной температуры, разбирали и извлекали образец полимерного стекла. Микротвердость полимерных композитов измеряли с помощью твердомера ПМТ–3 (АО «ЛОМО», Россия). Принцип действия прибора основан на вдавлении алмазной пирамиды в исследуемый материал под определенной нагрузкой и измерении линейной величины диагонали полученного отпечатка. Для этого готовили образцы стекол толщиной 2 мм. Число твердости определяли по формуле:

$$H = \frac{1854 \times P}{C^2},$$

где H – число твердости, кг-мм⁻²; P – нагрузка, г; C – диагональ отпечатка, мк.

Изучение деформационных свойств полученных образцов было основано на результатах испытаний при растяжении. Испытания проводили на испытательной машине Zwick/Roell Z005 (Zwick, Германия). Для этого были изготовлены пленки образцов без наполнителя и с содержанием аэросила 10 масс. % одинаковой толщины. Данный метод заключается в растяжении образца полимера с постоянной скоростью и регистрацией деформации и напряжения (силы).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Диоксид кремния широко применяется в создании ПКМ. Интерес к этому наполнителю обусловлен наличием нескольких его аллотропных модификаций, различающихся размером частиц, плотностью, количеством гидроксильных групп на поверхности. Такое разнообразие кремнеземов позволяет использовать их для создания широкого круга ПКМ. В настоящей работе в качестве наполнителя в полимеризационном наполнении ПММА использовали непористый кремнезем – аэросил с размером частиц 7–40 нм. Основные достоинства его как наполнителя следующие: предотвращение расслаивания наполненных композиций, резко выраженный усиливающий эффект в резинах, предотвращение слипания полимерных пленок, хорошая диспергируемость в большинстве полимеров [24].

Была изучена кинетика полимеризации ММА в присутствии следующих инициаторов:

- I – 0,1 мол. % ДАК (рис. 1);
- II – 0,1 мол. % ДАК; 0,8 мол. % ТББ (рис. 2);
- III – 0,1 мол. % ДАК; 0,8 мол. % ТББ; 0,25 мол. % 2,5-ДТББХ (рис. 3);
- IV – 0,8 мол. % ТББ; 0,1 мол. % ДТБФС (рис. 4).

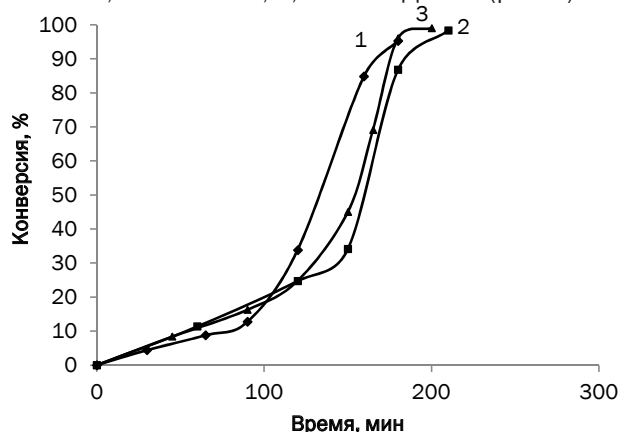


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата при температуре 60 °С, инициируемой динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (0,1 мол. %): 1 – без наполнителя; 2 – 0,5 мол. % (0,3 масс. %); 3 – 1,0 мол. % (0,6 масс. %) аэросила

Fig. 1. Kinetic curves of polymerization of MMA at 60 °C initiated by AIBN (0.1 mol%): 1 – without filler; 2 – 0.5 mol% (0.3 wt%); 3 – 1.0 mol% (0.6 wt%) of aerosil

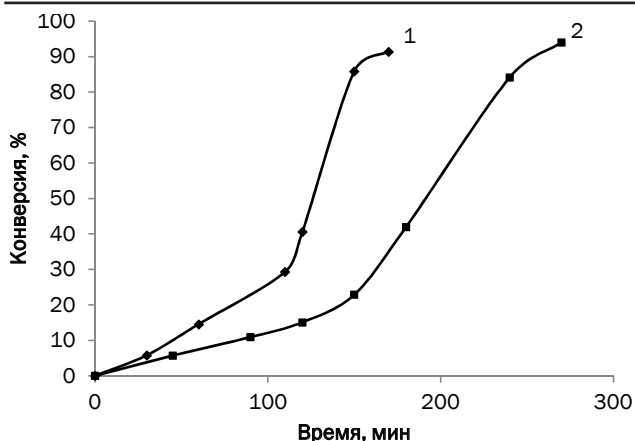


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата при температуре 60 °С, инициируемой динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты (0,1 мол. %), в присутствии трибутилбора (0,8 мол. %): 1 – без наполнителя; 2 – 0,5 мол. % (0,3 масс. %) аэросила

Fig. 2. Kinetic curves of polymerization of MMA at 60 °C initiated by AIBN (0.1 mol%) in the presence of TBB (0.8 mol%): 1 – without filler; 2 – 0.5 mol% 0.3 wt% of aerosil

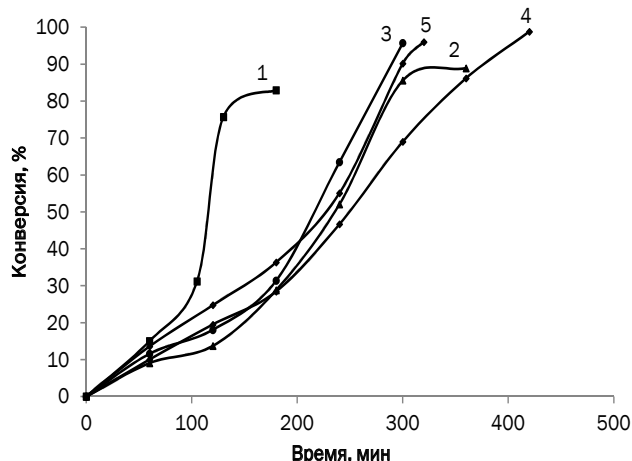


Рис. 3. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата при температуре 60 °С, инициируемой 0,1 мол. % динитрилом азо-бис-изомасляной кислоты, в присутствии 0,8 мол. % трибутилбора и 0,25 мол. % 2,5-ди-трет-бутилбензохинона: 1 – без наполнителя; 2 – 0,5 (0,3); 3 – 1,0 (0,6); 4 – 1,5 (0,9); 5 – 2,0 (1,2) мол. % (масс. %) аэросила

Fig. 3. Kinetic curves of polymerization of MMA at 60 °C initiated by 0.1 mol% AIBN, in the presence of 0.8 mol% TBB and 0.25 mol% 2,5-di-tert-butyl benzoquinone (2,5-DTBBQ): 1 – without filler; 2 – 0.5 (0.3); 3 – 1.0 (0.6); 4 – 1.5 (0.9); 5 – 2.0 (1.2) mol% (wt%) of a erosil

Температура процесса составила 60 °С для инициаторов I–III, 30 °С – для IV. Выбор инициаторов II–IV обусловлен тем, что, согласно литературным данным [12–16], некоторые боралкилсодержащие инициирующие системы позволяют проводить полимеризационное наполнение виниловых мономеров за счет прививки полимера на поверхность наполнителя. Причем IV ранее использовалась в полимеризационном наполнении только поливинилхлорида [18], а II и III использованы в данной работе впервые. Традиционный радикальный инициатор I взят для сравнения.

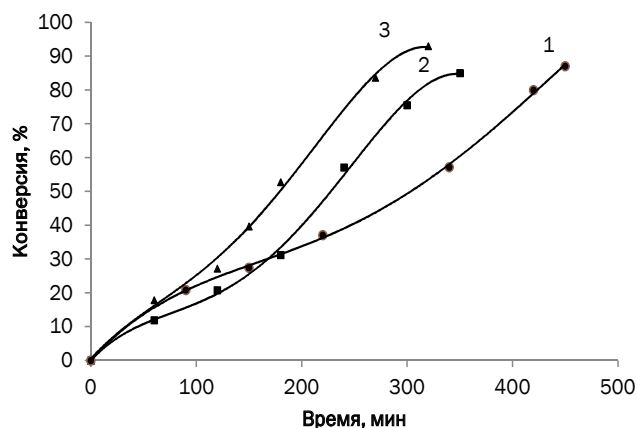
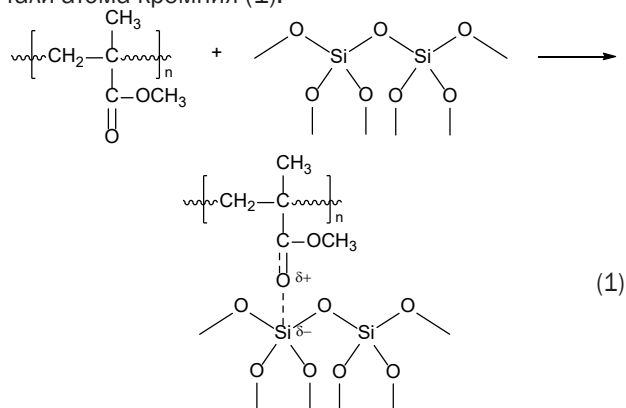


Рис. 4. Кинетические кривые полимеризации метилметакрилата при температуре 30 °С, инициируемой ди-трет-бутилперокситрифенилсульфурой (0,1 мол. %), трибутилбором (0,8 мол. %): 1 – без наполнителя; 2 – 0,5 (0,3); 3 – 1,5 (0,9) мол. % (масс. %) аэросила

Fig. 4. Kinetic curves of polymerization of MMA at 30 °C initiated by di-tert-butylperoxytriphenylsulfur (DTBPS) (0.1 mol%), TBB (0.8 mol%): 1 – without filler; 2 – 0.5 (0.3); 3 – 1.5 (0.9) mol% (wt%) of aerosil

Как видно из рис. 1–4, введение аэросила в полимеризацию MMA в количестве 0,5–2,0 мол. % способствует изменению хода кинетической кривой. Характер этого изменения зависит от того, какой инициатор использовался в полимеризации. Так, в присутствии традиционного радикального инициатора ДАК I наблюдается незначительное увеличение начальной скорости полимеризации и смещение гель-эффекта в сторону больших конверсий. Для инициаторов II и III (см. рис. 2, 3), наоборот, скорость падает. В случае IV (см. рис. 4) наблюдается увеличение скорости полимеризации и вырождение гель-эффекта.

В ИК-спектрах ПММА, синтезированного в присутствии инициатора III и аэросила (рис. 5, кр. 2, 3), наблюдается незначительное увеличение интенсивности полосы поглощения при 1060 см⁻¹ по сравнению с ИК-спектром ненаполненного ПММА (см. рис. 5, кр. 1). Это может быть связано с увеличением доли синдиотактического ПММА [25], которое происходит вследствие соответствующего расположения мономерных звеньев на поверхности наполнителя за счет координации карбонильного кислорода и вакантной d-орбитали атома кремния (1):



Увеличение концентрации аэросила способствует увеличению интенсивности полосы поглощения при

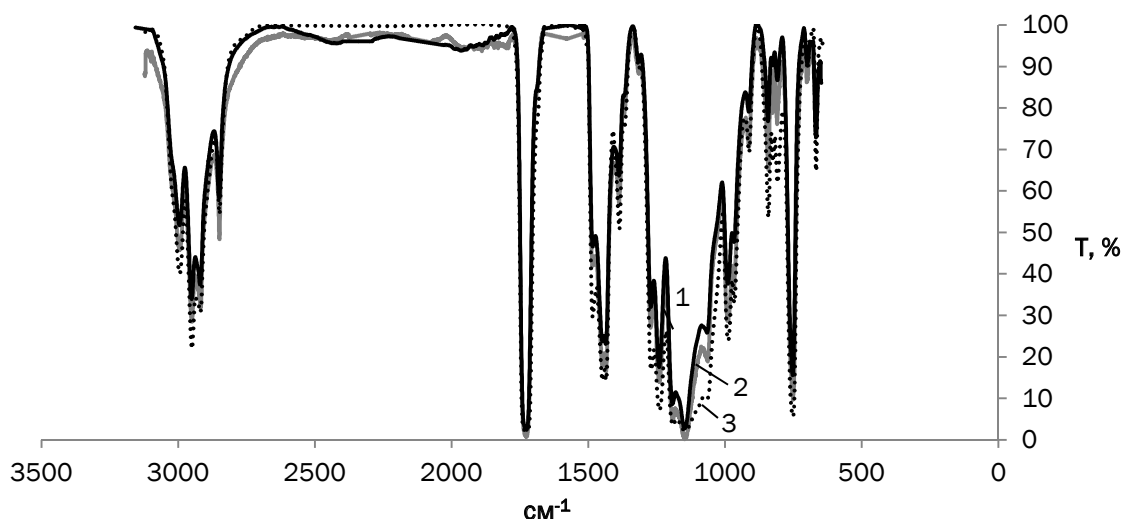


Рис. 5. ИК-спектры полиметилметакрилата, синтезированного в присутствии 0,1 мол. % динитрила азо-бис-изомасляной кислоты; 0,8 мол. % трибутилбора; 0,25 мол. % 2,5-ди-трет-бутилбензохинона: 1 – без наполнителя; 2 – 0,5 (0,3); 3 – 2,0 (1,2) мол. % (масс. %) аэросила

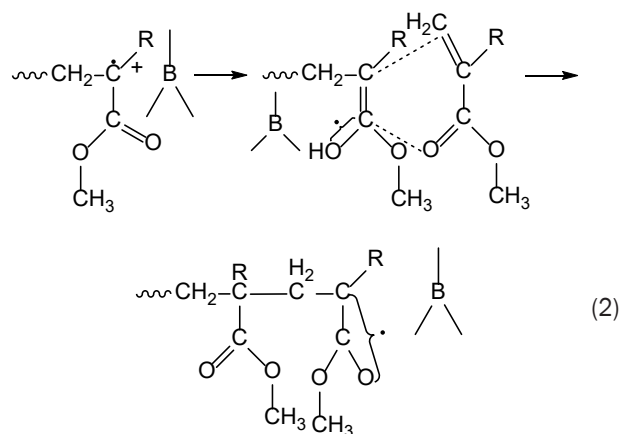
Fig. 5. IR spectra of PMMA synthesized in the presence of 0.1 mol% AIBN, 0.8 mol% TBB, 0.25 mol% 2,5-DTBBQ: 1 – without filler; 2 – 0.5 (0.3); 3 – 2.0 (1.2) mol% (wt%) aerosil

1060 cm^{-1} . Кроме того, наблюдается уменьшение интенсивности полосы поглощения при 1140 cm^{-1} и прослеживается тенденция к расширению полос поглощения в интервале 1150–1240 cm^{-1} , относящаяся к деформационным и валентным колебаниям С–О-связи в сложной группе ПММА и колебаниям С–С-связи углеродного скелета. Подобные изменения в ИК-спектрах наблюдаются для всех использованных инициаторов, зависят только от концентрации аэросила и не связаны с составом инициатора (табл. 1).

Таким образом, не зависимо от использованного инициатора образующийся ПММА адсорбирован на

поверхности аэросила, что является основной причиной изменения ИК-спектров (см. рис. 5, табл. 1). Предположительно адсорбция ПММА предшествует адсорбция ММА за счет координации карбоксильного кислорода и вакантной d-орбитали атома кремния [14], что в случае инициатора I способствует упорядоченному расположению молекул мономера, снижению неконтролируемого роста цепи при геле-эффекте (см. рис. 1, кр. 2, 3) по сравнению с полимеризацией в отсутствие аэросила (см. рис. 1, кр. 1).

Для инициаторов II и III, содержащих в своем составе ТББ (см. рис. 2, 3), характерна координационно-радикальная полимеризация (2) [26]:



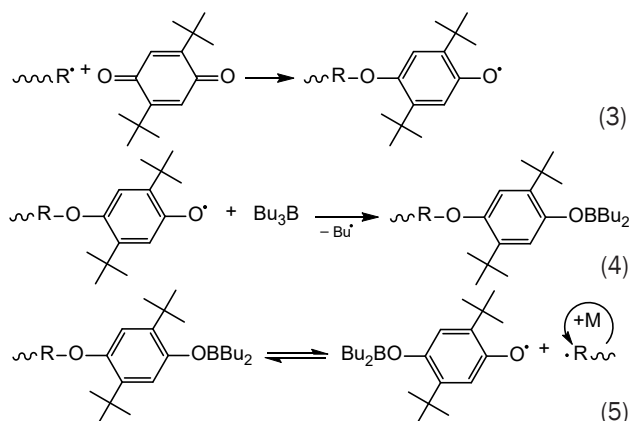
Мы полагаем, что в результате такой конкурирующей координации радикала роста в момент присоединения новой молекулы мономера уменьшается адсорбция ММА на поверхности аэросила и, как следствие, нарушается упорядоченное расположение молекул мономера, в результате чего снижается скорость полимеризации (см. рис. 2, 3). При этом общая адсорбция готового продукта сохраняется, о чем свидетельствуют данные ИК-спектров (см. рис. 5, табл. 1).

Таблица 1. Интенсивности полос поглощения при 1060 и 1140 cm^{-1} в ИК-спектрах полиметилметакрилата, полученного в присутствии различных иницирующих систем и аэросила

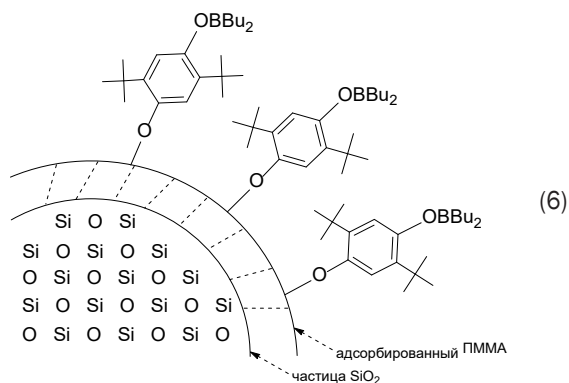
Table 1. Intensity of absorption bands at 1060 and 1140 cm^{-1} in the IR spectra of PMMA obtained in the presence of various initiating systems and aerosil

Иницирующая система	Содержание аэросила, масс. %	Интенсивность полосы поглощения при 1060 cm^{-1} , %	Интенсивность полосы поглощения при 1140 cm^{-1} , %
ДАК	0	72,8	95,8
	0,3	76,6	93,5
	0,6	80,5	91,7
ДАК-ТББ	0	72,8	95,8
	0,3	78,4	93,2
ДАК-ТББ-2,5-ДТББХ	0	72,8	95,8
	0,3	77,3	93,7
	1,2	84,0	91,3
ДТБФС-ТББ	0	72,8	95,8
	0,3	75,5	93,0
	0,9	81,2	91,7

Полимеризация ММА в присутствии инициатора III (см. рис. 3) сочетает в себе координационно-радикальную полимеризацию (2) и псевдоживую радикальную полимеризацию [20, 22]. Улавливание π -хиноном радикалов роста (3) и последующее S_R2 -замещение (4) приводит к образованию макроинициатора, который способствует реиницированию (5).

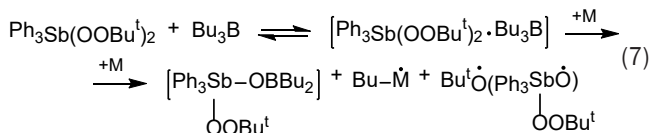


Появление дополнительного источника свободных радикалов – макроинициатора, который адсорбирован на поверхности аэросила, – способствует сохранению высокой начальной скорости полимеризации (см. рис. 3, кр. 2–4) в отличие от полимеризации ММА в присутствии инициатора II (см. рис. 2, кр. 2). В результате полимер, полученный за счет обратимого ингибирования, «прикреплен» к адсорбированному на поверхности аэросила ПММА в виде «лучей» (6).

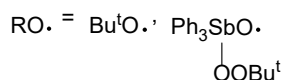
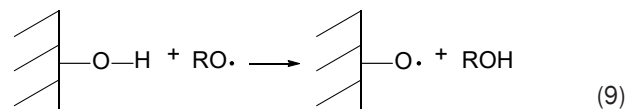
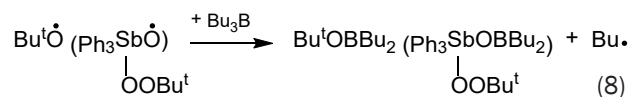


Подтверждением псевдоживой полимеризации является пост-полимеризация ММА. Полимер с конверсией 23%, синтезированный полимеризацией ММА в присутствии инициатора III и 1,5 мол. % (0,9 масс. %) аэросила, использовали в качестве макроинициатора. За 2 ч наблюдали рост глубины превращения в 2,8 раза.

Значительное отличие кинетики полимеризации ММА в присутствии низкотемпературной иницирующей системы IV (см. рис. 4, кр. 1, 2) от остальных инициаторов I–III (см. рис. 1–3) связано с другим механизмом полимеризационного наполнения [18]. Образование первичных углерод- и кислородцентрированных радикалов происходит при распаде комплекса ТББ–ДТБФС при участии мономера (7):



Кислородцентрированные радикалы отрывают атом водорода от гидроксильных групп аэросила, тем самым иницируя привитую полимеризацию (8, 9):



То есть полимеризационное наполнение в случае инициатора IV представляет собой совокупность адсорбции ПММА на поверхности аэросила за счет взаимодействия карбоксильного кислорода и атомов кремния, а также химической прививки за счет поверхностных гидроксильных групп аэросила.

Увеличение содержания аэросила в образцах ПММА до 10 масс. % приводит к дальнейшему увеличению интенсивности полос поглощения при 1060 cm^{-1} (рис. 6, кр. 2), аналогичное тому, что наблюдали для полимеров, полученных в присутствии 0,5–2,0 мол. % аэросила. Полосы поглощения, соответствующие кремнезему (1060–1160 cm^{-1}), в полученных спектрах (см. рис. 6, кр. 2) попали в диапазон сильного поглощения, что указывает на образование более компактной упаковки полимера с аэросилом. Следует отметить, что ИК-спектр механической смеси ПММА и аэросила (рис. 7, кр. 2) с аналогичными концентрациями идентичен спектру ПММА (см. рис. 7, кр. 1), что подтверждает наше предположение о первичной адсорбции мономера на поверхности наполнителя.

ИК-спектры наполненного ПММА с содержанием аэросила 10 масс. %, синтезированного в присутствии иницирующих систем I–IV, полностью идентичны. Для установления факта прививки были проведены испытания некоторых механических свойств продуктов, а именно микротвердости и деформационных свойств (табл. 2). Механические свойства изучались для образцов ПММА, содержащих 10 масс. % аэросила, изготовленных в виде лабораторных композитов и пленок. Деформационные свойства ПММА ухудшаются при его наполнении аэросилом, что характерно для композиционных материалов.

Изменение микротвердости определяется тем, какой инициатор использовали в наполнении ПММА. Как видно из табл. 2, ненаполненные образцы сильно отличаются по своим молекулярно-массовым характеристикам, в связи с этим сильно различается микротвердость гомополимеров. Введение аэросила в образцы усиливает композиты, созданные при участии I и IV. Мы полагаем, что снижение микротвердости образцов, полученных в присутствии систем II

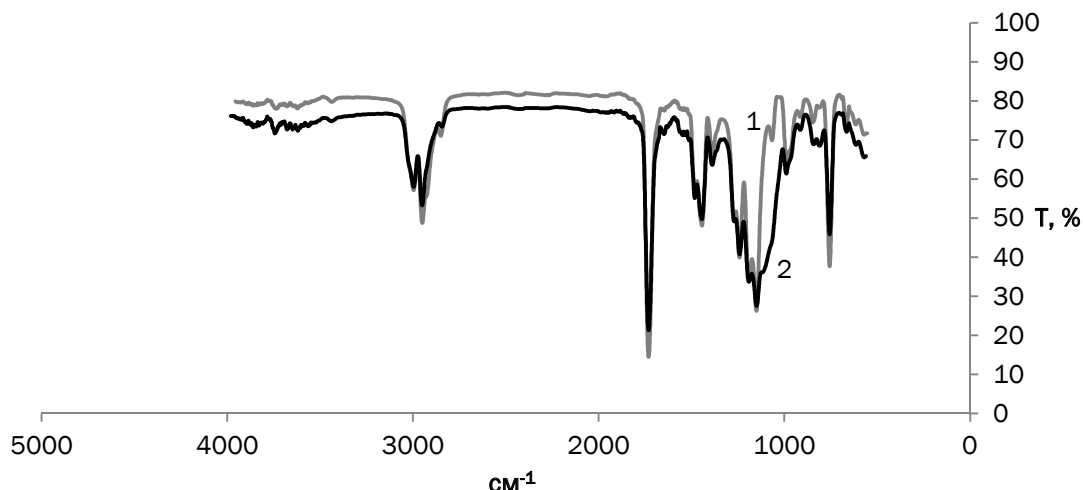


Рис. 6. ИК-спектры полиметилметакрилата, полученные в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты: 1 – без наполнителя; 2 – 10 масс. % аэросила

Fig. 6. IR spectra of PMMA obtained in the presence of AIBN: 1 – without filler; 2 – 10 wt% aerosil

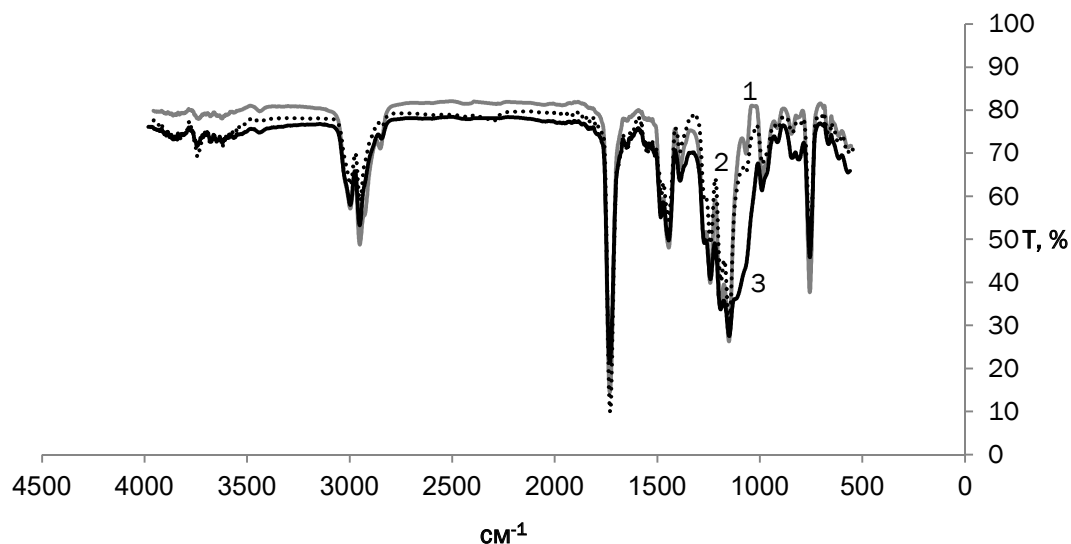


Рис. 7. ИК-спектры полиметилметакрилата, полученные в присутствии динитрила азо-бис-изомасляной кислоты: 1 – без наполнителя; 2 – механическая смесь полиметилметакрилата и 10 масс. % аэросила; 3 – 10 масс. % аэросила

Fig. 7. IR spectra of PMMA obtained in the presence of AIBN: 1 – without filler; 2 – mechanical mixture of PMMA and 10 wt% aerosil; 3 – 10 wt% aerosil

Таблица 2. Механические свойства полиметилметакрилата и полиметилметакрилата, наполненного 10 масс. % аэросила

Table 2. Mechanical properties of PMMA and PMMA filled with 10 wt% aerosil

Состав образца	$M_n \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n	Микротвердость, кг-мм ²	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при растяжении, %
Метилметакрилат, I	360	1,96	15,24	31,13	3,75
Метилметакрилат, аэросил, I	–	–	20,90	9,10	0,86
Метилметакрилат, II	200	2,96	25,34	36,27	3,76
Метилметакрилат, аэросил, II	–	–	22,46	–	–
Метилметакрилат, III	50	4,38	21,23	39,11	4,64
Метилметакрилат, аэросил, III	–	–	17,64	14,21	1,56
Метилметакрилат, IV	40	10,47	8,90	33,08	4,60
Метилметакрилат, аэросил, IV	–	–	13,36	10,64	1,28

и III, связано с тем, что ТББ нарушает координацию ПММА на аэросиле за счет своей координирующей способности. В случае инициатора IV триалкилбор не оказывает такого влияния, т.к. принимает участие в образовании радикалов совместно с элементоорганическим пероксидом и аэросилом (7–9), способствуя протеканию привитой полимеризации. Полученные данные коррелируют с данными по изучению кинетики полимеризации.

ВЫВОДЫ

Исследована кинетика полимеризации ММА в присутствии традиционного инициатора ДАК и боралкилсодержащих иницирующих систем, а также аэросила. Установлено, что ход кинетической кривой претерпевает изменения при введении аэросила, ко-

торые связаны с составом иницирующей системы.

Полимерные образцы, синтезированные в присутствии 0,3–10 масс. % аэросила, исследованы методом ИК-спектроскопии. Показано, что введение аэросила способствует изменению интенсивности полосы поглощения при 1060 см⁻¹ и ширины полос поглощения в области 1725–1060 см⁻¹, которое усиливается с увеличением концентрации аэросила.

Для ПММА, содержащего 10 масс. % аэросила, ухудшаются деформационные свойства. Изменение микротвердости связано с иницирующей системой, которую использовали для проведения полимеризационного наполнения. Увеличение данной характеристики наблюдается для композитов, синтезированных в присутствии традиционного инициатора ДАК и системы ТББ–ДТБФС.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Rafik M., Elharfi A. Polymer composite materials: a comprehensive review // *Composite Structures*. 2021. Vol. 262. P. 113640. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.
2. Van de Werken N., Tekinalp H., Khanbolouki P., Ozcan S., Williams A., Tehrani M. Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: state of the art and perspective // *Additive Manufacturing*. 2020. Vol. 31. P. 100962. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100962>.
3. Asim M., Saba N., Jawaid M., Nasir M., Pervaiz M., Alothman O.Y. A review on phenolic resin and its composites // *Current Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 14, no. 3. P. 185–197. <https://doi.org/10.2174/1573411013666171003154410>.
4. Лебедева О.В., Сипкина Е.И. Полимерные композиты и их свойства // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2022. Т. 12. N 2. С. 192–207. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-192-207>.
5. Arabpour A., Shockravi A., Rezania H., Farahati R. Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as steel coatings // *Surfaces and Interfaces*. 2020. Vol. 18. P. 100453. <https://doi.org/10.1016/j.surf-in.2020.100453>.
6. Zindani D., Kumar K. An insight into additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2019. Vol. 2, no. 4. P. 267–278. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2019.08.004>.
7. Rbaa M., Benhiba F., Hssissou R., Lakhrissi Y., Lakhrissi B., Touhami M.E., et al. Green synthesis of novel carbohydrate polymer chitosan oligosaccharide grafted on dglucose derivative as bio-based corrosion inhibitor // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. Vol. 322. P. 114549. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114549>.
8. Hssissou R., Benzidia B., Hajjaji N., Elharfi A. Elaboration, electrochemical investigation and morphological study of the coating behavior of a new polymeric polyepoxide architecture: crosslinked and hybrid decaglycidyl of phosphorus Penta methylene dianiline on E24 carbon steel in 3.5% NaCl // *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 37, no. 3. P. 179–191. <https://doi.org/10.4152/pea.201903179>.
9. Баженов С.А., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
10. Jeelani P.G., Mulay P., Venkat R., Ramalingam C. Multifaceted application of silica nanoparticles. A review // *Silicon*. 2020. Vol. 12, no. 6. P. 1337–1354. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00229-y>.
11. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезема: монография. М.: Паладин, 2008. 172 с.
12. Fujisawa S., Kadoma Y. Tri-*n*-butylborane/watercomplex-mediated copolymerization of methyl methacrylate with proteinaceous materials and proteins: a review // *Polymers*. 2010. Vol. 2, no. 4. P. 575–595. <https://doi.org/10.3390/polym2040575>.
13. Tsukada M., Yamamoto T., Nakabayashi N., Ishikawa H., Freddi G. Grafting of methyl methacrylate onto silk fibers initiated by tri-*n*-butylborane // *Journal of Applied Polymer Science*. 1991. Vol. 43, no. 11. P. 2115–2121. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070431119>.
14. Kuznetsova Yu.L., Morozova E.A., Vavilova A.S., Markin A.V., Smirnova O.N., Zakharycheva N.S., et al. Synthesis of biodegradable grafted copolymers of gelatin and polymethyl methacrylate // *Polymer Science. Series D*. 2020. Vol. 13, no. 4. P. 453–459. <https://doi.org/10.1134/S1995421220040115>.
15. Okamura H., Sudo A., Endo T. Generation of radical species on polypropylene by alkylborane-oxygen system and its application to graft polymerization // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. 2009. Vol. 47, no. 22. P. 6163–6167. <https://doi.org/10.1002/pola.23659>.
16. Додонов В.А., Дрезгич А.И. Иницирующая система три-*n*-бутилбор – кислород в полимеризационном наполнении ПВХ минеральными наполнителями // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*. 2012. N 3. С. 79–82.
17. Патент N 1621491, Российская Федерация, СО8 J5/02. Способ склеивания термопластов / В.А. Додонов, Ю.В. Жаров, Ю.Н. Краснов, Л.В. Чесноков; заявитель и патентообладатель Научно-исследовательский институт химии при Горьковском государ-

ственном университете им. Н.И. Лобачевского. Заявл. 32.02.1989; опубл. 20.05.1996.

18. Додонов В.А., Дрэгичь А.И., Гущин А.В., Ильянов С.Н. Полимеризационное наполнение ПВХ минеральными оксидами под действием радикальной системы триалкилбор-дипероксид трифенилсурьмы // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. N 4. С. 118–124.

19. Dodonov V.A., Starostina T.I., Kuropatov V.A., Malyshova Y.B., Kuznetsova Y.L., Buzina A.S. Coordination radical polymerization of methyl methacrylate, initiated by the azobis(isobutyronitrile)-tri-n-butylborane binary system // Russian Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 90, no. 1. P. 77–83. <https://doi.org/10.1134/s1070427217010128>.

20. Dodonov V.A., Kuznetsova Yu.L., Vilko A.I., Skuchilina A.S., Nevodchikov V.I., Beloded L.N. Uncontrolled pseudoliving free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of butyl-p-benzoquinones // Russian Chemical Bulletin. 2007. Vol. 56, no. 6. P. 1162–1165. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0176-z>.

21. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства

и методы очистки / пер. с англ. Н.Н. Тихомировой. М.: Изд-во иностранной литературы, 1958. 520 с.

22. Ludin D., Voitovich Yu., Salomatina E., Kuznetsova Yu., Grishin I., Fedushkin I., et al. Polymerization with borane chemistry. Tributylborane/p-quinone system as a new method of reversible-deactivation radical copolymerization for styrene and methyl acrylate // Macromolecular Research. 2020. Vol. 28, no. 9. P. 851–860. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8111-3>.

23. А.С., N 677382, СССР. Способ получения сульфоорганических дипероксидов / Г.А. Разуваев, В.А. Додонов, Т.Г. Брилкина. 1979.

24. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков: Фолио, 1997. 239 с.

25. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров / пер. с нем. В.В. Архангельского. М.: Химия, 1976. 472 с.

26. Додонов В.А., Гришин Д.Ф., Аксенова И.Н. Электрофильность растущих макрорадикалов как фактор, определяющий скорость в координационно-радикальной полимеризации акриловых мономеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 1993. Т. 35. N 12. С. 2070–2072.

REFERENCES

1. Hsissou R., Seghiri R., Benzekri Z., Hilali M., Rafik M., Elharfi A. Polymer composite materials: a comprehensive review. *Composite Structures*. 2021;262:113640. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113640>.

2. Van de Werken N., Tekinalp H., Khanbolouki P., Ozcan S., Williams A., Tehrani M. Additively manufactured carbon fiber-reinforced composites: state of the art and perspective. *Additive Manufacturing*. 2020;31:100962. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100962>.

3. Asim M., Saba N., Jawaid M., Nasir M., Pervaiz M., Alotthman O.Y. A review on phenolic resin and its composites. *Current Analytical Chemistry*. 2018;14(3):185–197. <https://doi.org/10.2174/1573411013666171003154410>.

4. Lebedeva O.V., Sipkina E.I. Polymer composites and their properties. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2022;12(2):192–207. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2022-12-2-192-207>.

5. Arabpour A., Shockravi A., Rezaei H., Farahati R. Investigation of anticorrosive properties of novel silane-functionalized polyamide/GO nanocomposite as steel coatings. *Surfaces and Interfaces*. 2020;18:100453. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100453>.

6. Zindani D., Kumar K. An insight into additive manufacturing of fiber reinforced polymer composite. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. 2019;2(4):267–278. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2019.08.004>.

7. Rbaa M., Benhiba F., Hsissou R., Lakhrissi Y., Lakhrissi B., Touhami M.E., et al. Green synthesis of novel carbohydrate polymer chitosan oligosaccharide grafted on dglucose derivative as bio-based corrosion inhibitor. *Journal of Molecular Liquids*. 2021;322:114549. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114549>.

8. Hsissou R., Benzidia B., Hajjaji N., Elharfi A. Elab-

oration, electrochemical investigation and morphological study of the coating behavior of a new polymeric polyepoxide architecture: crosslinked and hybrid decaglycidyl of phosphorus Penta methylene dianiline on E24 carbon steel in 3.5% NaCl. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2019;37(3):179–191. <https://doi.org/10.4152/pea.201903179>.

9. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmyan V.G. *Polymer composite materials. Strength and technology*. Dolgoprudnyi: Intellect; 2010. 352 p. (In Russian).

10. Jeelani P.G., Mulay P., Venkat R., Ramalingam C. Multifaceted application of silica nanoparticles. A review. *Silicon*. 2020;12(6):1337–1354. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00229-y>.

11. Chukin G.D. *Surface chemistry and structure of dispersed silica: monograph*. Moscow: Paladin; 2008. 172 p. (In Russian).

12. Fujisawa S., Kadoma Y. Tri-n-butylborane/watercomplex-mediated copolymerization of methyl methacrylate with proteinaceous materials and proteins: a review. *Polymers*. 2010;2(4):575–595. <https://doi.org/10.3390/polym2040575>.

13. Tsukada M., Yamamoto T., Nakabayashi N., Ishikawa H., Freddi G. Grafting of methyl methacrylate onto silk fibers initiated by tri-n-butylborane. *Journal of Applied Polymer Science*. 1991;43(11):2115–2121. <https://doi.org/10.1002/app.1991.070431119>.

14. Kuznetsova Yu.L., Morozova E.A., Vavilova A.S., Markin A.V., Smirnova O.N., Zakharycheva N.S., et al. Synthesis of biodegradable grafted copolymers of gelatin and polymethyl methacrylate. *Polymer Science. Series D*. 2020;13(4):453–459. <https://doi.org/10.1134/S1995421220040115>.

15. Okamura H., Sudo A., Endo T. Generation of radical species on polypropylene by alkylborane-oxygen system and its application to graft polymerization. *Journal of Polymer Science. Part A:*

Polymer Chemistry. 2009;47(22):6163-6167. <https://doi.org/10.1002/pola.23659>.

16. Dodonov V.A., Dregich A.I. Initiating system tri-*n*-butylborane-oxygen in pvc polymerization filling with mineral fillers. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo* = *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhny Novgorod*. 2012;(3):79-82. (In Russian).

17. Dodonov V.A., Zharov Yu.V., Krasnov Yu.N., Chesnokov L.V. *Method of thermoplastic glueing*. Patent RF, no. 1621491; 1996. (In Russian).

18. Dodonov V.A., Dregich A.I., Gushchin A.V., Ilyanov S.N. PVC polymerization filling with metal oxides in the presence of radical initiating system trialkylborane-triphenylantimony diperoxides. *Vestnik Nizhegorodskogo universiteta im. N.I. Lobachevskogo* = *Vestnik of Lobachevsky University of Nizhny Novgorod*. 2012;(4):118-124. (In Russian).

19. Dodonov V.A., Starostina T.I., Kuropatov V.A., Malysheva Y.B., Kuznetsova Y.L., Buzina A.S. Coordination radical polymerization of methyl methacrylate, initiated by the azobis(isobutyronitrile)-tri-*n*-butylborane binary system. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2017;90(1):77-83. <https://doi.org/10.1134/s1070427217010128>.

20. Dodonov V.A., Kuznetsova Yu.L., Vilkova A.I., Skuchilina A.S., Nevodchikov V.I., Beloded L.N. Uncontrolled pseudoliving free-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of butyl-*p*-benzoquinones. *Russian Chemical Bulletin*. 2007;56(6):1162-1165. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0176-z>.

21. Weissberger A., Proskauer E.S., Riddick J.A., Toops E.E. Organic solvents. Physical properties and methods of purification; 1955. (Russ. ed.: Vaisberger A., Proskauer E., Riddick Dzh., Tups E. *Organicheskie rastvoriteli. Fizicheskie svoystva i metody ochistki*. Moscow: Izd-vo inostrannoi literatury; 1958. 520 p.).

22. Ludin D., Voitovich Yu., Salomatina E., Kuznetsova Yu., Grishin I., Fedushkin I., et al. Polymerization with borane chemistry. Tributylborane/*p*-quinone system as a new method of reversible-deactivation radical copolymerization for styrene and methyl acrylate. *Macromolecular Research*. 2020;28(9):851-860. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8111-3>.

23. Razuvaev G.A., Dodonov V.A., Brilkina T.G. *Method for obtaining organoantimony diperoxides*. Certificate of authorship USSR. 1979. (In Russian).

24. Zaitsev V.N. *Complexing silicas: synthesis, grafted layer structure and surface chemistry*. Khar'kov: Foli; 1997. 239 p. (In Russian).

25. Dehant I., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Infrared spectroscopy of polymers. (Russ. ed.: Dekhant I., Dants R., Kimmer V., Shmol'ke R. *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov*. Moscow: Khimiya; 1976. 472 p.).

26. Dodonov V.A., Grishin D.F., Aksenova I.N. Electrophilicity of propagating macroradicals as a rate-determining factor in coordination-radical polymerization of acrylic monomers. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya B* = *Polymer Science. Series B*. 1993;35(12):2070-2072. (In Russian).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кузнецова Юлия Леонидовна,
к.х.н., доцент,
доцент кафедры органической химии,
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
✉kyul@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4151-9266>

Жиганшина Эльнара Ринатовна,
младший научный сотрудник лаборатории
фотополимеризации и полимерных материалов,
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН,
603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
Российская Федерация,
zhisanshinae@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7003-5183>

Гущина Ксения Сергеевна,
магистрант, младший научный сотрудник кафедры
аналитической и медицинской химии,
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского,
603022, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23,
Российская Федерация,
ksesha.gushchina@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2745-251X>

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yulia L. Kuznetsova,
Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
National Research Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Ave., Nizhny Novgorod, 603022,
Russian Federation,
✉kyul@yandex.ru
<https://orcid.org/0000-0003-4151-9266>

Elnara R. Zhiganshina,
Junior Researcher,
Laboratory of Photopolymerization and Polymer
Materials,
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry
RAS,
49, Tropinin St., Nizhny Novgorod, 603137,
Russian Federation,
zhisanshinae@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0002-7003-5183>

Ksenya S. Gushchina,
Junior Researcher,
Department of Analytical and Medical Chemistry,
Master's Student,
National Research Lobachevsky State University
of Nizhny Novgorod,
23, Gagarin Ave., Nizhny Novgorod, 603022,
Russian Federation,
ksesha.gushchina@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-2745-251X>

Чесноков Сергей Артурович,
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
заведующий лабораторией фотополимеризации
и полимерных материалов,
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН,
603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
Российская Федерация,
sch@iomc.ras.ru
<http://orcid.org/0000-0002-8671-7269>

Кузнецова Ольга Владимировна,
д.х.н., ведущий научный сотрудник,
заведующая лабораторией
физико-химических исследований,
Институт металлоорганической химии
им. Г.А. Разуваева РАН,
603137, г. Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49,
Российская Федерация,
olga@iomc.ras.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6244-2440>

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад
в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный
вариант рукописи.

Информация о статье

Поступила в редакцию 25.11.2022.
Одобрена после рецензирования 08.02.2023.
Принята к публикации 28.02.2023.

Sergey A. Chesnokov,
Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher,
Head of the Laboratory of Photopolymerization
and Polymer Materials,
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry
RAS,
49, Tropinin St., Nizhny Novgorod, 603137,
Russian Federation,
sch@iomc.ras.ru
<http://orcid.org/0000-0002-8671-7269>

Olga V. Kuznetsova,
Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher,
Head of the Laboratory of Physical-chemical Research,
G.A. Razuvaev Institute of Organometallic Chemistry
RAS,
49, Tropinin St., Nizhny Novgorod, 603137,
Russian Federation,
olga@iomc.ras.ru
<https://orcid.org/0000-0002-6244-2440>

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding
the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all
the co-authors.

Information about the article

The article was submitted 25.11.2022.
Approved after reviewing 08.02.2023.
Accepted for publication 28.02.2023.