

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM V, № 6, 2015

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

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

Редакционная коллегия

Волков Ю.Г., Гукешоков М.Х., Гуфан Ю.М., Дзамихов К.Ф., Карлик А.Е., Кетенчиев Х.А., Кочесоков Р.Х., Матузов Н.И., Мизиев И.А., Муратова Е.Г., Мустафаева З.А., Радченко В.П., Радченко О.А., Рубаков В.А., Фельдштейн Д.И., Фортов В.Е., Хавинсон В.Ц., Хохлов А.Р., Хуснутдинова Э.К., Шхануков-Лафишев М.Х.

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-44485 от 31.03.2011 г.

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2015

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2015

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

Editor in chief **B.S. KARAMURZOV**
The 1st Deputy Editor **A.P. SAVINTSEV**
Deputy Editor **S.K. BASHIEVA**
Deputy Editor **H.B. KHOKONOV**
Deputy Editor **A.A. SHEBZUHOV**
Deputy Editor **G.B. SHUSTOV**
Deputy Editor **M.M. YAHUTLOV**
Executive sekretary **M.Ch. SHOGENOVA**

Editorial board

Volkov Yu.G., Gukepshokov M.Kh., Gufan Yu.M., Dzamikhov K.F., Karlik A.E., Ketenchiev Kh.A., Kochesokov R.Kh., Matuzov N.I., Miziev I.A., Muratova E.G., Mustafaeva Z.A., Radchenko O.A., Radchenko V.P., Rubakov V.A., Feldshtein D.I., Fortov V.E., Khavinson V.Ts., Hohlov A.R., Khusnutdinova E.K., Shkhanukov-Lafishev M.Kh.

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011

Subscription index in the catalog «Russian Press» 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2015

© Kabardino-Balkarian State University, 2015

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

Предисловие от редакторов	5
Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Эльманович И.В., Хсу С.Л.-Ч. Способы получения и свойства полифенилхиноксалинов с реакционноспособными группами	6
Микитаев М.А., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Влияние реакции трансэтерификации в смесях полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на их прочность	14
Пестрикова А.А., Тузова С.Ю., Николаев А.Ю., Никитин Л.Н. Получение редиспергируемых в воде полимеров с помощью сверхкритического диоксида углерода	18
Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л., Бидов И.Т. Огнестойкие галогенсодержащие сополикарбонаты	21
Бегиева М.Б., Губжокова М.Ю., Чеченова З.Р., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Комплексообразующие свойства полимеров и сополимеров на основе N,N-диаллиламинокарбоновых кислот	27
Беева Д.А., Саламов А.Х., Башоров М.Т., Якокутова А.А. Глобулярный наноуглерод и полимерная композиция на его основе	34
Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Шетов Р.А. Исследование характера влияния циклогексилфосфоната кальция на показатель текучести расплава ПЭВП	39
Борукаев Т.А., Орлов А.В., Ошроева Р.З., Хасанов В.В. Исследование термических свойств и определение кинетических параметров деструкции полиазометинэфиров, содержащих трифенилметановые фрагменты в основной цепи	43
Керницкий В.И., Жир Н.А. Отходы полиэтилентерефталата (ПЭТ) и перспективные направления их переработки	47
Мамхегов Р.М., Кожаева З.Т., Мамхегова Р.М., Мдиванова И.Р. Химико-минералогический состав и строение бентонитовых глин Герпегежского месторождения	51
Моругова О.А., Борисова Н.В., Устинова Т.П. Перспективы использования отходов окси-Пан в технологии РТИ	55
Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Лигидова М.М. Полифениленсульфид – высокоэффективный полимер современной промышленности	58
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Миляева З.Р., Маламатов А.Х., Макоева М.М. Синтез и свойства дикетоксимного мономера (НДКО), содержащего бензофеноновый фрагмент	63
Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Акталиева А.Г., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Кузмышев В.М. Блок-сополиэфирформали	66
Беев А.А., Микитаев А.К., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Черкесова Р.А., Цурова А.Т., Кушхов Х.Б. Синтез полисульфонов в условиях гомогенной поликонденсации ..	72
Алтуева А.М., Шустов Г.Б., Машуков Н.И. Сравнительный анализ свойств газофазного ПЭВП и нового класса полиэтиленов PERT для производства труб	79
Саламов А.Х., Шогенов В.Н., Кумышева Ю.А., Китиева Л.И., Арчакова Р.Д., Султыгова З.Х. Получение, свойства и применение полиэфиркетонов (обзор)	82
Авторский указатель	87
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	100

CONTENTS

CHEMISTRY

Foreword from the editors	5
Belomoina N.M., Bulycheva E.G., Elmanovich I.V., Hsu S.L.-C. Methods of preparation and properties of polyphenylquinoxalines with reactive groups	6
Mikitaev M.A., Kozlov G.V., Mikitaev A.K. The influence of transesterification reaction in blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) on their strength	14
Pestrikova A.A., Tuzova S.Y., Nicolaev A.Y., Nikitin L.N. Getting redispersible polymers by supercritical carbon dioxide	18
Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Bazhev A.Z., Inarkieva Z.I., Beslaneeva Z.L., Bidov I.T. Farefool halogen-containing copolycarbonates	21
Begieva M.B., Gubzhokov M.Yu., Chechenova Z.R., Charaev A.M., Malkanduev Yu.A., Pakhomov S.I., Ligidov M.Kh. Complexing of properties of polymers and copolymers based on n, n-diallilamino carboxylic acids	27
Beeva D.A., Salamov A.Kh., Bashorov M.T., Yakokutova A.A. Globular nanocarbon and polymer composition based on it	34
Beslaneeva A.N., Shaov A.Kh., Shetov R.A. Research the nature of the effect of calcium cyclohexyl phosphonate on the melt flow index HDPE	39
Borukaev T.A., Orlov A.V., Oshroeva R.Z., Hasanov V.V. Investigation of the thermal properties and the determination of kinetic parameters of the degradation polyazomethinethers containing triphenylmethane moieties in the main chain	43
Kernitskiy V.I., Zhir N.A. Waste of polyethylene terephthalate (PET) and perspective directions of their processing	47
Mamhegov R.M., Kozhaeva Z.T., Mamhegova R.M., Mdivanova I.R. Chemical and mineralogical composition and structure of bentonite clays Gerpegezhs field	51
Morugova O.A., Borisova N.V., Ustinova T.P. Prospects of waste oxy-pan of fibers the industrial rubber products of technologies	55
Murzakanova M.M., Borukayev T.A., Ligidova M.M. Polyphenylenesulfide – high effective polymer of modern industry	58
Musaev U.I., Musaeva E.B., Balaeva M.O., Milyaeva Z.R., Malamatov A.H., Makoeva M.M. Synthesis and properties the diketoxime monomer (NDKO) containing the fragment of a benzophenone	63
Shustov G.B., Temiraev K.B., Aktalieva A.G., Shetov R.A., Mashukov N.I., Kuzamyshev V.M. Block-copolyesterformales	66
Beev A.A., Mikitaev A.K., Shahmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Cherkesova R.A., Tsurova A.T., Khushkhov Kh.B. Synthesis polysulfones under homogeneous polycondensation ...	72
Altueva A.M., Shustov G.B., Mashukov N.I. Comparative analysis of the properties of the gas phase and the new HDPE PERT class polyethylene for pipes	79
Salamov A.H., Shogenov B.N., Kumysheva Y.A., Kitieva L.I., Archakova R.D., Sultygova Z.H. Preparation, properties and applications of polyether ketones (review)	82
Author index	87
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University»	100

ПРЕДИСЛОВИЕ ОТ РЕДАКТОРОВ

Настоящий выпуск журнала составлен на основе докладов, представленных на XI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», проходившей в г. Нальчике с 16 по 20 сентября 2015 года.

В работе конференции приняли участие более 100 ученых, представляющих вузы, академические и отраслевые научно-исследовательские институты, промышленные предприятия России и зарубежных стран – Китая, Германии, Италии, Мексики, Узбекистана, Украины.

Программа конференции включала 6 пленарных и 67 секционных докладов. Содержание докладов отражает результаты исследований в области получения, свойств и применения новых полимеров и полимерных композитов.

Публикуемые материалы демонстрируют не только научную новизну и фундаментальность исследований, но и практическую ценность полученных результатов в ряде областей науки и техники.

В данном номере журнала представлены статьи, в которых рассматриваются исследования строения и свойств полимерных материалов и оригинальные методы их получения, перспективы применения полимеров и композитов в различных областях техники и промышленности, а также широкий круг вопросов, касающихся новых теоретических концепций строения полимерных материалов, новых полимеров и композиционных материалов на их основе.

Авторами затронуты вопросы, касающиеся композиционных материалов на основе промышленно производимых полимеров. Значительное внимание уделено синтезу новых технологичных полимерных материалов и 3D-печати.

К сожалению, в одном номере журнала не представляется возможным осветить полностью тематику конференции. Мы надеемся, что данный номер не является последним, и неосвещенные вопросы войдут в последующие выпуски.

Все статьи, представленные в этом выпуске журнала, были одобрены программным комитетом конференции, прошли предусмотренные правилами рецензирование и были рекомендованы к публикации. Рецензентами статей выступили члены редколлегии журнала «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета», а также ведущие специалисты в области получения и исследования свойств полимерных материалов.

Мы выражаем искреннюю благодарность всем, кто принял участие в подготовке, организации и проведении конференции, а также всем участникам конференции, представившим интересные доклады.

Также мы благодарны Российскому Фонду Фундаментальных Исследований. Конференция была поддержана грантом РФФИ, проект № 15-03-20477 г.

Хотелось бы поблагодарить редакцию журнала и руководство Кабардино-Балкарского государственного университета за поддержку издания данного номера.

*Сопредседатель
XI Международной научно-технической конференции
«Новые полимерные композиционные материалы»,
заслуженный деятель науки РФ, профессор А.К. Микитаев*

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛХИНОКСАЛИНОВ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ ГРУППАМИ

*Беломоина Н.М.¹, Булычева Е.Г.¹, Эльманович И.В.¹, Хсу С.Л.-Ч.²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт элементарноорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

²Национальный Ченг-Кунг университет, Тайнань, Тайвань

*bel@incos.ru

Сульфированные полифенилхиноксалины получены путем полимераналогичных превращений исходного полимера при воздействии смесью «серная кислота:олеум». Процесс сопровождается существенным изменением физико-химических свойств полимеров. В частности, они меняют растворимость и становятся термореактивными. Еще одним способом, позволившим получить полифенилхиноксалины с реакционноспособными карбоксильными или сульфогруппами, было использование для их синтеза мономеров специфического строения.

Ключевые слова: полифенилхиноксалины, функциональные группы, полимераналогичные превращения, сульфирование.

METHODS OF PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYPHENYLQUINOXALINES WITH REACTIVE GROUPS

Belomoina N.M.¹, Bulycheva E.G.¹, Elmanovich I.V.¹, Hsu S.L.-C.²

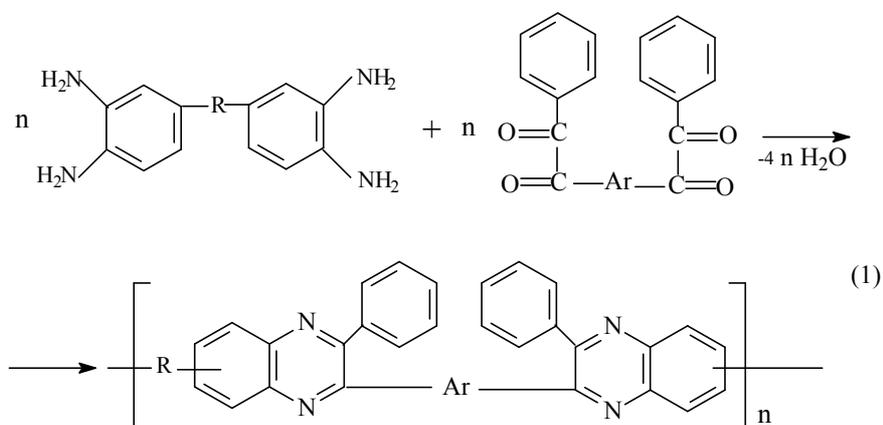
¹A.N. Nesmeyanov's Institute of Organoelement Compounds Russian Academy of Sciences

²National Cheng-Kung University, Tainan, Taiwan

Sulfonated polyphenylquinoxalines were obtained by polymer-analogous transformations of starting polymer under the action of sulfuric acid: oleum mixture. The process is accompanied by a significant change in the physico-chemical properties of polymers, in particular, they change the solubility and become thermosetting. Another way, allowed to get polyphenylquinoxalines with reactive carboxylic or sulfonic acid groups, was the use of monomers of a specific structure for their synthesis.

Keywords: polyphenylquinoxalines, functional groups, polymeranalogous conversion, sulfonation.

Полифенилхиноксалины (ПФХ) представляют бесспорный интерес в силу своей высокой термо-, хемо-, радиационной стойкости, хорошей растворимости в органических растворителях, высокой степени циклизации хиноксалиновых фрагментов, что создает предпосылки получения бездефектных структур. Традиционно ПФХ получают взаимодействием бис(о-фенилендиаминов) с бис(α-дикетонами) по схеме 1:



ПФХ могут быть использованы в качестве связующих в композиционных материалах, электроизоляционных материалов, адгезивов и пленок с высокими эксплуатационными характеристиками [1, 2].

Была показана возможность осуществления синтеза ПФХ в смеси хлороформа с метанолом (добавкой доноров протона) и в N-МП.

Пленки из ПФХ были изучены методом АСМ. На рисунке представлены типичные АСМ-изображения поверхности слюды с осажденными на ней структурами полимеров разной концентрации от 0.1 до 0.4 мг/мл. Масштабная планка 1 мкм, шкала высот 50 нм.

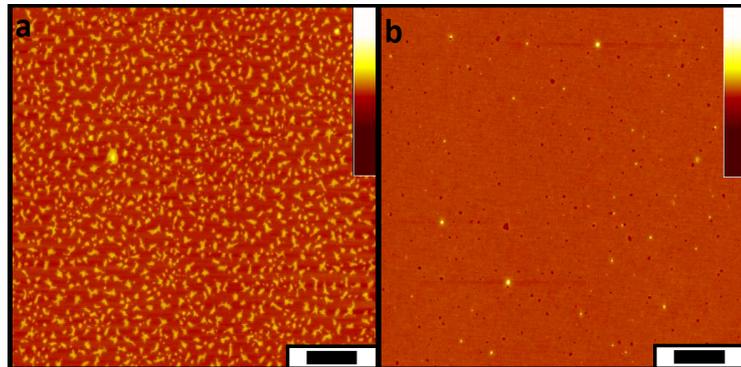
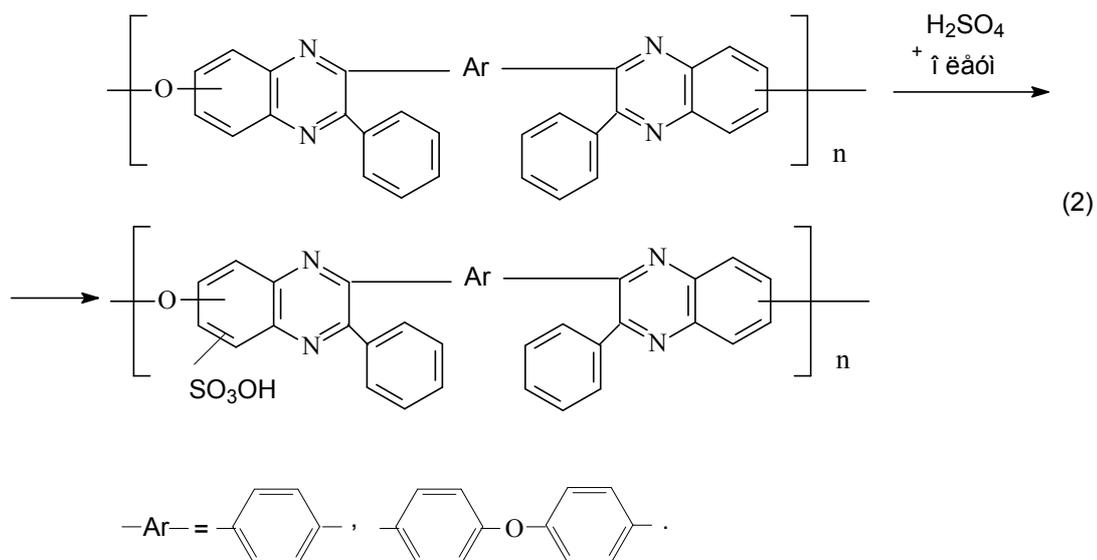


Рисунок. АСМ-изображения пленок ПФХ: а – концентрация раствора ПФХ 0,1 мг/мл, б – концентрация раствора ПФХ 0,4 мг/мл

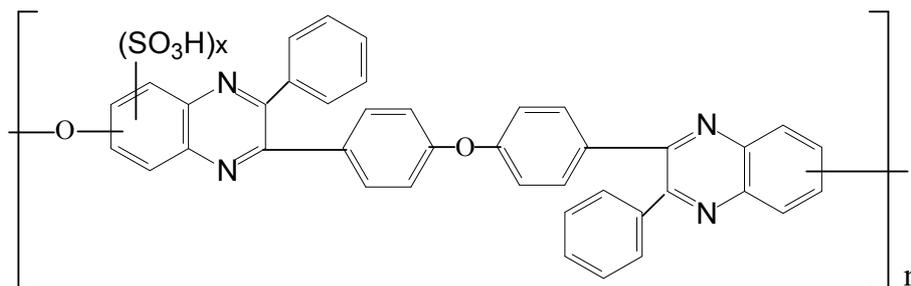
Из представленных изображений видно, что морфология покрытия напрямую зависит от концентрации полимера в растворе. Действительно, при использовании растворов с концентрацией 0,1 мг/мл полимеры образуют покрытия островкового типа с толщиной покрытия 3–5 нм (рис. 1а). Если концентрацию повысить, то на поверхности подложки образуется равномерно распределенная по поверхности подложки тонкая пленка толщиной до 3 нм (рис. 1б). Пленки гладкие и однородные, не имеют каких-либо дырок или трещин и практически бездефектны. Эти качества очень востребованы и необходимы при использовании пленок такого типа в микроэлектронике.

Одной из особенностей, присущих ПФХ как представителям класса полигетероариленов, является их довольно низкая температура размягчения. Это свойство, оказывающее положительный эффект при переработке этого класса полимеров, препятствует их эксплуатации при повышенных температурах. С целью создания ПФХ, обладающих повышенной теплостойкостью, была предпринята попытка модификации этого класса полимеров различными способами.

Первый способ заключался в сульфировании ПФХ. Для этого была использована смесь серной кислоты с олеумом в соотношении по объему 4:1 при температуре 120 °С. В этих условиях была получена серия сульфированных ПФХ (СПФХ) в соответствии со следующей схемой реакции:



Состав сульфированных полифенилхиноксалинов общей формулы:



№ п/п	S, % весовой	X	S, % молярный
1	1.7	0.328	4.0
2	2.2	0.431	5.6
3	2.7	0.536	6.8
4	3.5	0.710	8.8
5	4.2	0.869	10.6
6	5.0	0.937	11.3
7	9.1	2.187	23.1

Как видно из данных табл. 1, при содержании 5 % S в полимере в каждом его звене в среднем содержится одна сульфогруппа, а при содержании 9 % S примерно в каждом звене предположительно два атома водорода замещены сульфогруппой. Поскольку процесс сульфирования проходит в гомогенных условиях, можно полагать, что сульфогруппы распределены равномерно по цепи.

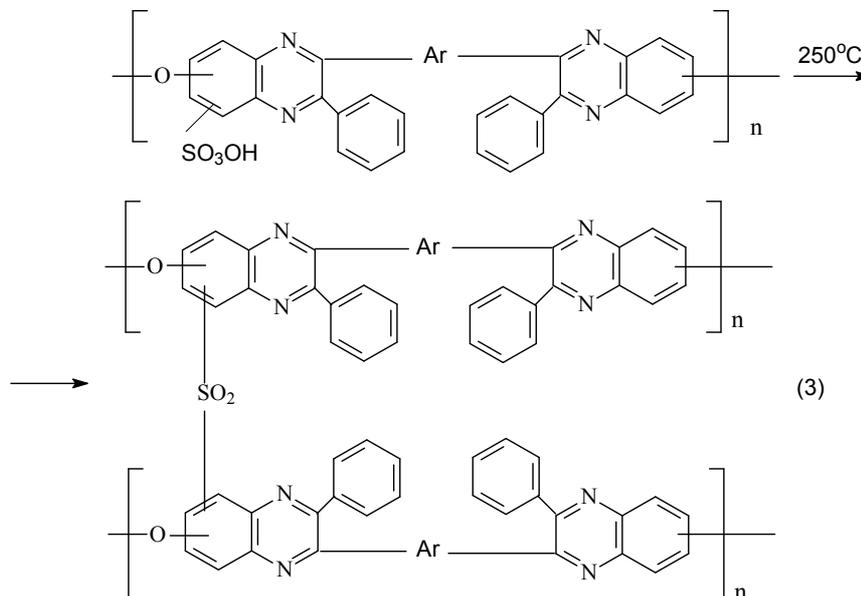
Растворы всех СПФХ проявляют «электровязкий» эффект, что является дополнительным подтверждением наличия сульфокислотных групп в составе их макромолекул.

В ИК-спектрах СПФХ присутствует полоса поглощения при 650 см^{-1} , характерная для валентных колебаний группы SO_3H [3].

Из СПФХ с содержанием серы 9 % были получены прочные прозрачные пленки. Готовые пленки были подвергнуты термообработке: пленку помещали в пробирку и нагревали в течение 1 ч в вакууме при 330°C .

Содержание серы после проведения термообработки составило 7,43 %.

После такой термообработки СПФХ не только перестают растворяться в присущих исходному СПФХ растворителях, таких как N-МР, но даже набухать в о-фосфорной кислоте. Можно предполагать, что при повышенных температурах происходит десульфирование СПФХ с образованием довольно прочной сетчатой структуры (схема 3):



В течение 3 месяцев термообработанная пленка, погруженная в о-фосфорную кислоту, сохраняла свои размеры и форму. Последний факт позволяет рассчитывать на эффективность использования таких полимеров в качестве протонопроводящих мембран, допированных о-фосфорной кислотой.

Осуществлен синтез СПФХ из мономеров непосредственно в серной кислоте, играющей роль растворителя. СПФХ, полученные таким способом, имели невысокие вязкостные характеристики и не являлись пленкообразующими. При добавлении в систему олеума были синтезированы высокомолекулярные СПФХ.

Предварительная оценка зависимости проводимости мембран СПФХ при комнатной температуре показала, что увеличение степени сульфирования приводит к достаточно высокой проводимости. Так, при содержании серы 8 % проводимость достигает величины $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

Таблица 2

Зависимость проводимости СПФХ-мембран от содержания серы.

Содержание серы, %	Толщина, мкм	Сопротивление, Ом	Проводимость, См·см ⁻¹
0,7% S	20	изолятор	
1,7% S	40	820	$4,9 \cdot 10^{-6}$
6% S	20	16	$1,3 \cdot 10^{-4}$
8% S	40	1,7	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Относительная влажность воздуха 75 %, температура 22 °С

Еще одним способом, позволяющим получать ПФХ с реакционноспособными заместителями, является использование для их синтеза мономеров специфического строения.

В качестве схемы, приводящей к новым полифенилхиноксалинам, была выбрана постадийная реакция, предполагающая синтез карбоксилированных полифенилхиноксалинов (КПФХ).

Синтез КПФХ был осуществлен с использованием в качестве исходного соединения 4,4'-бис(фенилглиоксалил)бензила (I). Это соединение было получено в соответствии со схемой 4:

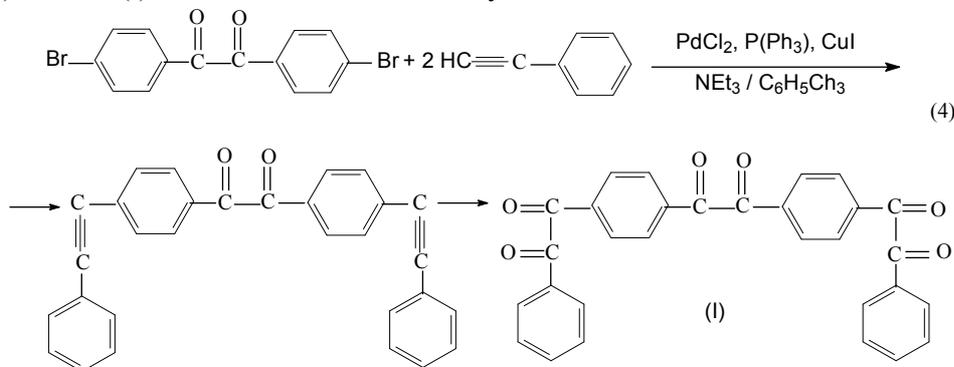
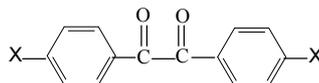


Таблица 3

Некоторые свойства соединений общей формулы



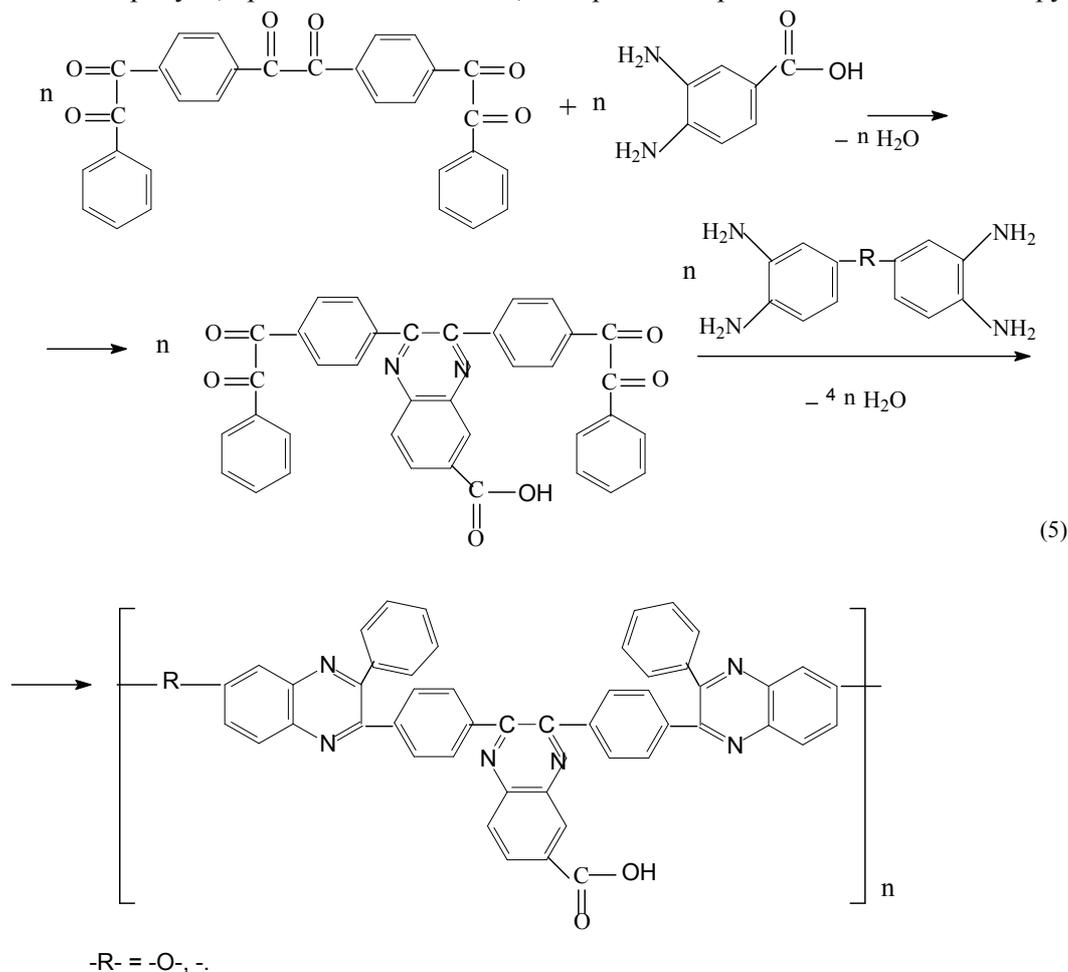
-X	T _{пл.} , °С	Элементный анализ, найдено / вычислено, %		Выход, %
		С	Н	
	183-185	88.91 87.80	4.87 4.40	96
	215-217	75.80 76.00	3.70 3.80	65

В ИК-спектре 4,4'-бис-(фенилэтинил)бензила обнаружены максимумы поглощения в областях 1680 см^{-1} и 2214 см^{-1} , соответствующие α -дикарбонильным группам и ацетиленовым фрагментам соответственно.

В ИК-спектре соединения I обнаружены максимумы поглощения при 1680 см^{-1} , но не было максимумов при 2214 см^{-1} [3].

Взаимодействие I с эквимолярным количеством 3,4-диаминобензойной кислоты сопровождалось образованием бис(α -дикетона), содержащего 6(7) карбоксихиноксалиновый цикл, а последующая обработка этого продукта бис-(*o*-фенилендиаминами) приводила к получению КПФХ, содержащих карбоксильную группу в боковом заместителе (схема 5).

Реакционная схема 5 несколько формализована, поскольку на первой стадии реакции может образоваться не только продукт, приведенный на схеме, но и ряд изомерных и дизамещенных структур.



Можно полагать, что центральная α -дикетонная группа в 4,4'-бис(фенилглиоксалил)бензиле более реакционноспособна по сравнению с терминальными α -дикетонными группами вследствие ее соседства с двумя электроноакцепторными группами, что позволяет надеяться на ее избирательную реакцию с 3,4-диаминобензойной кислотой.

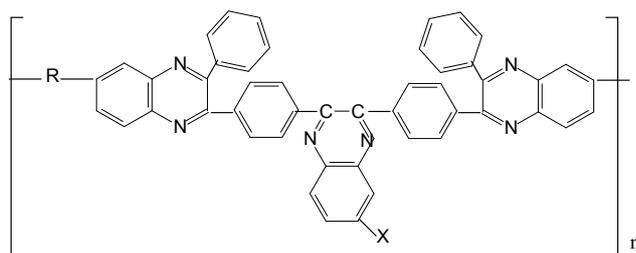
Все КПФХ были растворимы. Их строение подтверждено данными ИК-спектрального анализа; в ИК-спектрах обоих КПФХ присутствуют полосы поглощения в областях 1608 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи $\text{C}=\text{N}$ хиноксалинового цикла и в области $2500\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям свободной группы OH карбоксила. В то же время в спектрах отсутствуют полосы поглощения в области 1680 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям α -дикарбонильной группы [3].

Косвенным подтверждением наличия в КПФХ карбоксильных групп является «полиэлектrolитный эффект», наблюдаемый при исследовании зависимости приведенной вязкости раствора полимера от разбавления.

Вязкостные характеристики синтезированных КПФХ приведены в табл. 4.

Таблица 4

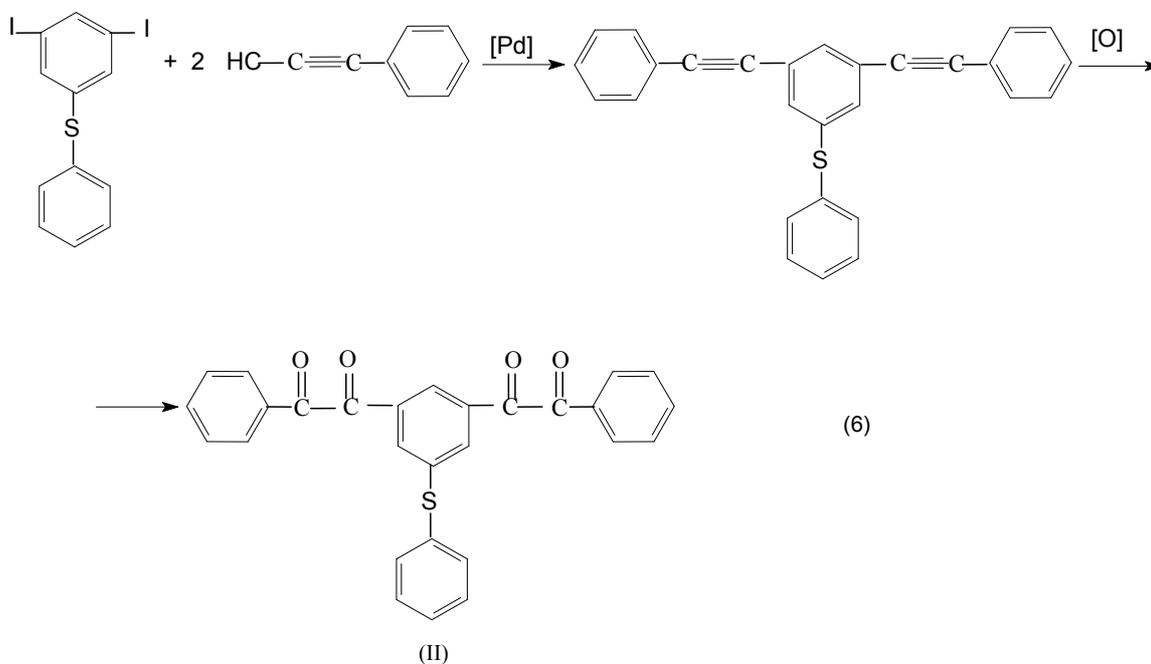
Вязкостные характеристики карбоксилированных полифенил-хиноксалинов общей формулы:



—R—	—X	$\eta_{\text{прив}}$ (N-МП, 25 ⁰ С), дл/г
—	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	0.28
—O—	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	0.15

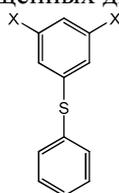
Как видно из табл. 4, образцы КПФХ обладают сравнительно низкими приведенными вязкостями растворов. Это, возможно, объясняется частичным образованием высоковетвленных структур, которые могут обладать невысокими вязкостными характеристиками даже при высоких молекулярных массах.

Еще одним способом введения реакционноспособных заместителей в ПФХ является использование в качестве мономера нового бис(α -дикетона) – бис(фенилглиоксалил)дифенилсульфида (II). Его получали из 3,5-дйоддифенилсульфида, проводя последующее кросс-сочетание этого продукта с двукратным мольным количеством фенилацетилена и окисление полученного таким образом 3,5-бис(фенилэтинил)дифенилсульфида до II (схема 6):



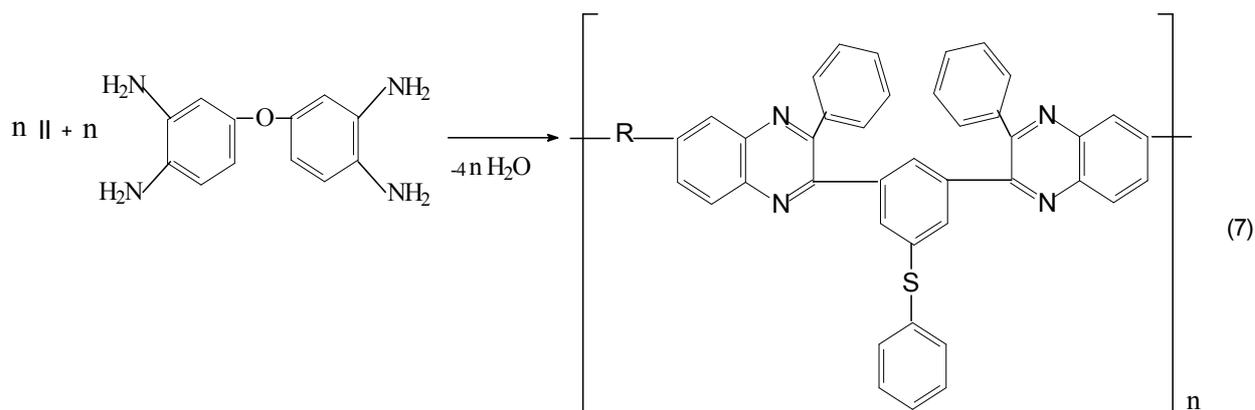
Строение II было подтверждено данными элементного анализа (табл.4), ИК-, ЯМР ¹H- и масс-спектрального анализа. Некоторые характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 5.

Некоторые характеристики дизаещенных дифенилсульфидов общей формулы:



-X	Т.пл. °С	Элементный анализ				Выход, %
		Найдено Вычислено %				
		C	H	S	I	
-I.	81-84	33.01 32.90	1.69 1.82	7.43 7.38	57.70 57.90	47
	67-70	87.04 87.04	4.73 4.66	8.08 8.20	-	56
	- масло	73.80 74.66	4.10 4.00	7.92 7.10	-	26

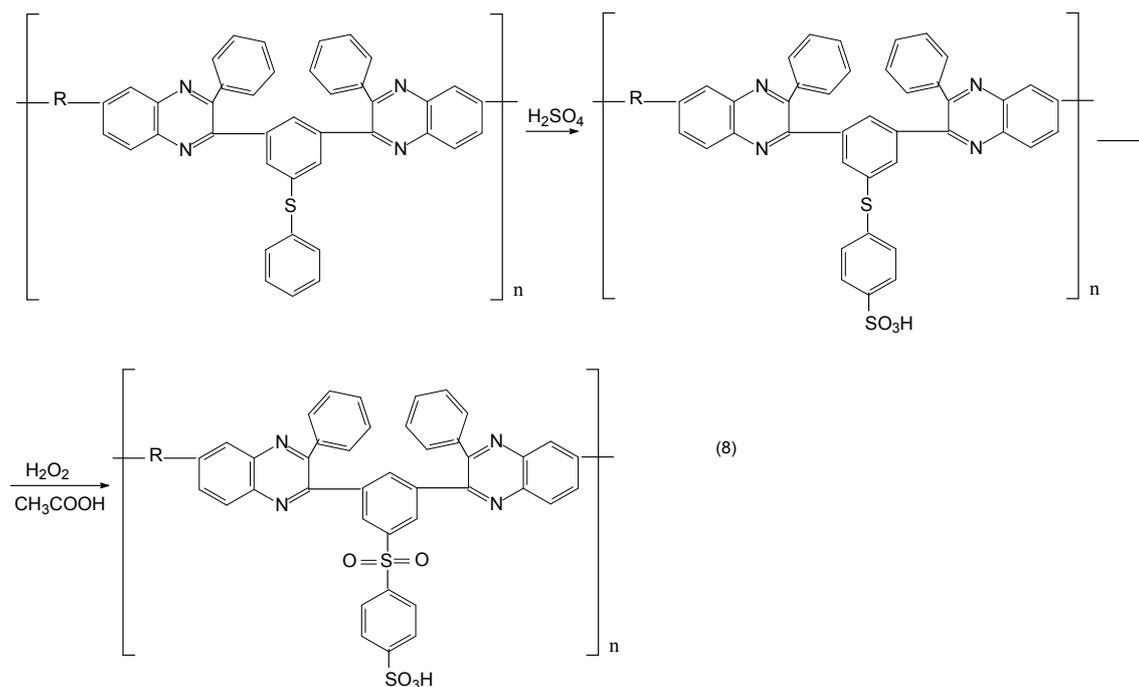
*3,5-Дийоддифенилсульфид был любезно предоставлен сотрудниками ИОХ РАН
Синтез ПФХ на основе II был осуществлен в соответствии со схемой 7:



Реакцию проводили в смеси хлороформа с метанолом (10/1) при 20 °С в течение 2 часов. Строение полученного ПФХ было подтверждено данными ИК-спектроскопии. В спектре полимера содержались максимумы поглощения в области 1613 см⁻¹, относящиеся к связям С=N хиноксалинового цикла [3], и отсутствовали максимумы поглощения в области 1680 см⁻¹, характерные для α-дикарбонильных групп.

Полученный ПФХ хорошо растворим в хлороформе и N-МП; η_{прив.} его раствора в N-МП составляла 0,5 дл/г. Температура размягчения ПФХ, определенная методом термомеханического анализа, составляла 235 °С и была ниже температуры стеклования традиционного ПФХ. Наблюдаемые различия могут быть связаны как с влиянием дополнительных фенилсульфидных заместителей, выполняющих функции «химических пластификаторов», так и с невысокими вязкостными характеристиками ПФХ.

Строение ПФХ открывает интересные перспективы превращения его в сульфированные полимеры. Так, наиболее вероятным местом введения сульфогруппы при сульфировании ПФХ является положение 4 по отношению к сульфидному мостику. Последующее окисление сульфидной группы до сульфоновой в сульфированном ПФХ может привести к получению полимеров, содержащих сульфокислотные группы в положениях 4 к сульфоновым мостикам (схема 8).



Наличие электроноакцепторной SO_2 -группы в пара-положении по отношению к группе SO_3H в данном полимере определяет повышенную подвижность атома водорода кислотных групп и, соответственно, повышенную протонную проводимость мембран на основе подобных полимеров. Эффективность таких «сульфид-сульфоновых» превращений была продемонстрирована ранее на примере сульфированных полиариленсульфидов [4].

Библиография

1. Wrasidlo W.J. Thermal analysis of aromatic polymers: motions in polyphenylquinoxalines // *Polymer Preprints*. 1971. N 12. P. 755–762.
2. Bruma M. *Handbook of thermoplastics* / ed. by O. Olabisi. New York: Marcel Dekker, 1997. 798 p.
3. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностранная литература, 1963. 591 с.
4. Русанов А.Л., Булычева Е.Г., Бугаенко М.Г., Добровольский Ю.А., Писарева А.В., Шевелев С.А., Дутов М.Д., Серушкина О.В. Полимераналогичные превращения типа «сульфид–сульфон» как подход к созданию протонпроводящих мембран с улучшенными эксплуатационными характеристиками // *Fundamental problems of solid ionics: theses 9th International Meeting*. Chernogolovka, 2008. 156 с.

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИИ ТРАНСЭТЕРИФИКАЦИИ В СМЕСЯХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ/ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ НА ИХ ПРОЧНОСТЬ

*Микитаев М.А., Козлов Г.В., Микитаев А.К.

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

*mikitaev@mail.ru

Показано, что при переработке смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат в экструдере могут быть реализованы два типа взаимодействий между компонентами смеси – физические и химические. Первые из указанных взаимодействий реализуются как формирование адгезионных контактов, а вторые – как реакция трансэтерификации. Тип взаимодействий сильно влияет на свойства указанных смесей.

Ключевые слова: полимерная смесь, взаимодействия, адгезия, трансэтерификация, прочность.

THE INFLUENCE OF TRANSESTERIFICATION REACTION IN BLENDS POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)/POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) ON THEIR STRENGTH

Mikitaev M.A., Kozlov G.V., Mikitaev A.K.

Kabardino-Balkarian State University

It has been shown that two types of interactions between blend components (physical and chemical ones) can be realized at blends poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) in extruder. The first from the indicated interactions is realized as adhesional bondings formation and the second one – as transesterification reaction. The interaction type influences strongly on the indicated blends properties.

Keywords: polymer blend, interactions, adhesion, transesterification, strength.

Введение. Как известно [1–4], при получении смесей полиэфиров при достаточно высоких температурах между компонентами этих смесей может протекать реакция трансэтерификации. Влияние этой реакции на прочность смесей исследовано в работах [3, 4], где было показано существенное снижение этого механического параметра по мере интенсификации реакции трансэтерификации. По существу этому эффекту было дано только неполное и частное объяснение, например, увеличение степени кристалличности смесей [4]. Поскольку этот эффект носит общий характер, и для его подавления в смеси вводятся специальные ингибиторы [3], то целью настоящей работы является общая структурная трактовка эффекта снижения прочности по мере протекания реакции трансэтерификации в смесях полиэфиров с использованием методов фрактального анализа.

Эксперимент. Использована зависимость прочности на раздир τ от времени нахождения в экструдере t при температуре 533 К для смеси полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат (ПЭТ/ПБТ) с содержанием ПЭТ 60 масс. % [3]. Величина константы скорости реакции k_p принята для указанной температуры согласно данным работы [1]. Величина исходной фрактальной размерности макромолекулярного клубка для указанной смеси ПЭТ/ПБТ приведена в работе [5].

Результаты и обсуждение. В работе [3] приведена зависимость прочности на раздир τ от времени выдержки в экструдере t для смеси ПЭТ/ПБТ, которая имеет экстремальный характер, а именно – наблюдается максимум τ при $t=240$ с, после чего происходит существенное снижение τ примерно в 2,5 раза. При $t \leq 240$ с реализуется линейный рост τ по мере увеличения t , который дается примерно как $t^{1/4}$. Такая зависимость предполагается как теорией рептации [6], так и фрактальной концепцией [7]. Таким образом, зависимость $\tau(t)$ разбивается на два участка: на первом реализуется формирование аутогезионного соединения ПЭТ–ПБТ, которое подчиняется общим законам этого явления, а на втором участке реализуется реакция трансэтерификации, приводящая к снижению прочности на раздир смеси ПЭТ/ПБТ. Рассмотрим этот эффект количественно, используя представления фрактального анализа [8].

Константа скорости реакции k_p для любой реакции высокомолекулярных соединений, в том числе и реакции трансэтерификации, определяется следующим соотношением [8]:

$$k_p \sim t^{(1-D_f)/2}, \quad (1)$$

где D_f – фрактальная размерность макромолекулярного клубка.

Используя величину $D_f=1,622$ [5], можно рассчитать константу c_1 в соотношении (1) и затем определить временную зависимость D_f при условии $k_p=\text{const}$. Эти оценки показали снижение величины D_f в интервале $t=180-540$ с. Изменение величины D_f определяет вариацию числа пересечений (контактов) макромолекулярных клубков компонент смеси в граничном слое аутогезионного соединения N_k [9]:

$$N_k \sim R_g^{2D_f-d}, \quad (2)$$

где R_g – радиус инерции макромолекулярного клубка, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

Плотность сетки макромолекулярных зацеплений v_e связана с величиной N_k следующим уравнением [10]:

$$v_e = 0,61 \times 10^{22} N_k^3, \quad \text{м}^{-3}. \quad (3)$$

В свою очередь, молекулярная масса участка цепи между точками ее фиксации (узлами макромолекулярных зацеплений, химическими шивками, нанокластерами и т.п.) M_e определяется следующим образом [11]:

$$M_e = \frac{\rho N_A}{v_e}, \quad (4)$$

где ρ – плотность полимера, которая для смесей ПЭТ/ПБТ принята равной средней величине плотностей этих полимеров, т.е. $\rho=1375$ кг/м³, N_A – число Авогадро.

Далее величину τ (τ^T) можно оценить теоретически, используя следующее соотношение [11]:

$$\sigma_p \sim \left[\frac{\rho}{M_c} \left(1 - \frac{M_c}{M_n} \right) \right]^{5/6}, \quad (5)$$

где σ_p – напряжение разрушения в испытаниях на растяжение, M_c – критическая молекулярная масса, при достижении которой в полимере образуется непрерывный каркас макромолекулярных зацеплений, \overline{M}_n – среднечисловая молекулярная масса.

Величины M_c и M_e связаны между собой следующим соотношением [11]:

$$M_c \approx 2M_e. \quad (6)$$

Поскольку коррекционный член $(1-M_c/\overline{M}_n)$ в соотношении (5) меняется незначительно ($\overline{M}_n \gg M_c$), то в дальнейшем он не учитывался, а для определения коэффициента пропорциональности c_2 в указанном соотношении в условиях испытаний на раздир параметр σ_p заменен на τ , и величина c_2 определена для $t=240$ с по известным значениям τ и M_e . Затем были рассчитаны теоретические значения прочности на раздир τ^T согласно соотношению (5) для двух случаев. В первом случае в указанном соотношении величина R_g принималась постоянной и равной 15 нм, а во втором параметр R_g был рассчитан согласно формуле [12]:

$$R_g = l_0 \left(\frac{C_\infty N}{6} \right)^{1/D_f}, \quad (7)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная для ПЭТ и ПБТ 0,2135 нм [13], C_∞ – характеристическое отношение, равное для указанных полимеров 4,21 [13], N – степень полимеризации, принятая в первом приближении равной 350 [2].

На рис. 1 и 2 приведено сравнение рассчитанных согласно уравнению (5) τ^T при указанных выше методах оценки R_g и полученных экспериментально τ -значений прочности на раздир как функции продолжительности пребывания смеси в экструдере t для смеси ПЭТ/ПБТ. Кроме того, на этих графиках приведены временные зависимости τ , соответствующие критерию формирования аутогезионного соединения компонент смеси, т.е. $\tau \sim t^{1/4}$ [6, 7]. Это сравнение имеет одинаковый принципиальный характер, а различие наблюдается в двух аспектах. Во-первых, при условии $R_g=\text{const}$ получены гораздо более высокие значения τ^T в области малых t ($t \leq 240$ с) и, во-вторых, использование указанного условия дает несколько большее среднее расхождение между τ и τ^T при $t \geq 300$ с (15,3 и 12,9 % соответственно).

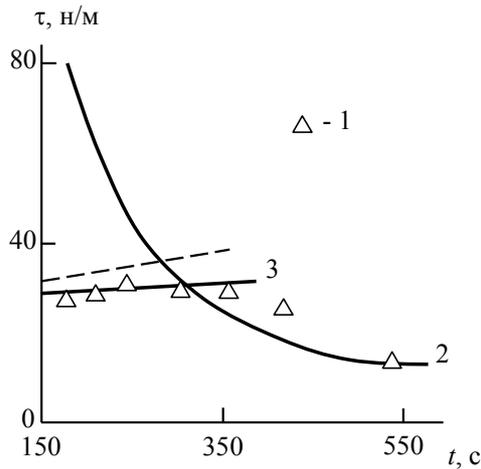


Рис. 1. Зависимости прочности на раздир τ от продолжительности переработки в экструдере t для смеси ПЭТ/ПБТ: 1 – экспериментально полученные данные; 2 – расчет согласно уравнению (5) при условии $R_g = \text{const} = 15$ нм; 3 – зависимость $\tau(t^{1/4})$

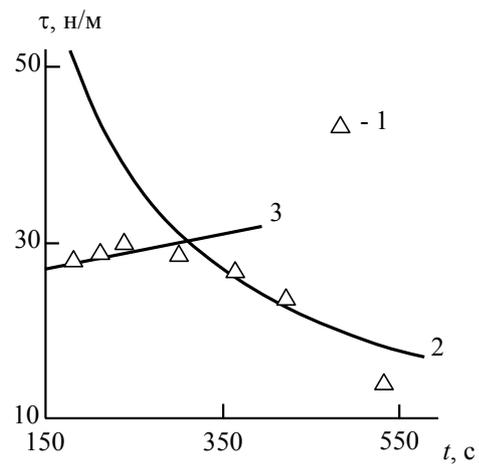


Рис. 2. Зависимости прочности на раздир τ от продолжительности переработки в экструдере t для смеси ПЭТ/ПБТ: 1 – экспериментально полученные данные; 2 – расчет согласно уравнению (5) при условии оценки R_g согласно формуле (7); 3 – зависимость $\tau(t^{1/4})$

Сходство графиков, приведенных на рис. 1 и 2, позволяет дать следующую картину формирования структуры смесей ПЭТ/ПБТ с содержанием ПБТ 60 масс. % как функции продолжительности их пребывания в экструдере t при температуре 533 К при малых t ($t \leq 300$ с) реакция трансэтерификации не реализуется, на что указывают два наблюдения: соответствие зависимости $\tau(t)$ условию $\tau \sim t^{1/4}$, которое предполагает формирование аутогезионного соединения ПЭТ-ПБТ [6, 7], и большое расхождение теоретических τ^T и полученных экспериментально τ -значений прочности на раздир. При $\tau \geq 300$ с реализуется реакция трансэтерификации, определяющая достаточно хорошее соответствие значений τ и τ^T и приводящая к изменению структуры рассматриваемой смеси ПЭТ/ПБТ, а именно – к снижению D_f от 1,716 до 1,649 в интервале $t = 300$ –540 с и соответствующему уменьшению v_e и τ^T . Таким образом, процесс переработки смесей ПЭТ/ПБТ (и вообще смесей, подвергающихся процессу трансэтерификации) можно разделить на две стадии: при малой продолжительности переработки смесей в экструдере реализуются физические взаимодействия компонент, определяющие повышение их прочности, а при некотором пороговом значении t начинаются химические взаимодействия, т.е. реакция трансэтерификации, приводящая к снижению прочности смесей. Практическим выводом из графиков рис. 1 и 2 является необходимость использования оптимальной продолжительности переработки смесей, склонных к реакции трансэтерификации, при которой реализуются максимально возможные физические взаимодействия, но еще не начинаются химические (т.е. реакция трансэтерификации). Для рассматриваемой смеси ПЭТ/ПБТ это оптимальное время составляет 4–5 мин. Отметим, что указанная величина t является типичной при переработке подобных смесей [14].

Выводы. Результаты настоящей работы продемонстрировали, что при переработке смеси ПЭТ/ПБТ в экструдере при достаточно высоких температурах могут быть реализованы два типа взаимодействий между компонентами смеси: физические и химические. Первые из указанных взаимодействий реализуются как формирование аутогезионных контактов, вторые – как реакция трансэтерификации. Если физические взаимодействия повышают прочность на раздир рассматриваемой смеси, то химические взаимодействия могут ее существенно (до 2,5 раз) снижать. Поэтому существует оптимальная продолжительность переработки при высоких температурах смесей, склонных к реакции трансэтерификации.

Библиография

1. Devaux J., Godard P., Mercier J.P. Bisphenol-A polycarbonate-poly(butylene terephthalate) transesterification. IV. Kinetics and mechanism of the exchange reaction // J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20, N 10. P. 1901–1907.
2. Kimura M., Porter R.S. Blends of poly(butylene terephthalate) and a polyarylate before and after transesterification // J. Polymer Sci.: Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21, N 2. P. 367–378.

3. Porter R.S., Wang L.-H. Compatibility and transesterification in binary blends // *Polymer*. 1992. V. 33, N 10. P. 2019–2030.
4. Lee S.-S., Kim J., Park M., Lim S., Choe C.R. Transesterification reaction of BaSO₄-filled PBT/poly(ethylene terephthalate) blend // *J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys.* 2001. V. 39, N 12. P. 2589–2597.
5. Микитаев М.А., Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В. Влияние типа переработки смесей полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на их ударную вязкость // *Известия КБГУ*. 2014. Т. 4, № 6. С. 57–61.
6. Boiko Yu.M., Prud'homme R.E. Strength development at the interface of amorphous polymers and their miscible blends, below the glass transition temperature // *Macromolecules*. 1998. V. 31, N 19. P. 6620–6626.
7. Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Временная зависимость прочности аутогезионного контакта аморфных полимеров // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. Т. 16, № 2. С. 228–231.
8. Козлов Г.В., Микитаев М.А. Фрактальная физика синтеза полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 341 с.
9. Vilgis T.A. Flory theory of polymeric fractals – intersection, saturation and condensation // *Physica A*. 1988. V. 153, N 2. P. 341–354.
10. Яхьяева Х.Ш., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Взаимосвязь пересечений макромолекулярных клубков и плотности зацеплений для аутогезии аморфных полимеров // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2014. Т. 11, № 2. С. 206–209.
11. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
12. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. The fractal physical chemistry of polymer solutions and melts. Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2014. 316 p.
13. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers // *Macromolecules*. 1983. V. 16, N 9. P. 1722–1728.
14. Murff S.R., Barlow J.W., Paul D.R. Thermal and mechanical behavior of polycarbonate-poly(ethylene terephthalate) blends // *J. Appl. Polymer Sci.* 1984. V. 29, N 12. P. 3231–3240.

ПОЛУЧЕНИЕ РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ В ВОДЕ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

*Пестрикова А.А.¹, Тузова С.Ю.¹, Николаев А.Ю.², Никитин Л.Н.²

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

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

*vifsla.girl@mail.com

Разработана новая методика получения редиispersируемых в воде полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода, позволяющая сократить количество стадий синтеза и упростить его аппаратное оформление.

Ключевые слова: редиispersируемые полимеры, сверхкритический диоксид углерода.

GETTING REDISPERSIBLE POLYMERS BY SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Pestrikova A.A.¹, Tuzova S.Y.¹, Nicolaev A.Y.², Nikitin L.N.²

¹Russian Chemical-Technological University of D.I. Mendeleev

²Science Institute of Organoelement Compounds AN INEOS RAS

In this paper we have developed new procedure for the preparation of redispersible in water polymers in supercritical carbon dioxide, reduces the number of production steps and simplify the hardware design of the synthesis process.

Keywords: redispersible polymers, supercritical carbon dioxide.

В настоящее время в связи с постоянно повышающимися экологическими требованиями к охране окружающей среды наблюдается устойчивая тенденция к использованию в качестве растворителей для синтеза полимеров экологически благоприятных неорганических сред, в том числе сверхкритических флюидов [1, 2].

Сверхкритические флюиды – форма агрегатного состояния вещества, в которую способны переходить многие органические и неорганические вещества при достижении определенных критических параметров – температуры и давления. Нужно лишь, чтобы вещество не разлагалось при критической температуре [3, 4].

Преимущества и перспективность использования сверхкритического диоксида углерода в полимерной химии позволили авторам разработать способ синтеза в данном растворителе одних из наиболее востребованных типов полимерных материалов – редиispersируемых полимеров [5].

Редиispersируемые в воде полимеры – полимерные порошки, которые при диспергировании могут быстро образовывать стабильные водные дисперсии, способные в дальнейшем к формированию на поверхности тонкой полимерной пленки. Следует отметить, что химическая природа таких полимеров должна сочетать в себе абсолютно противоположные свойства – гидрофильность и гидрофобность. Это позволяет как обеспечить устойчивую водно-дисперсионную систему, так и противодействовать смываемости после формирования покрытия. Нейтральный неорганический растворитель (вода), используемый при получении дисперсий на основе редиispersируемых полимеров, позволяет получать экологически безопасные материалы.

Редиispersируемые полимеры обладают рядом несомненных достоинств по сравнению с классическими органическими и водными растворами/дисперсиями полимеров: нетоксичностью, пожаро/взрывобезопасностью; стабильностью состава из-за отсутствия седиментационных процессов и химических реакций при длительном хранении; дешевизной упаковки, складирования и транспортировки; хранение и транспортировка редиispersируемых полимеров возможны даже в экстремально сложных климатических условиях (от –40 до +40 °С) без изменения характеристик редиispersируемого полимера.

Основными недостатками традиционной методики синтеза редиспергируемых полимеров являются: большое количество отходов производства – органических растворителей и воды, – которые впоследствии необходимо утилизировать; сложность аппаратного оформления многоступенчатого процесса получения.

Одним из перспективных путей решения перечисленных проблем является синтез редиспергируемых полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода, способном выполнять роль растворителя в данном процессе, что значительно упростит процесс их получения, поскольку при этом удастся избежать главной экологической проблемы – большого количества растворителей, которые приходится удалять из готового продукта. Кроме того, при удалении газообразного CO_2 из зоны реакции по окончании синтеза решается вторая технологическая задача – готовый продукт легко и быстро очищается от остатков мономеров.

Как видно из изложенного, достоинства предложенной технологии синтеза редиспергируемых полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода сводятся к следующему:

- упрощение технологического процесса синтеза редиспергируемых полимеров путем уменьшения количества технологических стадий (отсутствует стадия выделения полимера из растворителя, поскольку по окончании синтеза растворитель достаточно просто удалить из редиспергируемого полимера, поскольку при переводе CO_2 из сверхкритического в обычное состояние он самостоятельно удаляется из зоны реакции;

- получение конечного продукта непосредственно в порошковом виде, величину дисперсности которого можно регулировать условиями синтеза (температурой и давлением);

- отсутствие жидких отходов;

- возможность использования диоксида углерода циклически;

- утилизация диоксида углерода, являющегося одним из наиболее частых побочных продуктов множества технологических процессов на различных производствах.

Авторами были получены редиспергируемые акриловые сополимеры по традиционному способу (эмульсионной полимеризацией в водной среде) с последующим выделением полимера распылением и по методике, разработанной авторами, т.е. в среде сверхкритического диоксида углерода.



Рисунок. Способы получения редиспергируемых в воде полимеров

Полученные по обеим методикам продукты синтеза исследовали с помощью метода ИК-спектроскопии. Из этих данных было установлено, что синтезированный в сверхкритическом диоксиде углерода редиспергируемый сополимер акрилатного типа обладал теми же характеристиками, что и полимер, синтезированный по традиционной методике (с выделением конечного продукта из растворителя распылением), о чем свидетельствует тождественность их ИК-спектров.

Таким образом, предложенный способ синтеза редиспергируемых полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода является крайне перспективным и экологически благоприятным. Синтезированные в среде сверхкритического CO_2 редиспергируемые в воде полимеры можно применять как при получении водных дисперсий с целью получения тонких защитных полимерных пленок, так и для мо-

дифицирования неорганических вяжущих для лакокрасочной, строительной и других областей использования. Разработанный способ синтеза позволяет не только облегчить технологический процесс получения, но и получить указанные полимеры с широким диапазоном заранее заданных эксплуатационных характеристик, обусловленных широкой областью применения релдиспергируемых в воде полимеров.

Библиография

1. Рыбалтовский А.О., Аксенов А.А., Герасимова В.И. и др. Синтез наночастиц серебра в матрице сшитого олигоуретанметакрилата // *Сверхкритические флюиды: теория и практика*. 2008. Т. 3, № 1. С. 50–58.
2. Savage Ph.E., Gopalan S., Mizan T.I. et al. Reactions at supercritical conditions: Applications and fundamentals // *AIChE Journal*. 1995. V. 41. P. 1723–1778.
3. Gorkovenko M.Yu., Yurkov G.Yu., Buslaeva E.Yu., Gubin S.P. Reactions of nanoparticles inside a polyethylene matrix: Reduction of lead(II) and mercury(II) oxides by supercritical isopropanol // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2006. V. 51, N 1. P. 51–56.
4. *Supercritical fluids – fundamentals for application* / eds. E. Kiran, J.M.H. Levelt Sengers Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1994. 467 p.
5. Тузова С.Ю., Николаев А.Ю., Никитин Л.Н., Пестрикова А.А., Горбунова И.Ю. Получение релдиспергируемых полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т. 60, № 6. С. 800.

ОГНЕСТОЙКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ СОПОЛИКАРБОНАТЫ

*Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л., Бидов И.Т.

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

*bazheva@mail.ru

Синтезированы и изучены основные свойства сополикарбонатов на основе бисфенолов 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2), 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБ-С-2) и бисхлорформиата 4,4'-диоксидифенилпропана. Определены закономерности синтеза сополимеров методом акцепторно-каталитической поликонденсации, установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами. Показано, что сополикарбонаты обладают высокой огне-, тепло-, термостойкостью.

Ключевые слова: сополикарбонат, огнестойкость, термостойкость, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен.

FAREFOOL HALOGEN-CONTAINING COPOLYCARBONATES

Bazheva R.Ch., Kharaev A.M., Bazhev A.Z., Inarkieva Z.I., Beslaneeva Z.L., Bidov I.T.

Kabardino-Balkarian State University

Copolyarbonates on the base bisphenols 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene (C-2), 1,1-dichloro-2,2-di-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene (TB-2) are synthesized and studied the basic properties. The regularities of the synthesis of the copolymers by acceptor-catalytic polycondensation, the interrelation between the composition, structure and properties. It is shown, that the copolyarbonates have high fire-, heat- and heat resistance.

Keywords: copolycarbonate, fire resistance, heat resistance, 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene, 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene.

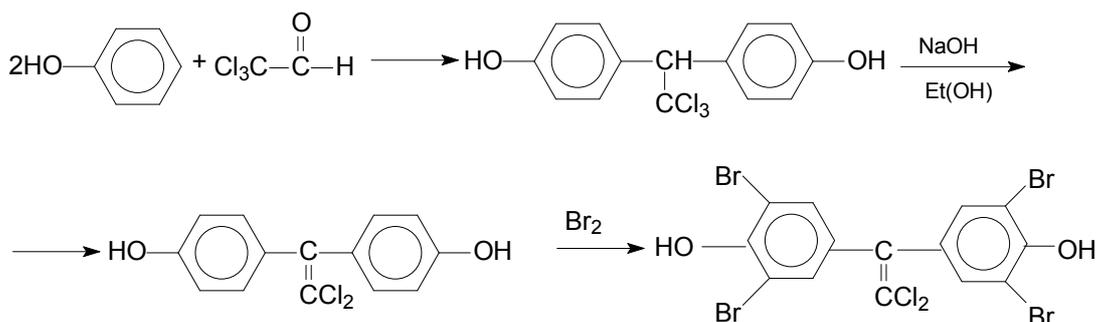
Повышенные требования по огнестойкости в настоящее время являются обязательными при применении полимерных материалов во многих областях промышленности. Поэтому снижение воспламеняемости и горючести полимеров, создание пожаробезопасных материалов остается актуальной проблемой, требующей постоянного внимания и неотложного решения. Одним из путей снижения горючести полимеров является введение в их макромолекулу атомов галогена. Известно, что присутствие атомов хлора (и особенно брома) в полимере эффективно содействует уменьшению горючести. Пониженная горючесть полимеров со связями С–Вг, С–Сl обусловлена процессами, ингибирующими в поверхностной и предпламенной зонах воспламенение и развитие горения из-за выделения большого объема негорючих газообразных продуктов.

Поликарбонат на основе бисфенола А (ПК) относится к числу наиболее применяемых конструктивных термопластов с уникальным сочетанием потребительских свойств. Однако, несмотря на ряд уникальных свойств, поликарбонат на основе бисфенола А имеет ряд недостатков, в частности, низкая стойкость к средам основного характера, невысокая огнестойкость, высокие внутренние напряжения в изделиях, медленно идущие релаксационные процессы, высокая вязкость расплава и связанная с этим трудность переработки.

В литературе описаны многочисленные исследования по созданию модифицированных поликарбонатов [1–12].

В данной работе рассмотрены способы синтеза и некоторые свойства сополикарбонатов на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена и бисхлорформиата 4,4'-диоксидифенилпропана. Перспективность использования таких бисфенолов как 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена в качестве мономера для синтеза различных полимеров и олигомеров в настоящее время не вызывает сомнений [13–20].

Исходные мономеры 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен (С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен (ТБС-2) синтезировали из фенола и хлораля по следующей схеме:



Полученные бисфенолы С-2 и ТБС-2 очищали перекристаллизацией из водного этилового спирта при соотношении вода:спирт = 5:2. После перекристаллизации они имели температуру плавления, равную 213 и 150 °С, соответственно.

Промышленный бисфенол А очищали перекристаллизацией из толуола. Сушку проводили при 80 °С и остаточном давлении 133 Па в течение 5–6 часов. Температура плавления перекристаллизованного вещества составляла 157 °С.

Бисхлорформиат бисфенола А получали фосгенированием бисфенола А при температуре плавления 93–95 °С.

Измерение вязкости проводили вискозиметром Освальда с диаметром капилляра 0,34 мм при температуре $T=25$ °С для концентраций 0,5 г/дл.

ИК-спектры образцов снимали на ИК-спектрометре марки UR-20. Частотная область исследования 500–4000 см^{-1} . Образцы снимались в виде пленок или в виде соответствующих растворов.

Исследование кристалличности полимеров проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном K_{α} -излучении с длиной волны 1,54051 Å. Съемка велась в интервале углов $\theta - 7 \div 45^\circ$ с заданным шагом 1° в минуту при точности измерения углов дифракции 0,030 градуса.

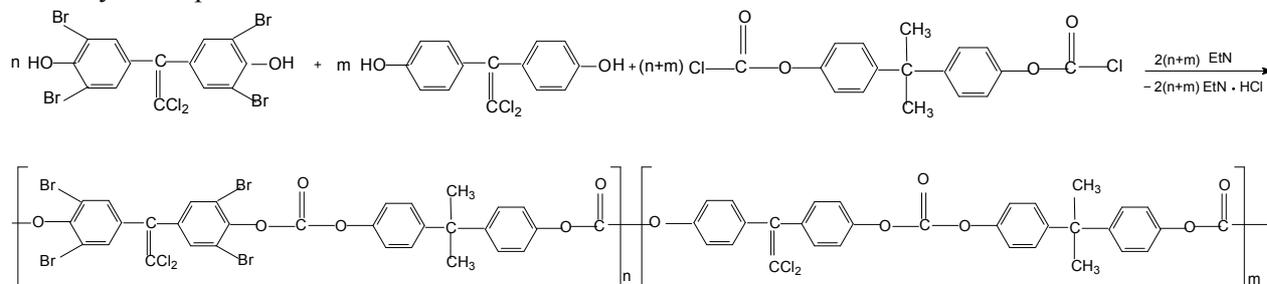
Исследование полидисперности полимеров проводилось методом турбидиметрического титрования. Титрование проводили на приборе ФЭК-56М. Для исследования применяли растворы полимеров с концентрацией 0,05 г/л; в качестве осадителя использовался изопропиловый спирт. Титрование во всех случаях проводили в пробирке, термостатированной при 20 °С при постоянной интенсивности перемешивания.

Определение концевых HO-групп проводили методом ацилирования, основанным на взаимодействии гидроксильных групп полимера с уксусным ангидридом в присутствии пиридина.

Исследование химстойкости полимеров проводили на пленочных образцах в виде диска диаметром 5 см. Образцы выдерживали в агрессивных средах при 20 °С в течение 168 часов. Взвешивание образцов проводили через каждые 24 часа.

Индексы расплава полимеров измеряли методом капиллярной вискозиметрии на грузовом капиллярном вискозиметре ИИРТ-М при постоянной нагрузке на поршень, равной 21,19 Н, и температуре 220–250 °С.

Синтез сополикарбонатов на основе смеси бисфенолов 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена проводили методом акцепторно-каталитической поликонденсации в среде 1,2-дихлорэтана в присутствии катализатора реакции и акцептора HCl триэтиламина по следующей реакции:



Благодаря высокой реакционной способности исходных веществ поликонденсация в присутствии триэтиламина осуществляется при низких температурах. В интервале температур от 10 °С до 40 °С получают полимеры с высокой $\eta_{\text{пр}}$, причем максимальные значения приведенной вязкости достигаются при температуре 20–25 °С. Реакция протекает с высокой скоростью, и максимальные значения $\eta_{\text{пр}}$ достигаются через 40–45 минут. Дальнейшее увеличение времени реакции практически не приводит к изме-

нению приведенной вязкости полимера. Сополикарбонаты, полученные по данному методу, обладают хорошей воспроизводимостью по молекулярной массе.

Варьируя соотношения исходных бисфенолов получены сополимеры различного состава.

Состав и строение полимеров охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, элементного анализа, турбидиметрического титрования, рентгеноструктурного анализа.

Так, на ИК-спектрах сополикарбонатов имеются полосы $C=O$ валентных колебаний, соответствующие $Ag-O-C(O)-O-Ag$ -группам, что свидетельствует об образовании карбонатных групп, полосы поглощения, соответствующей изопропилиденовой группе в остатке 4,4-диоксидифенилпропана ($1290-1365$, 1385 , $1415-1465$, $2930-2980$ cm^{-1}), группе $>C=CCl_2$ (980 cm^{-1}), $C-Br$ ($500-600$ cm^{-1}).

Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования свидетельствуют о том, что полученные сополикарбонаты характеризуются низкой полидисперсностью и мало различаются по растворимости в хлорированных органических растворителях. Униmodalный характер кривых подтверждает образование сополимеров, а не смеси полимеров.

Полученные полимеры хорошо растворимы во многих органических растворителях, таких как хлороформ, дихлорэтан, тетрахлорэтан, тетрагидрофуран и др.

Рентгеноструктурные исследования, проведенные на порошковых образцах с помощью дифрактометра ДРОН-6 в режиме шагового сканирования с длиной волны $1,54051$ Å, показали аморфность данных полимеров.

Температура стеклования сополикарбонатов зависит от соотношения исходных бисфенолов. На кривых ДСК для данных полимеров наблюдаются только переходы, связанные переходами сегментального характера (T_c), что свидетельствует об отсутствии микрофазового разделения блоков. Исследования показали, что T_c сополикарбонатов, найденные из кривых дифференциальной сканирующей калориметрии, лежат между T_c соответствующих гомополикарбонатов.

На рис. 1 представлена зависимость T_c блок-сополимеров от состава, найденная методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии для данных полимеров наблюдаются только переходы, связанные переходами сегментального характера (T_c), что свидетельствует об отсутствии микрофазового разделения блоков. Как и следовало ожидать, T_c зависит от количественного соотношения исходных мономеров и находится в интервале температур $175-218$ °С. С увеличением содержания мономера ТБС-2 T_c полимеров возрастает.

Следует отметить, что в указанных полимерах наблюдается широкий интервал температурных переходов $\Delta T_{пер} = T_k - T_n$ (порядка 15 ± 5 градусов в сравнении с гомополимерами, $\Delta T_{пер}$ которых $\approx 3-5$ °), что обычно наблюдается для смеси полимеров, обладающих хорошей совместимостью.

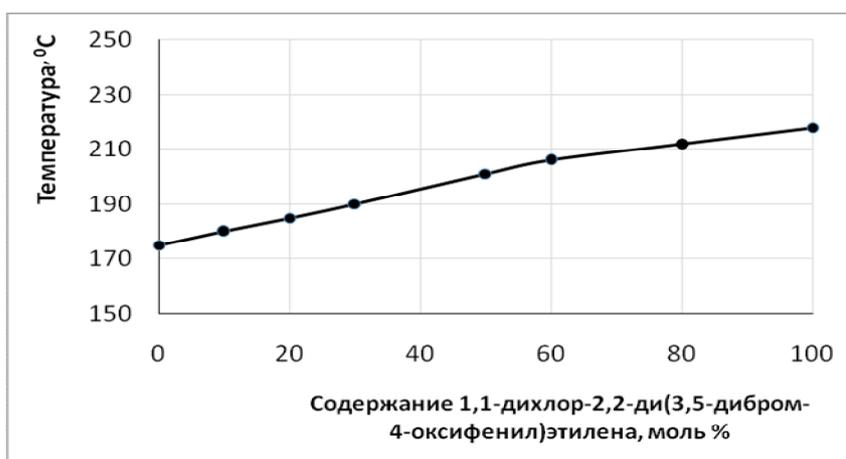


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования сополикарбонатов от соотношения исходных мономеров

Интересно отметить, что T_c сополикарбонатов не проходят через минимум (максимум), что часто наблюдается для сополимеров (и особенно для блок-сополимеров с микрофазовым разделением) при существенной разности параметров растворимости и при изменении состава, и более или менее линейно повышаются с увеличением содержания в исходной смеси бисфенола 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена.

Исследование деформационно-прочностных свойств (табл. 1) показало, что синтезированные сополикарбонаты проявляют высокую разрывную прочность при относительно низких значениях относительного удлинения. В ряду сополиэфиров с увеличением содержания мономера 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена значения разрывной прочности увеличиваются. При этом наблюдается

снижение относительного удлинения, что хорошо согласуется с предположением изменения плотности упаковки макроцепи в данных сополимерах. Наличие в сополимерах на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена атомов хлора (и особенно брома) усиливает межмолекулярное сцепление, придавая дополнительную прочность полученным полимерам.

Таблица 1

Некоторые характеристики сополикарбонатов

Соотношение мономеров, мол. %		ε _p , %	σ _p , МПа	E, ГПа
1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен	1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен			
100	0	20	87	2,4
90	10	18	89	2,5
80	20	15	90	2,6
60	40	12	95	2,8
50	50	10	98	3,2
40	60	8	99	3,6
20	80	5	105	3,9
10	90	2	110	4,4
0	100	2	117	4,8

Анализ данных по термической устойчивости сополикарбонатов показал, что химическая природа самого бисфенола в меньшей степени оказывает влияние на начало термического разложения полимеров, и температура распада определяется в основном термостойкостью сложноэфирной связи. В ряду синтезированных со-ПК на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена термостойкость увеличивается с увеличением содержания второго мономера до 60 мол %, что хорошо заметно при сравнении 2 % потерь масс, однако дальнейшее введение 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена в макромолекулу несколько снижает температуру начала деструкции (табл. 2). Интенсивные окислительные процессы полученных полимеров протекают в интервале температур 550–650 °С.

Таблица 2

Термические свойства сополимеров

Соотношение мономеров, мол %		Потери массы, %		
4,4'-диоксидифенилпропан	1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен	2%	5 %	10 %
100	0	380	410	480
90	10	385	465	530
80	20	400	449	560
50	50	410	452	580
20	80	375	422	650
10	90	370	435	650
0	100	365	429	655

Для оценки огнестойкости полученных полимерных материалов также был использован метод кислородного индекса (КИ), который характеризует минимальное содержание кислорода в системе кислорода с азотом, обеспечивающее горение полимеров.

Значения кислородного индекса, как и следовало ожидать, повышается с увеличением содержания мономера 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена в сополимере (рис. 2). Так, сополимер, содержащий 50 мол % 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена, повышает значение КИ примерно в 2,5 раза, по сравнению с поликарбонатом на основе 4,4'-диоксидифенилпропана (табл. 3).

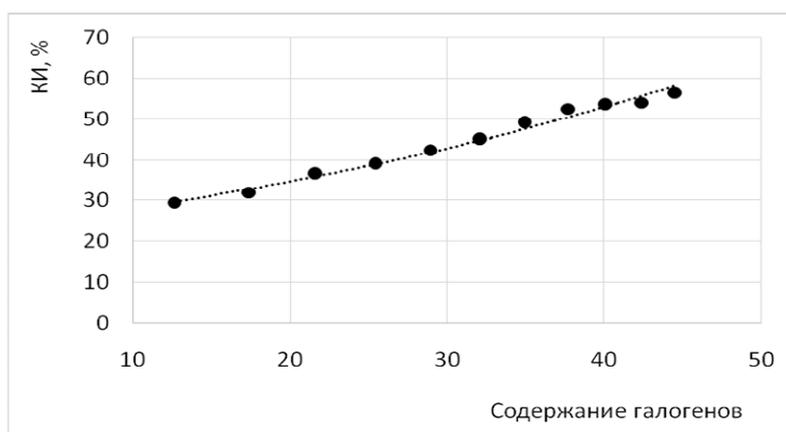


Рис. 2. Зависимость кислородного индекса от содержания атомов галогена в сополикарбонатах

Таблица 3

Значения кислородного индекса сополикарбонатов

Соотношение мономеров, мол %		Содержание			КИ, %
1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен	1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен	хлора, %	брома, %	Σ галогенов, %	
100	0	12,6	-	12,6	29,5
90	10	12,0	5,4	17,4	32,0
80	20	11,4	10,2	21,6	36,5
70	30	10,8	14,6	25,4	39,0
60	40	10,3	18,6	28,9	42,5
50	50	9,9	22,2	32,1	45,0
40	60	9,4	25,5	34,9	49,0
30	70	9,1	28,6	37,7	52,5
20	80	8,7	31,4	40,1	53,5
10	90	8,4	34,0	42,4	54,0
0	100	8,1	36,4	44,5	56,5

Все синтезированные сополимеры при контакте с пламенем (или при горении) обугливаются по поверхности. При этом образующийся слой угля действует как барьер, препятствующий переносу тепла от пламени к полимеру, что замедляет выделение газообразных продуктов пиролиза. При горении полученные полимеры не образуют капель воспламенения, т.е. не являются вторичными источниками воспламенения.

Сополикарбонаты устойчивы в разбавленных и концентрированных минеральных кислотах. Так, установлено, что выдержка сополикарбонатов в 30 %-ой серной кислоте (рис.4) в течение 10 суток приводит к незначительному изменению массы образца (0,4–0,5 % масс.). Процессу набухания и деструкции в агрессивных средах больше подвергаются со-ПК с большим содержанием мономера 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена.

Повышенная химическая стойкость со-ПК, содержащих остатки 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена, в растворах кислот и щелочей объясняется наличием объемных заместителей в виде атомов брома, стерически затрудняющих подход компонентов агрессивной среды к химически нестойким карбонатным связям. Казалось бы, наличие таких заместителей должно разрыхлять структуру полимеров и делать их более уязвимыми для агрессивных сред. Безусловно, разрыхление имеет место, однако, в данном случае эффект экранирования, вероятно, преобладает над проницаемостью аморфной структуры.

Таким образом, предложены методы синтеза новых сополикарбонатов на основе различных бисфенолов. Определены основные закономерности синтеза сополимеров методом акцепторно-каталитической поликонденсации, установлена взаимосвязь между составом, строением и свойствами. Наличие сырьевой базы для получения исходных мономеров, повышенные эксплуатационные характеристики сополиэфиров на их основе, а также высокая технологичность предложенного способа синтеза позволяют относить их к промышленно перспективным полимерным материалам.

Библиография

1. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.
2. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. Барокова Е.Б. Химическая модификация поликарбоната // Пластические массы. 2006. № 9. С. 25–31.

3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. Композиционные материалы на основе поликарбоната // Пластические массы. 2006. № 8. С. 26–31.
4. Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Chaika A.A. Composite materials based on polycarbonate (review)// International Polymer Science and Technology. V. 34, N 10, 2007. P. 27–33.
5. Радзинский С.А., Кляцкин М.А., Америк В.В., Попов В.Г. Полиэфиркарбонаты. Получение и свойства. Обзор. инф. сер. «Производство и переработка пластических масс и синтетических смол». М.: НИИТЭХИМ, 1985. 52 с.
6. Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Сторожук И.П. Синтез и некоторые свойства поликарбонат-полиалкиленоксидных блок-сополимеров // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2007. № 3. С. 42–44.
7. Бажева Р.Ч., Тасоева Л.Е., Карданова М.Ш., Сторожук И.П. Синтез и некоторые свойства поликарбонат-политетраметиленоксидных блок-сополимеров // Известия высших учебных заведений. Сев-Кав. регион. Естествен. науки. 1996. № 2. С. 40–43.
8. Журтова Р.Ч. Поликарбонат- и полиэфиркарбонат-политетраметиленоксидные блок-сополимеры: дисс. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ, 1987. 171 с.
9. Бажева Р.Ч., Сторожук И.П., Микитаев А.К., Смирнова О.В. Новые композиционные материалы на основе поликарбоната // Пластические массы. 1997. № 1. С. 4–6.
10. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Башоров М.Т., Микитаев А.К. Исследование температурных переходов в поликарбонате и поликарбонат-политетраметиленоксидных блок-сополимерах // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 8. С. 35–40.
11. Kharaev A.M., Mikitaev A.K., Bazheva R.Ch. et. al. Modified aromatic copolyesters // International Polymer Science and Technology. V. 36, N 10, 2009. P. 17–21.
12. Bazheva R.Ch., Kharayev A.M., Mikitayev A.K. et. al. Temperature transitions in polycarbonate-polytetramethyleneoxide block copolymer resins // Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. New York: Nova Science Publishers, 2006. P. 151–154.
13. Патент РФ 2413713. Мономер для поликонденсации / Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А. и др. Оpubл. 10.03.2011. Бюл. 7.
14. Патент РФ 2327710. Галогенсодержащие олигоэфирсульфоны и способ их получения / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б. и др. Оpubл. 27.06.2008. Бюл. 18.
15. Патент РФ 2327680. Ароматические олигоэфиркетоны для поликонденсации / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Истепанова О.Л. и др. Оpubл. 27.06.2008. Бюл. 18.
16. Патент РФ 2427565. Ароматические олигоэфирсы и способ получения / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Шаов А.Х. и др. Оpubл. 27.08.2011. Бюл. 24.
17. Патент РФ 2445304. Галогенсодержащие простые ароматические олигоэфирсы / Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Хараева Р.А. и др. Оpubл. 20.03.2012. Бюл. 8.
18. Патент РФ 2497839. Огнестойкие блок-сополиэфиркетоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф.К. и др. Оpubл. 10.11.2013. Бюл. 31.
19. Патент РФ 2504558. Огнестойкие блок-сополиэфирсульфоны / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. и др. Оpubл. 20.01.2014. Бюл. 2.
20. Патент РФ 2513757. Галогенсодержащие ароматические полиэфирсы / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Микитаев А.К. Оpubл. 20.04.2014. Бюл. 11.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*Бегиева М.Б.¹, Губжожкова М.Ю.¹, Чеченова З.Р.¹,
Хараев А.М.¹, Малкандуев Ю.А.¹, Пахомов С.И.², Лигидов М.Х.¹

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

²Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

*madibeg@mail.ru

Комплексообразующие свойства полимеров и сополимеров на основе N,N-диаллиламинокарбоновых кислот были исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов CuSO₄ и CoCl₂ на катионы Cu²⁺ и Co²⁺. Полимеры и сополимеры были получены реакцией радикальной полимеризации в водной среде. Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях λ_{max} , pH=const увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для определения состава комплекса установлено минимальное количество реагента, необходимое для полного связывания определяемого иона металла в комплекс. Приведены данные ИК-спектроскопии полученных комплексов.

Ключевые слова: водорастворимые полиэлектролиты, полимер, мономер, комплекс.

COMPLEXING OF PROPERTIES OF POLYMERS AND COPOLYMERS BASED ON N, N-DIALLILAMINO CARBOXYLIC ACIDS

Begieva M.B.¹, Gubzhokova M.Yu.¹, Chechenova Z.R.¹,
Charaev A.M.¹, Malkanduev Yu.A.¹, Pakhomov S.I.², Ligidov M.Kh.¹

¹Kabardino-Balkar State University

²National Research Nuclear University «Moscow Engineering Physics Institute»

Complexing properties of polymers and copolymers based on N, N-diethylaminocarboxylic acids were examined spectrophotometrically using aqueous solutions of salts and low molecular weight electrolytes CuSO₄ CoCl₂ cations Cu²⁺ and Co²⁺. Polymers and copolymers receive radical polymerization reaction in the aqueous medium. Investigation of the dependence of the optical density on the concentration of the reagent were performed in the selected optimal conditions λ_{max} , pH =const, increasing the reagent concentration to complete the binding of metal ions in the analyzed complex. To determine the composition of the complex set minimum amount of reagent required for the total binding is determined in the metal ion complex. The data of IR spectroscopy of the resulting complexes

Keywords: water-soluble polyelectrolytes, polymers, monomers, complexing.

Введение. В настоящее время синтетические полиэлектролиты играют важную роль в науке, технике, медицине. При этом наблюдается постоянное расширение сфер применения и использования полимеров этого класса. Важное место в ряду синтетических полиэлектролитов занимают полимеры и сополимеры на основе диаллильных мономеров, которые могут быть использованы в качестве коагулянтов, флокулянтов, структураторов почв, при производстве бумаги, в текстильной промышленности и нефтедобыче, дубящими агентами при производстве кож, а также для очистки питьевых и сточных вод [1, 2]. Развитие различных отраслей народного хозяйства выдвигает перед наукой и промышленностью новые задачи по расширению ассортимента полиэлектролитов, которые обладали бы целым комплексом ценных свойств, в том числе и комплексообразующими.

Исследования возможности вступать в реакции комплексообразования водорастворимого полиэлектролита на основе N,N-диаллиламинокарбоновых кислот, содержащих свободные карбоксильные группы, с ионами переходных металлов связаны не только с технологиями концентрирования и выделения ионов металлов из растворов и водоочистки, но также и с проблемами создания биологических систем, что является актуальной проблемой. Медь и кобальт называют «металлами жизни», комплексы которых с аминокислотами используют в составе металлоферментов, обеспечивающих нормальный ход огромного числа биохимических реакций, связанных с явлениями кровотока.

Комплексообразующие свойства гомополимера поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ПДААУК, с ММ=24000), сополимера винилацетата: N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ВА:ДААУК в соотношении 50:50, ММ=42000), гомополимера поли-N,N-диаллиламиноаспарагиновой кислоты (ПДААсК, с ММ=14000), сополимера винилацетата: N,N-диаллиламиноаспарагиновой кислоты (ВА:ДААсК в соотношении 50:50, ММ=22000), полученные реакцией радикальной полимеризации, были исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов CuSO_4 и CoCl_2 на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} .

Экспериментальная часть. Поли-N,N-диаллиламиноэтановую и поли-N,N-диаллиламино-бутандиовую кислоты получали по методикам [3–6], сополимеры ВА с ДААУК и ВА: ДААсК получали по методикам [7–9].

ИК-спектры регистрировались на Specord M-82 в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Тонко измельченный образец полимера смешивался с порошком KBr и прессовался под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 %.

Значения характеристической вязкости поли-N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты были определены вискозиметрическим методом в 0,1 н растворе NaCl при $25\text{ }^\circ\text{C}$. Молекулярные массы определяли по формуле Марка–Куна–Хаувинка: $[\eta]=1,12 \times 10^{-4} M^{0,82}$. Коэффициенты K и α были определены для 1 н раствора NaCl при $25\text{ }^\circ\text{C}$ [10].

Исследования комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с ионами кобальта и меди при различных значениях pH среды, концентрации реагента и времени стояния растворов проводили согласно методике [11, 12].

Результаты и их обсуждение. Комплексообразующие свойства на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} в водных растворах проводили исследованием зависимости оптической плотности растворов от длин волн, исследованием зависимости оптической плотности от концентрации реагента (водный раствор полимера).

Исследование зависимости оптической плотности от длин волны проводили приготовлением серии растворов в интервале концентрации солей металлов 0.01–0.1 М, 0.1–1 %-го раствора полимера и раствора комплекса. pH растворов приближали к кислотности раствора комплекса с реагентом (R). В этих условиях были определены максимальные значения длин (λ_{max}) оптической плотности (A) водных растворов и комплекса, где на зависимостях появлялся один пик поглощения. Математическая обработка результатов производилась методом наименьших квадратов (рис. 1–4). Как видно из рис. 1–4, наиболее максимальные значения λ_{max} находятся в интервале $\lambda_{\text{max}} = 590\text{--}625\text{ нм}$ для ионов Cu^{2+} и $\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}480\text{ нм}$ для ионов Co^{2+} . Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях λ_{max} , pH=const, увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для этого приготовили серию растворов и определили значения оптической плотности, затем построили график зависимости $D=f(c)$. Зависимости оптической плотности от концентрации водных растворов солей, фиксированных значениях pH среды (2 и 10), а также времени стояния раствора (48 часов) носили линейный характер, что свидетельствует о подчинении анализируемого вещества закону Бугера–Ламберта–Бера [10, 11]. Увеличение концентрации полимера в растворе соли приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения, при этом интенсивность растет с повышением концентрации полимера.

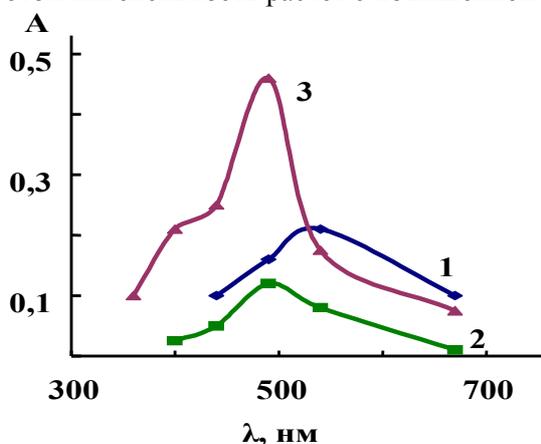


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны:
1 – 0,01 М раствор соли кобальта CoCl_2 ;
2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса

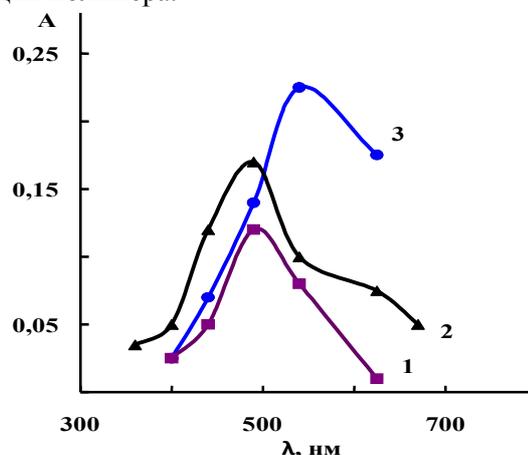


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны:
1 – 0,01 М раствор соли меди CuSO_4 ;
2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса

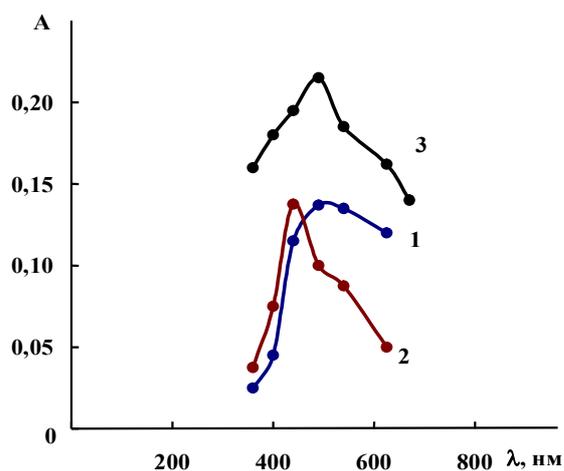


Рис. 3. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны:
1 – 0,1 М раствор соли кобальта CoCl_2 ;
2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса

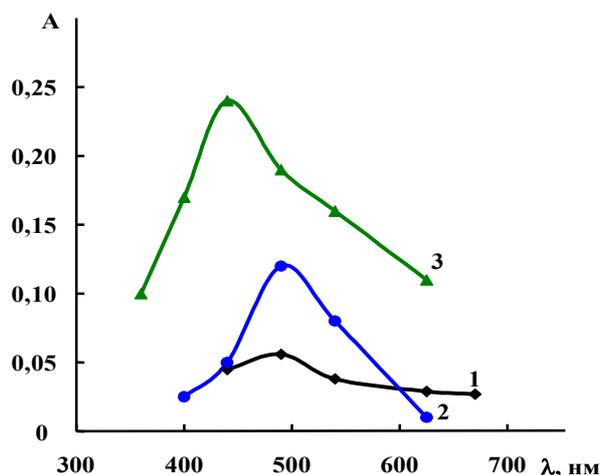


Рис. 4. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны:
1 – 0,1 М раствор соли меди CuSO_4 ;
2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса

Увеличение и некоторое смещение максимума поглощения существенно влияет на полноту связывания ионов металла в комплекс. Дальнейшие исследования зависимости оптической плотности от концентрации водорастворимого полимера проводили в выбранных оптимальных условиях ($\lambda_{\text{max}}=490$ нм для ионов Co^{+2} и $\lambda_{\text{max}}=625$ нм для ионов Cu^{+2} , при pH = 5– 6) при увеличении концентрации полимера.

В ходе исследования были определены молярный коэффициент светопоглощения, состав комплекса и константа устойчивости по формуле $\epsilon_{\lambda}= A/C \times l$, где ϵ_{λ} – молярный коэффициент светопоглощения лучей, A – значение оптической плотности, C – концентрация раствора, l – толщина слоя раствора (1 см) [11].

Как видно из табл. 1, 2 с увеличением концентрации раствора низкомолекулярного электролита значение молярного коэффициента светопоглощения в комплексе увеличивается, при этом наблюдаем резкое повышение молярного коэффициента светопоглощения для ионов Cu^{+2} при pH=10, что свидетельствует о полном связывании ионов Cu^{+2} .

Таблица 1

Значение молярного коэффициента поглощения светопоглощения растворами комплексов (pH =5.8, T=25 °C)

ϵ_{λ} /Реагент, 1% водный раствор	концентрация растворов		концентрация растворов через 48 часов	
	0.01M раствор CoCl_2	0.1M раствор CoCl_2	0.01M раствор CuSO_4	0.1M раствор CuSO_4
ПДААУК	4500	7600	4200	7300
сополимер ВА:ДААУК	3500	4000	3 450	4000
ПДААУК	2000	6500	2000	6100
сополимер ВА:ДААУК	2000	3000	2000	2800

Таблица 2

Значение молярного коэффициента светопоглощения растворами комплексов при разных значениях pH-среды

ϵ_{λ} /Реагент, 1% водный раствор	Концентрация растворов при pH =2, T= 25 °C		Концентрация растворов при pH =10, T=25 °C	
	0.01M раствор CoCl_2	0.1M раствор CoCl_2	0.01M раствор CuSO_4	0.1M раствор CuSO_4
ПДААУК	4500	5000	2500	3500
сополимер ВА:ДААУК	5000	5000	2500	4000
ПДААУК	1867	2000	2000	4000
сополимер ВА:ДААУК	1877	2500	3200	5000

Состав реагент + ион металла определяли методом «насыщения». Сущность метода заключается в установлении зависимости величины D от концентрации одного из компонентов при постоянной концентрации второго компонента и наоборот. Как видно из рис. 5, 6, точка излома на кривой отвечает отношению

стехиометрических коэффициентов, которое равно отношению стехиометрических концентраций реагирующих веществ в точке X т.э. – абсциссе точки эквивалентности. Для комплексообразования раствора соли требуется количество реагента, равное значению на оси абсцисс, соответствующее точке перегиба. Это минимальное количество реагента, необходимое для полного связывания определяемого иона металла в комплекс.

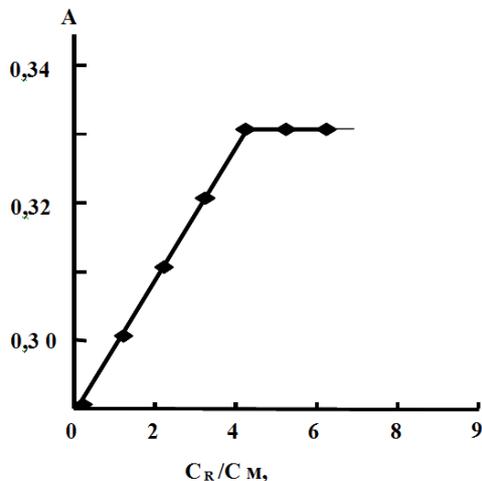


Рис. 5. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от состава для 0.01 М раствора $CoCl_2$

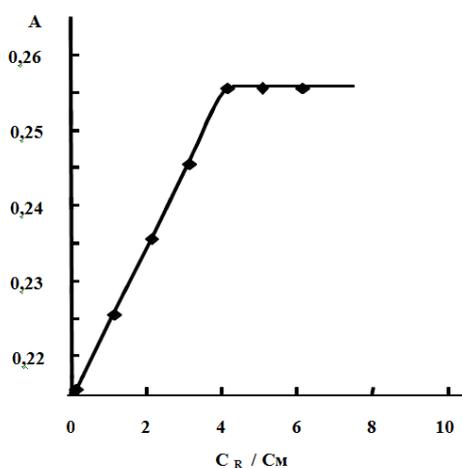
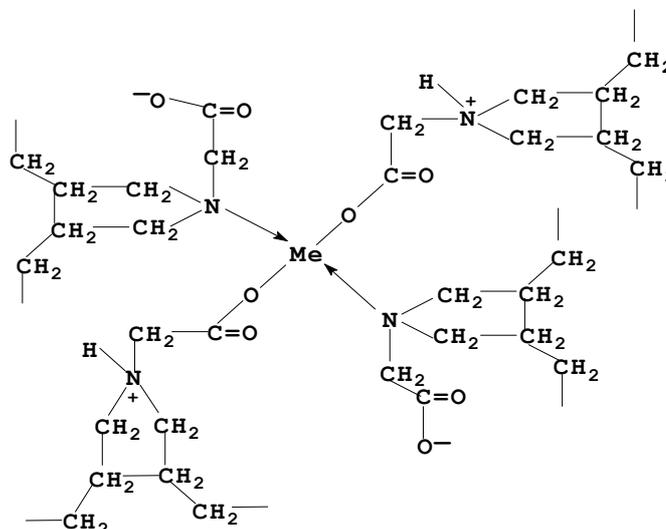


Рис. 6. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от состава для 0.01 М раствора $CuSO_4$

Зависимость оптической плотности от состава серии растворов при длине волны изобестической точки выражается двумя линиями (рис. 5, 6), точка пересечения которых определяет состав комплекса. Абсцисса точки пересечения для системы $M+nR=MR_n$; $mM+R=MmR$ $C_R/C_M = n/m=4$, откуда следует, что соотношение состава металл: реагент = 1:4. Известно, что если комплекс не очень прочный, то изобестическая точка наблюдается нечетко, и определить по кривым светопоглощения становится более сложным. Как видно из рис. 5, 6, с увеличением концентрации реагента во всех рассмотренных случаях оптическая плотность растет до определенных значений, далее остается постоянной величиной, что свидетельствует об образовании устойчивого комплекса, характерного для состава прочных многоядерных комплексных и хелатных соединений.

Для дальнейшего изучения комплекса ПДААУК с Cu^{+2} и комплекса ПДААУК с Co^{+2} продукт взаимодействия был выделен в твердом виде осаждением его из водного раствора в десятикратный избыток ацетона. Высушенный осадок представляет собой твердое вещество серо-зеленого цвета в случае с Cu^{+2} и светло-сиреневого цвета в случае с Co^{+2} . Образованные комплексные соединения хорошо растворялись в воде, в связи с чем можно предположить, что каждый двухвалентный ион металла, взаимодействуя с двумя свободными карбоксильными группами полимера, образует комплексное соединение с хелатными связями, что характерно для d-элементов (схема 1).

Схема 1



ИК-спектры выделенного и высушенного продукта снимались на таблетках KBr. Сравнение ИК-спектра продукта взаимодействия со спектром ПДААУК показывает, что в ПДААУК в основном строение полимера не претерпевает существенных изменений, однако наблюдается некоторое смещение полос поглощения. Спектр ПДААУК (рис. 7) содержит все полосы, характерные для замещенного пирролидинового цикла. Кроме того, интенсивная полоса 1578 см^{-1} принадлежит карбоксилат-аниону, а слабые полосы в области $2630\text{--}40\text{ см}^{-1}$ относятся к аммониевому катиону. Широкая интенсивная полоса в области 3440 см^{-1} указывает на присутствие в образце небольшого количества воды.

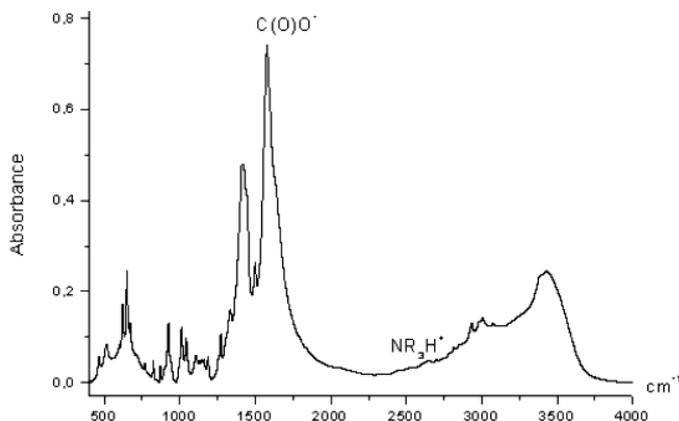


Рис. 7. ИК-спектр ПДААУК

На ИК-спектре выделенного комплекса ПДААУК с Cu^{+2} слабо проявляется ион SO_4^{-2} в области $1100\text{--}1050\text{ см}^{-1}$. Интенсивная полоса 1578 см^{-1} , которая принадлежит карбоксилатаниону, смещена в область полосы 1630 см^{-1} и имеет достаточно высокую интенсивность и сложный контур, что свидетельствует о взаимодействии ионов Cu^{+2} с молекулами полимера (рис. 8).

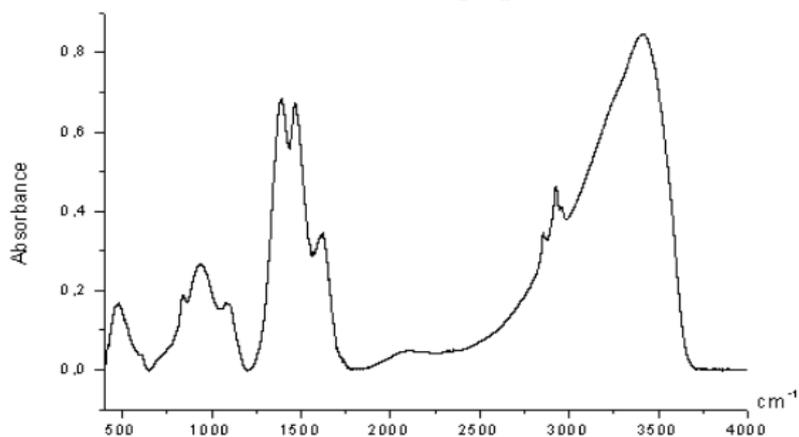


Рис. 8. ИК-спектр выделенного комплекса ПДААУК с Cu^{+2}

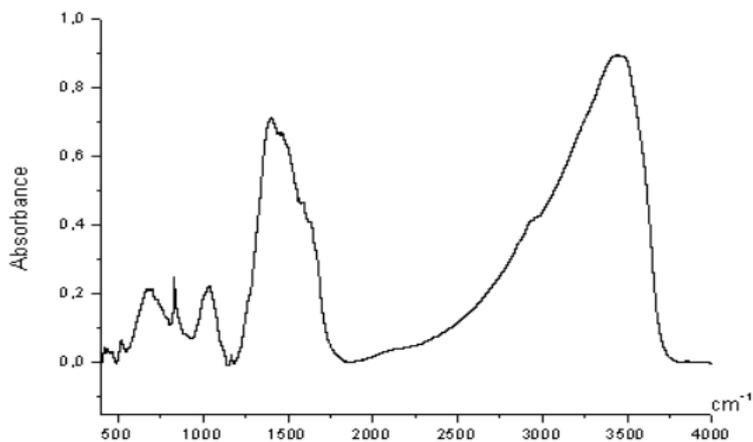


Рис. 9. ИК-спектр выделенного комплекса ПДААУК с Co^{+2}

Спектр комплекса ПДААУК с Co^{+2} почти идентичен спектру комплекса ПДААУК с Cu^{+2} в области поглощения карбоксилат-иона, однако наблюдается нарушение относительных интенсивностей полос в области $1700\text{--}1350\text{ см}^{-1}$. Кроме того, заметно изменение в области $1000\text{--}100\text{ см}^{-1}$, что указывает на образование комплекса за счет взаимодействия карбоксильных групп с ионами кобальта (рис. 9).

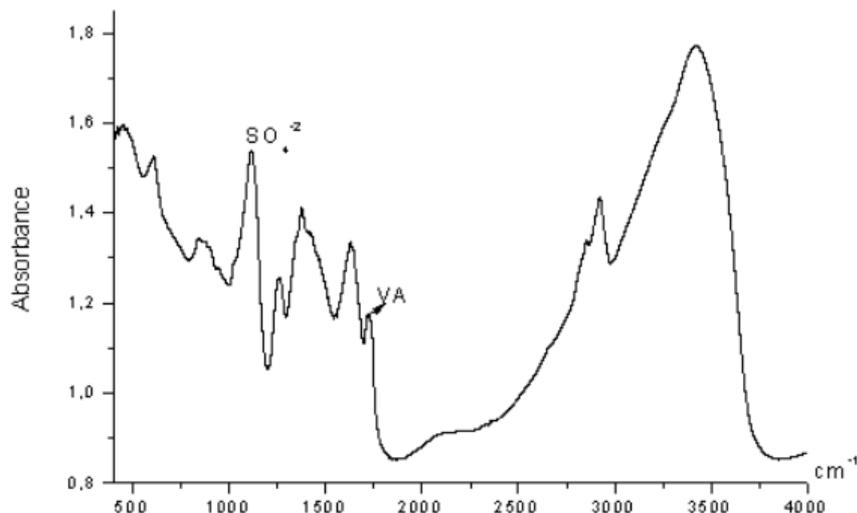


Рис. 10. ИК-спектр выделенного комплекса сополимера ВА:ДААУК с Cu^{+2}

В ИК-спектре сополимера ВА:ДААУК отчетливо проявляется ион SO_4^{-2} . Полоса от ацетатной группы ВА находится на своем обычном месте 1725 см^{-1} (рис. 10), правда, эта полоса широкая и имеет плечо на 1710 см^{-1} , где обычно лежат $\text{C}=\text{O}$ от карбоксилатных групп. Т.е. нельзя исключить, что карбоксилат ион в ПДААУК получил протон и превратился в карбоксильную группу, а SO_4^{-2} стал противоионом аммониевому катиону. При этом соседнее звено ВА уже не делокализовано, как это было в сополимере, и его полоса сдвигается на свое обычное место. Однако вторая полоса от ацетат-иона – 1376 см^{-1} в спектре присутствует. Образец содержит большое количество воды (3425 и 1630 см^{-1}), полоса 1630 см^{-1} (НОН) имеет достаточно высокую интенсивность и сложный контур, т.е., возможно, под нее попадает полоса от карбоксилат-иона, но и в этом случае ацетат-ион претерпел сильные структурные и электронные преобразования по сравнению с спектром сополимера (полоса от иона была 1584 см^{-1}).

На ИК-спектре рис. 11 полученного комплекса сополимера ВА:ДААУК с Co^{+2} видно, что хлорида кобальта мы не увидим. Но ацетат-ион в этом случае проявляется как в спектре ПДААУК (1588 и 1388 см^{-1}). Полоса от ВА проявляется в виде едва заметного перегиба 1718 см^{-1} .

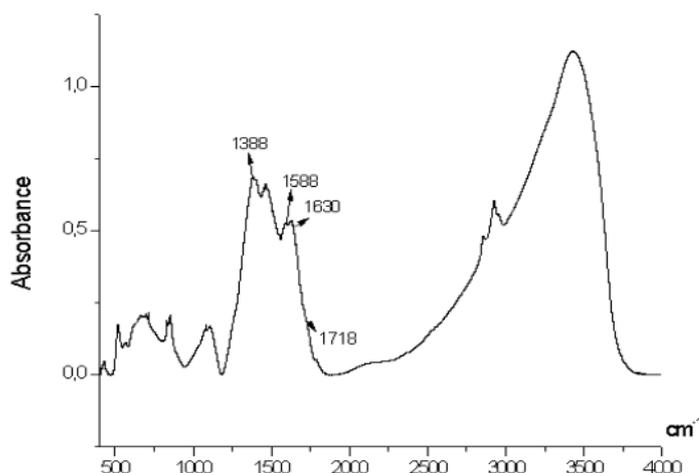


Рис. 11. ИК-спектр выделенного комплекса сополимера ВА:ДААУК с Co^{+2}

ПДААсК и сополимер ВА:ДААсК образовывали с катионами Cu^{+2} и Co^{+2} осадки, которые растворялись только под действием неорганических кислот.

Для определения количества катиона металла, образующего комплекс, строили калибровочный график и определяли концентрацию металла в комплексе.

Выводы

1. Анализ спектрометрических данных свидетельствует о том, что синтезированные водорастворимые полиэлектролиты на основе N,N-диаллил-аминокарбоновых кислот обладают достаточно высокими комплексообразующими свойствами на двухвалентные катионы металлов Cu^{+2} и Co^{+2} .

2. Установлена возможность регулирования процесса комплексообразования полимеров и сополимеров на основе N,N-диаллиламинокарбоновых кислот с катионами металлов в широком интервале внешних условий.

Библиография

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик, 1997. 240 с.
3. Патент РФ № 2439086 – от 10.01.2012. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев, А.К. Микитаев // Заявка № 2010119316 /04 от 13.05.2010.
4. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Альмова А.А., Малкандуев Ю.А. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // Известия высш. учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. № 3. С. 53–58.
5. Патент РФ №2476450 – от 27.02.2013. Поли-N,N-диаллиласпарагиновая кислота / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ю.А. Малкандуев. – Заявка № 20101463539 от 15.11.2010.
6. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А. N,N-диаллиласпарагиновая кислота и полимеры на ее основе // Известия высш. учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2012. № 5. С. 58–63.
7. Бегиева М.Б., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Казанчева Ф.К., Малкандуев Ю.А. Сополимеризация N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с винилацетатом // Журнал прикладной химии. 2012. Вып. 9. Т. 85, № 9. С. 153–1538.
8. Патент РФ № 2466148 от 10.11.2012. Сополимер на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты и винилацетата / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, А.А. Альмова, Ю.А. Малкандуев. Заявка 2011117734/04 от 03. 05.2011.
9. Патент РФ № 2537395 – от 10.11.2014. Сополимер на основе N,N-диаллиламинобутандиовой кислоты и винилацетата / М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Р.Ч. Бажева, Ю.А. Малкандуев, Ф.А. Мамбетова. Заявка № 2013121646 от 08.05.2013.
10. Нажметдинова Г.Т. Особенности кинетики радикальной полимеризации мономеров ряда N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: дисс. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1983. 189 с.
11. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений: учебное пособие. Нальчик: КБГУ, 2003. 62 с.
12. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1976. 378 с.

Авторы благодарят сотрудников НОЦ «Полимеры и композиты» при КБГУ им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследований.

ГЛОБУЛЯРНЫЙ НАНОУГЛЕРОД И ПОЛИМЕРНАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

*Беева Д.А., Саламов А.Х., Башоров М.Т., Якокутова А.А.

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

*d.beeva@mail.ru

Исследована возможность получения полигидроксиэфира бисфенола А, наполненного глобулярным нанокуглеродом GNC. Для равномерного распределения углеродных наночастиц предлагается предварительная активация поверхности наполнителей.

Ключевые слова: глобулярный нанокуглерод, полигидроксиэфир, активация нанокуглерода, осадительная поликонденсация.

GLOBULAR NANOCARBON AND POLYMER COMPOSITION BASED ON IT

Beeva D.A., Salamov A.Kh., Bashorov M.T., Yakokutova A.A.

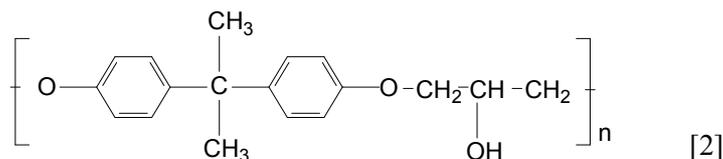
Kabardino-Balkarian State University

The possibility of obtaining polyhydroxyether of bisphenol a filled globular nanocarbon GNC. For uniform distribution of carbon nanoparticles offer pre-activation of the surface of the fillers.

Keywords: globular nanocarbon, polyhydroxyether, activation of nanocarbon, precipitation polycondensation.

Развитие промышленности полимерных нанокомпозитов стало возможным в связи с увеличением производства углеродных нанонаполнителей – углеродных нанотрубок и нановолокон. Среди углеродных наночастиц глобулярный нанокуглерод GNC реже используется для получения композитов. Однако исследования с GNC представляют научный и практический интерес благодаря его структуре и свойствам. Наполнитель марки GNC представляет собой структурированную пористую глобулу углерода размером 20–30 нм. Это новый материал, представляющий собой черный мелкодисперсный порошок, объемная плотность которого варьируется от 0,15 до 0,02 г/см³. Продукт состоит из однородных сферических агрегатов первичных углеродных наноглобул диаметром от 20 до 40 нм, средний диаметр – около 25 нм (250 Å) [1].

Данная работа посвящена исследованию возможности получения композиционных материалов на основе глобулярного нанокуглерода и полигидроксиэфира бисфенола А следующего строения:



Для получения нанокомпозита полигидроксиэфира необходимо было решить следующую задачу: как ввести наполнитель в полимерную матрицу?

Нами были апробированы три способа:

- механическое введение в полимер наполнителя в процессе его переработки;
- совместное осаждение из раствора полимера и наполнителя;
- введение наполнителя в полимер во время синтеза (*in situ*).

Анализ литературы по данному вопросу показал, что введение наполнителя во время синтеза является наиболее привлекательным, так как предполагается, что в этом случае наполнитель распределяется по полимерной матрице более равномерно. Так, в ходе ранее проведенных нами работ по получению графитонаполненных полигидроксиэфиров оптимальных результатов удалось достичь при введении наполнителя в ходе синтеза полимера [3]. Однако в присутствии углеродных наночастиц синтезированные полимеры имеют низкие значения молекулярной массы, а наполнитель GNC агрегируется и выделяется в отдельную фазу. Известно, что углеродные наполнители являются гидрофобными материалами, плохо совмещающимися с матричными полимерами и олигомерами. Для равномерного распределения частиц ученые используют обработку композиций различными типами излучений, активацию наполнителя и т.д. При получении графитосодержащих полигидроксиэфирных композитов нами был ис-

пользован метод окисления поверхности графита при кипячении в смеси концентрированных серной и азотной кислот. Однако образующиеся на поверхности наполнителя окисленные формы углерода в значительной степени участвуют в явлениях хемосорбции, обрывая растущую цепь полимера, снижая его молекулярную массу и повышая хрупкость и жесткость.

Раков с сотрудниками предлагают функционализировать углеродные нанонаполнители при кипячении в смеси концентрированных серной и азотной кислот. Процесс при этом сопровождается выделением бурых газов [4]. Известно, что при обработке углерода такой смесью протекает следующая реакция:



то есть такая функционализация приведет к разложению углеродного материала. Наполнение полимера в таком случае будет происходить не функционализированными наночастицами, а продуктами их окисления и разложения.

Разработан способ активации углеродных наполнителей, при котором разрушения и окисления наночастиц не происходит; наблюдается разрыхление структуры наполнителя за счет активации его поверхности путем протонирования по двойным связям графеновой структуры [5]. Обработку углеродных наночастиц проводили в среде разбавленной серной кислоты при температуре 50–70 °С. Затем частицы GNC отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на сульфат-ионы и сушили до постоянного веса. Разработанный способ приводит к активации по типу «протонирование – травление» без разрушения структуры, что было подтверждено с помощью электронной микроскопии. Полученные снимки приведены на рис. 1, 2.

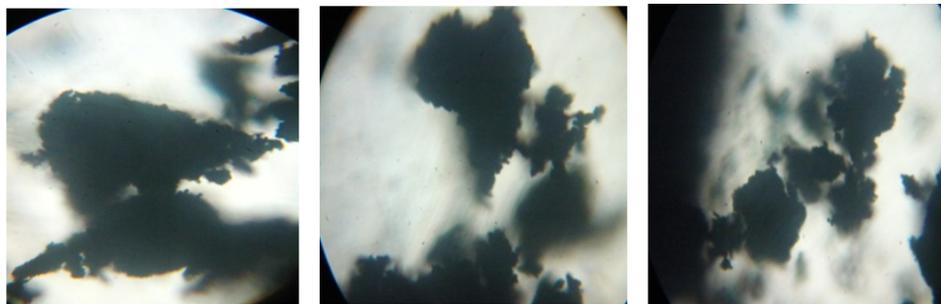


Рис. 1. Просвечивающая электронная микроскопия GNC неактивированного

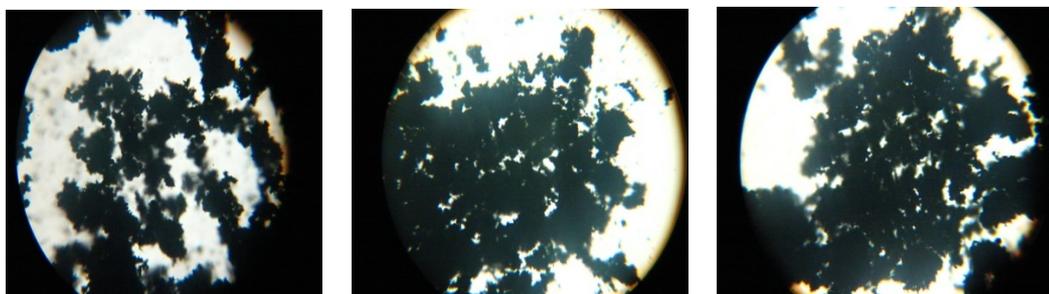


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия GNC активированного

Полученные активированные частицы обладают пониженной плотностью, уменьшенной скоростью седиментации и слабой кислотностью (рН 5,0–6,5) их водных суспензий по сравнению с неактивированными частицами (таблица).

Таблица

Свойства углеродных наполнителей

Свойства	Глобулярный наноуглерод, GNC	
	Неактивиров.	Активиров.
Плотность, г/см ³	1,6	1,1
рН водной суспензии	7,0	6,0–6,5
Свойства суспензии	быстрое оседание частиц	взвесь устойчивая

Для получения полимерных нанокомпозитов на основе активированных нанонаполнителей использовали способ синтеза осадительной гетерофазной поликонденсации. Наряду с исходными мономерами в реактор вносили расчетные количества углеродных наночастиц в активированном виде [6].

Исследование влияния количества наполнителя на приведенную вязкость полимера показало, что его активация также приводит к получению более высокомолекулярных полимеров, чем в случае применения неактивированного.

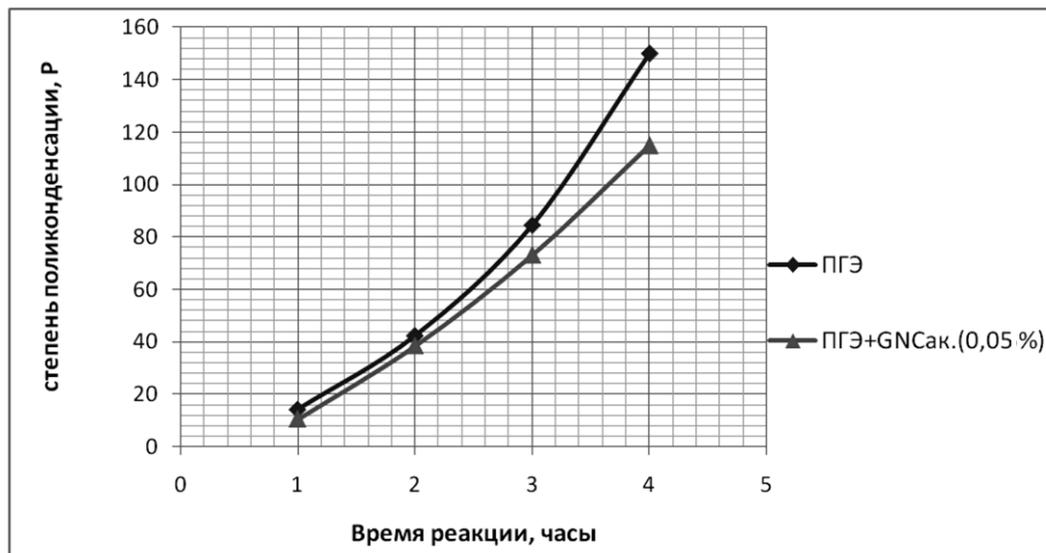


Рис. 3. Зависимость степени поликонденсации полигидроксиэфира и нанокompозита от времени реакции

Ход реакции контролировали до молекулярных масс 30 000–60 000. Введение GNC приводит к снижению скорости реакции, что, видимо, обусловлено особенностью структуры глобулярного нанокремнезема, меньшей доступностью иммобилизованных на поверхности глобул феноксидных анионов. Предполагается, что активированные наночастицы своей протонированной поверхностью иммобилизуют феноксидные анионы, и рост полимерной молекулы продолжается в одном направлении. Доля обрыва цепи снижается. В результате частицы нанонаполнителя упорядоченно и равномерно распределяются по полимерной матрице. Исследование механизма процесса показало, что реакция подчиняется третьему порядку как в случае участия в реакции наночастиц, так и в их отсутствие, что свидетельствует лишь о гетерофазности процесса, но не об изменении механизма.

Присутствие наночастиц в структуре ПГЭ показано методом ИК-спектроскопии. С помощью компьютерных технологий была получена дифференциальная кривая путем вычета из ИК-спектров композита ИК-спектров ненаполненного полигидроксиэфира. Пик в области 3600–3100 см^{-1} показывает наличие в полимерной цепи гидроксильных групп и участие их в образовании водородных связей. Полигидроксиэфир, благодаря гидроксильным группам, расположенным вдоль всей полимерной цепи, образует полиассоциаты, надмолекулярные структуры.

Также на ИК-спектрах (рис. 4) присутствуют полосы поглощения, характерные для ароматического кольца (1500–1450 см^{-1}), изопропилового мостика в интервале 3000–2800 см^{-1} . Эти же полосы отвечают за наличие метиленовых групп – CH_2 – в полимерной цепи. В интервале 1500–500 см^{-1} наблюдаются различные пики, соответствующие простой эфирной связи, колебаниям ароматического кольца, а также изопропилового фрагмента.

Ярко выраженный пик в области 1600 см^{-1} соответствует колебаниям двойных связей в циклических соединениях. Как известно, кристаллический графит, углеродные наночастицы состоят из плоских гексагональных сеток C_6 . Формирование поли- и нанокристаллической структуры графита сопровождается уменьшением размеров графеновых плоскостей, из которых состоит зерно графита. На границах зерен, в местах обрыва гексагональных сеток, образуется значительное количество периферийных атомов углерода, имеющих ненасыщенные связи. Углеродные наночастицы претерпевают такие же изменения, что подтверждается появлением на ИК-спектрах ярко выраженной полосы в области 1600–1650 см^{-1} (рис. 5).

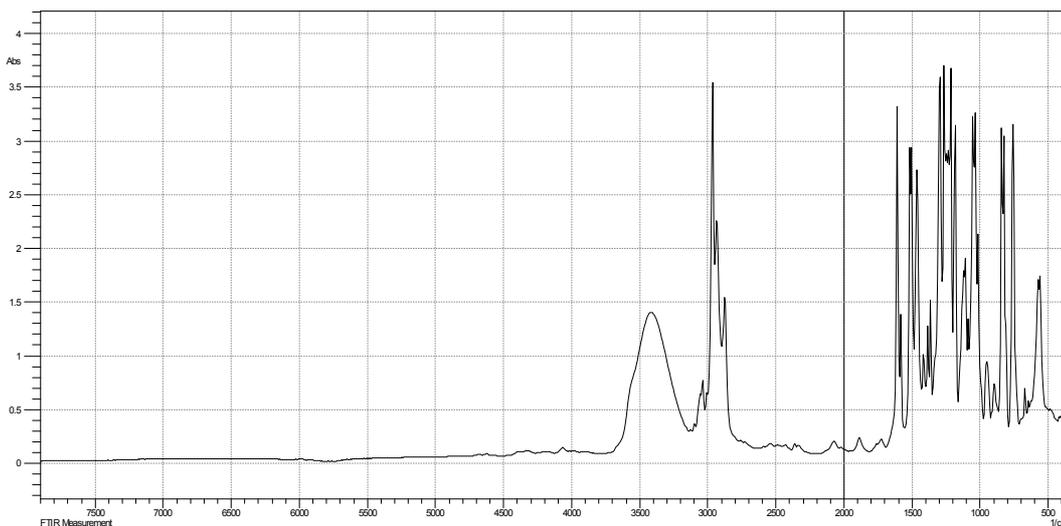


Рис. 4. ИК-спектры композита ПГЭ+GNC (0,05 %)

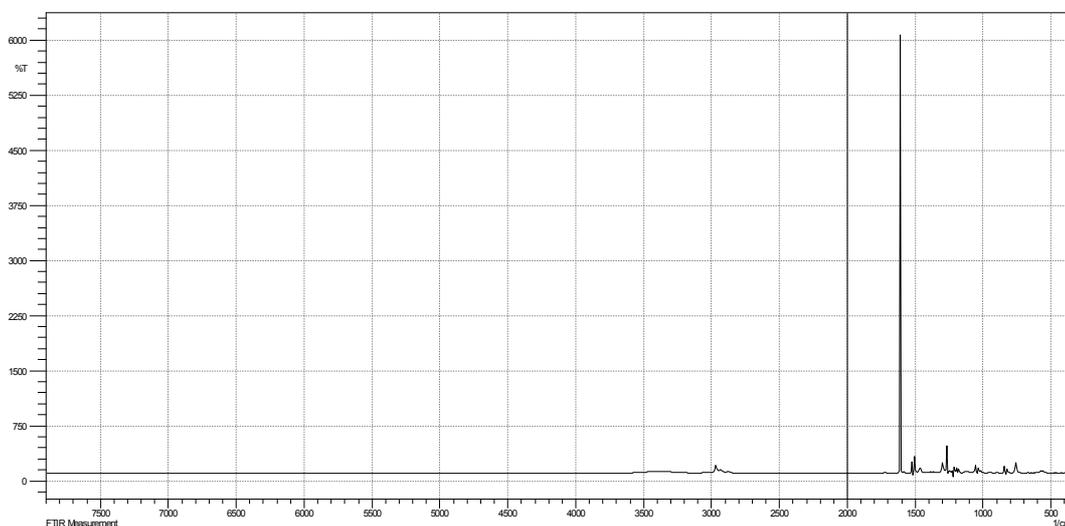


Рис. 5. ИК-спектры GNC(акт.)

Влияние концентрации наполнителя на молекулярную массу полимера контролировали по его приведенной вязкости. Составлена зависимость приведенной вязкости от концентрации наполнителя (рис. 6).

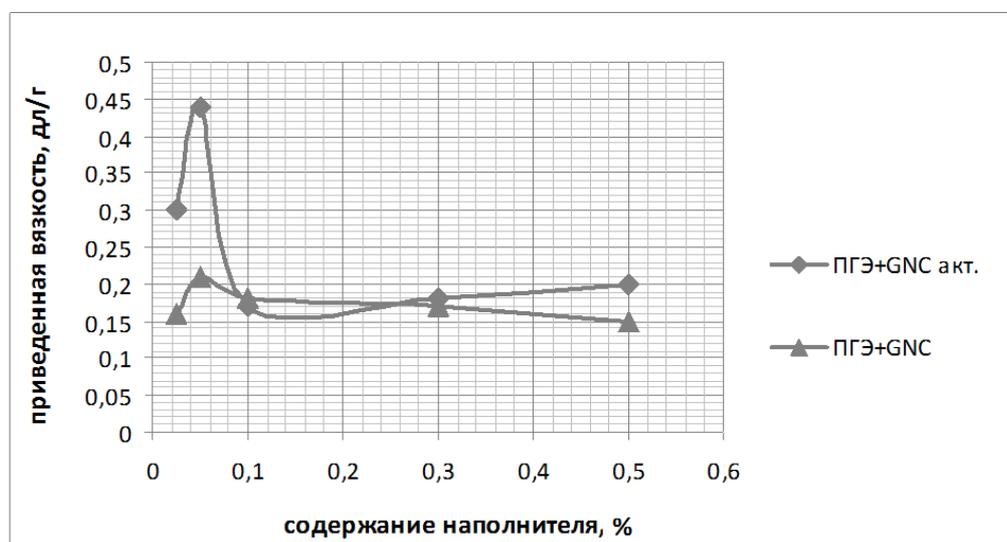


Рис. 6. Зависимость приведенной вязкости полигидроксиэфира от концентрации наполнителя GNC

Как видно из полученной зависимости, пик максимальной вязкости приходится на величину 0,05-й % добавки. Видимо, это можно объяснить иммобилизирующим действием GNC за счет адсорбции путем химического связывания одной функциональной группы мономера на поверхности наполнителя. При этом снижается скорость обрыва цепи и увеличивается скорость роста макромолекул. Последующий спад приведенной вязкости, возможно, объясняется появлением фазы наполнителя, что препятствует взаимодействию мономеров, следовательно, росту цепи. В интервале концентрации наполнителя от 0,3 % и выше наблюдается рост приведенной вязкости. Видимо, это можно объяснить распределением частиц наполнителя внутри образовавшегося полимера, что разрыхляет его структуру, следовательно, увеличивает доступ мономеров к функциональным концевым группам, что ведет к дальнейшему росту цепи и увеличению молекулярной массы. Подтверждением этого служит исследование плотности нанокомпозитов (рис. 7) в зависимости от содержания GNC.

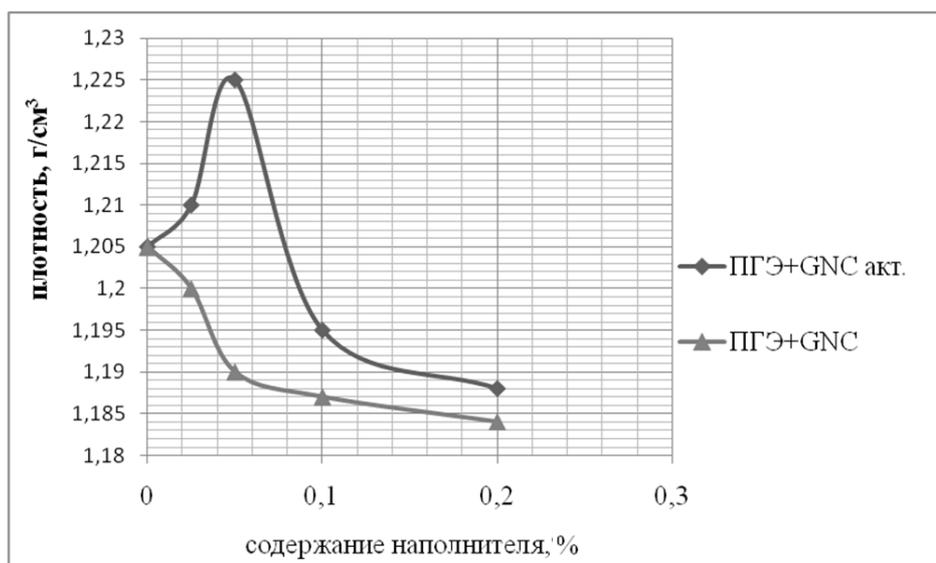


Рис. 7. Зависимость плотности композита от концентрации наполнителя GNC

Как видно, значения плотности композитов, полученных с использованием активированных наночастиц, выше, чем аналогичных на основе гидрофобных GNC. Это еще раз подтверждает предположение, что наночастицы в оптимальном количестве 0,05 % равномерно распределяются в полимере и являются иммобилизирующей добавкой в полимерной матрице.

Таким образом, методами ИК-спектроскопии показано получение композиционных материалов на основе активированного наполнителя GNC, частицы которых, возможно, вступают в ионные взаимодействия с полигидроксиэфиром. Выявлено, что в присутствии активированных углеродных частиц скорость превращения мономеров увеличивается, молекулярная масса и плотность полигидроксиэфира повышаются.

Библиография

1. Неганов В.А., Макаров И.А., Блышко И.В., Савелов А.С., Лишевич И.В., Саргсян А.С. Углеродные наномодификаторы // Вопросы материаловедения. 2009. № 1(57). С. 57–65.
2. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
3. Козлов Г.В., Микитаев А.К., Абаев А.М., Беев А.А., Беева Д.А. Механические свойства полигидроксиэфира, наполненного графитом, в условиях ударного нагружения // Деп. в НИИТЭ. Хим. № 2786-В93. Черкассы, 1993. С. 12.
4. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. М.: Университетская книга, Лотос, 2006. 376 с.
5. Патент РФ № 2474534. Способ обработки углеродных наполнителей / Д.А. Беева, А.К. Микитаев, А.А. Беев. Рег.10.02.2013.
6. Патент № 2474594. Полимерные нанокомпозиты и способ их получения / Д.А. Беева, А.К. Микитаев, А.А. Беев. Рег. 10.02.2013.

УДК 541.64:661.634

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВЛИЯНИЯ ЦИКЛОГЕКСИЛФОСФОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ПОКАЗАТЕЛЬ ТЕКУЧЕСТИ РАСПЛАВА ПЭВП

*Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Шетов Р.А.

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

*asya_beslaneeva@mail.ru

Методом определения показателя текучести расплава (индекс расплава) полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе с содержанием различных концентраций кальциевой соли циклогексилфосфоновой кислоты изучены их реологические характеристики.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности, циклогексилфосфонат кальция, реологические свойства.

RESEARCH THE NATURE OF THE EFFECT OF CALCIUM CYCLOHEXYL PHOSPHONATE ON THE MELT FLOW INDEX HDPE

Beslaneeva A.N., Shaov A.Kh., Shetov R.A.

Kabardino-Balkarian State University

Method of determining the melt flow rate of (index on the verge of production) of high density polyethylene and compositions on its basis with content of different concentrations of calcium salt cyclohexylethane-howling acid studied their rheological characteristics.

Keywords: high-density polyethylene, cyclohexylphosphonate, rheological properties.

В настоящее время в полимерной технологии на практике для оценки вязкостных свойств полимеров и их композиций часто применяют различные условные показатели. Например, для термопластичных полимеров наиболее широко принято измерение показателя текучести расплава (ПТР), т.е. индекса расплава. Данный показатель является характеристикой текучести, измеренной методом капиллярной вискозиметрии при строго определенной температуре.

Оценку эффективности стабилизации расплава ПЭВП и композиций на его основе проводили по изменению значений ПТР и среднемассовой молекулярной массы соответствующих образцов.

Полимерные композиции с содержанием различных количеств циклогексилфосфоната кальция готовили методом экструдирования на лабораторной установке типа «Betol» (Великобритания) при температуре 240 °С.

Показатель текучести расплава для ПЭВП и композиций на его основе определяли на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг (ГОСТ 11645-73), а вычисления проводили по формуле:

$$\text{ПТР} = (m_{\text{ср.}} \times \tau_0) / \tau,$$

где τ_0 – 600 сек. (стандартное время испытаний для полиэтилена); τ – время истечения расплава в эксперименте; $m_{\text{ср.}}$ – средняя масса из трех измерений.

Значение среднемассовой молекулярной массы (M_w) определяли по известной в литературе [1] формуле:

$$\lg M_w = \lg 129000 - 0,263 \times \lg \text{ПТР}.$$

По ходу определения ПТР полиэтилена высокой плотности и композиций на его основе параллельно мы проводили испытание образцов на термостабильность: в канале вискозиметра при стандартной температуре для полиэтилена (190 °С) образцы выдерживали соответственно при 5, 20, 40, 60, 80, 100 и 120 мин, после чего фиксировали значение показателя текучести расплава.

На основе численного значения ПТР каждого образца рассчитывали его среднемассовую молекулярную массу.

Для исходного полиэтилена полученные результаты в графическом виде приведены на рис. 1.

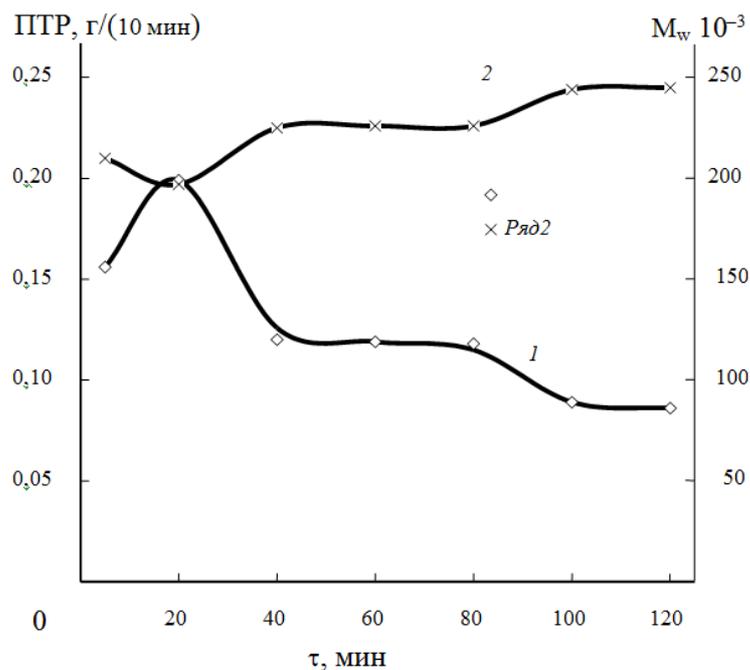


Рис. 1. Зависимость ПТР(1) и M_w (2) от времени термостарения τ для ПЭВП

Ход кривой зависимости M_w полиэтилена от времени выдержки в канале вискозиметра показывает, что постепенно повышается среднемассовая молекулярная масса. Данный факт мы связываем с возможной сшивкой макромолекул через кратные связи, которые образуются в ПЭ в процессе термообработки [2].

Введение фосфорорганического соединения (ФОС), т.е. циклогексилфосфоната кальция, в полиэтилен в количествах 0,1, 0,3, 0,5 массовых процентов практически не меняет «картину» зависимости ПТР и M_w полиэтилена от времени термостарения (рис. 2–4).

Дальнейшее повышение концентрации ФОС в полимере до 1,0, 2,0, 3,0 и 4, % массовых процентов приводит к некоторому увеличению среднемассовой молекулярной массы полиэтилена с 210000 а.е.м. до 280000 а.е.м. (рис. 5–8).

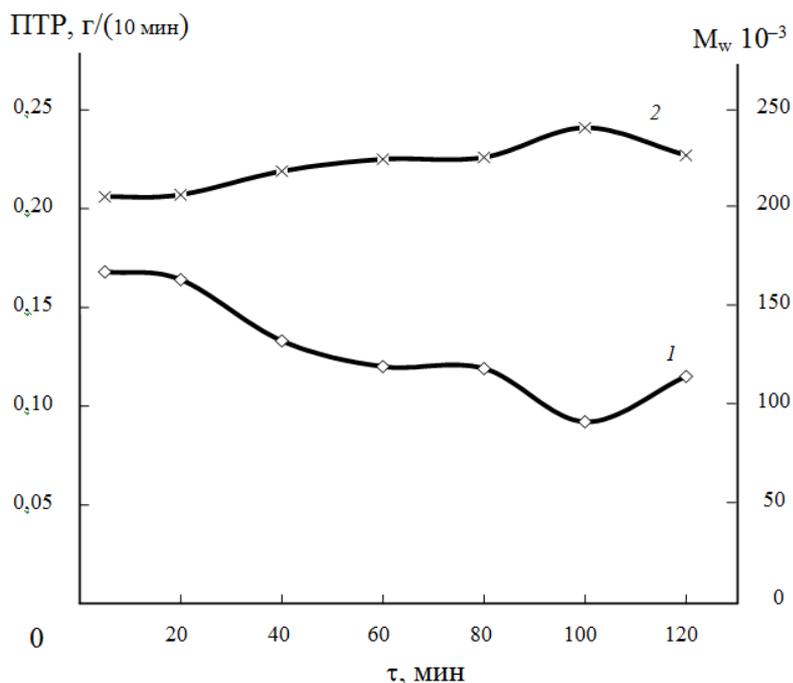


Рис. 2. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 0,1 % ФОС

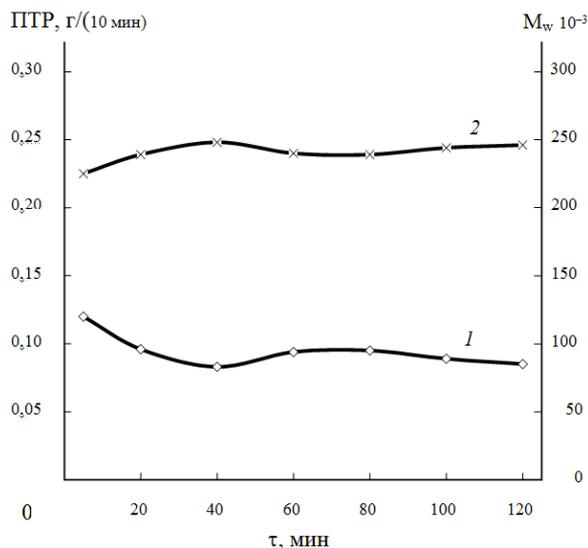


Рис. 3. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 0,3 % ФОС

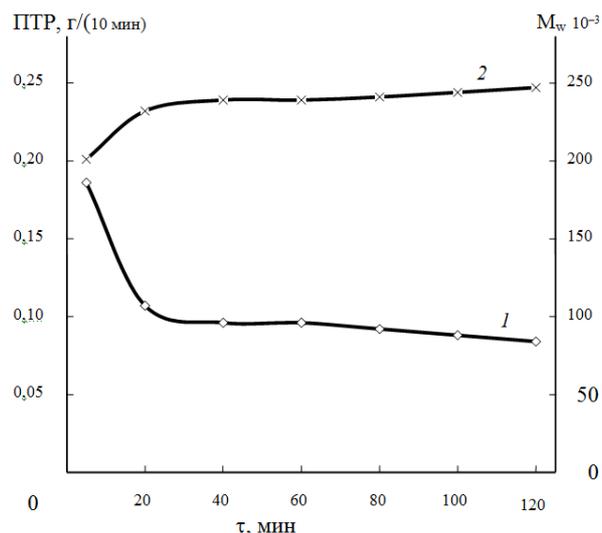


Рис. 4. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 0,5 % ФОС

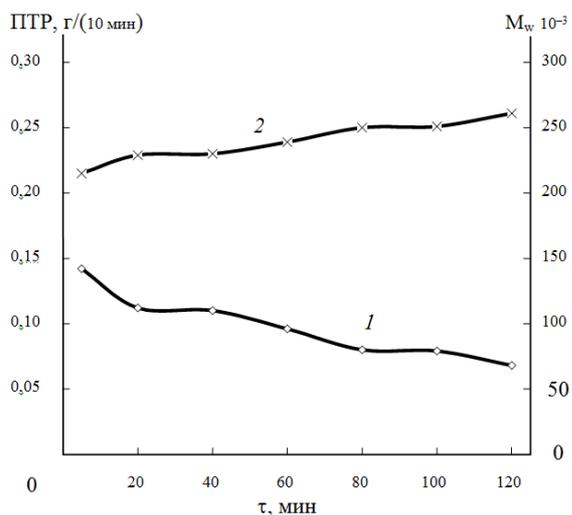


Рис. 5. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 1,0 % ФОС

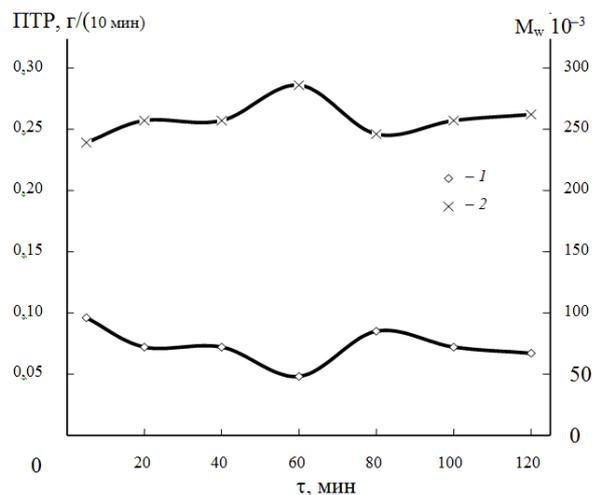


Рис. 6. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 2,0 % ФОС

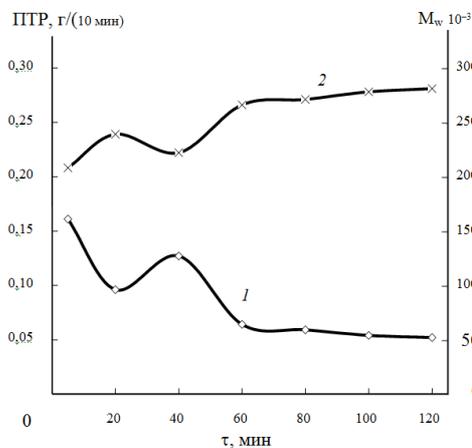


Рис. 7. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 3,0 % ФОС

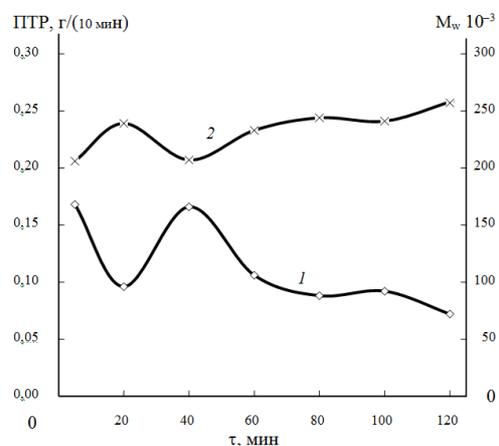


Рис. 8. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 4,0 % ФОС

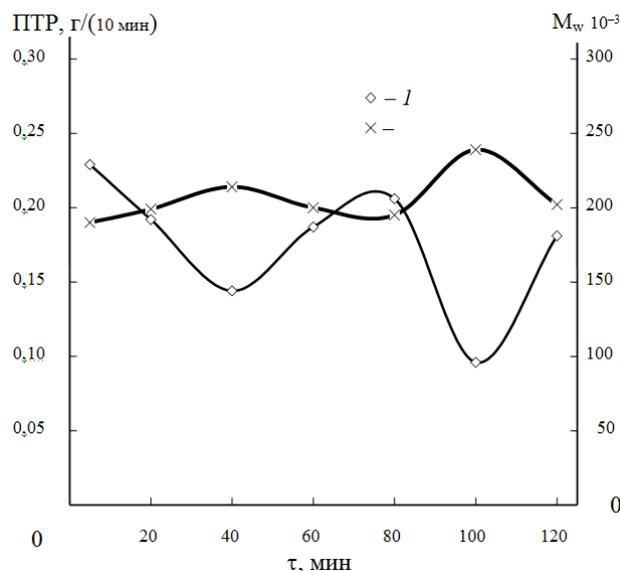


Рис. 9. Зависимость ПТР (1) и M_w (2) от времени термостарения τ для композиции состава ПЭВП + 5,0 % ФОС

Содержание циклогексилфосфоната в полиэтилене в количестве 5,0 % (масс.) вызывает обратно некоторое снижение (до уровня исходного полимера) значения M_w (рис. 9).

Полученные нами результаты позволяют утверждать, что циклогексилфосфонат кальция в концентрации 0,1–0,5 % (масс.) выполняет роль «нейтрального» наполнителя, т.к. не оказывает заметного влияния на показатель текучести расплава полиэтилена высокой плотности, а значит и на его среднюю молекулярную массу. Но количества фосфорорганического соединения 1,0–4,0 % (масс.) оказались эффективными в плане «удержания» M_w ПЭВП на исходном уровне, а также несколько ее повысил.

Результаты наших исследований могут быть рекомендованы технологам, занимающимся проблемами утилизации полимерных материалов (в частности полиэтилена) для использования циклогексилфосфонат кальция в качестве стабилизатора молекулярной массы полимера (а значит, сохранения механических характеристик исходного материала) при рециклинге полиэтилена с целью экономии нефтепродуктов и улучшения экологической обстановки в стране.

Библиография

1. Машуков Н.И. Стабилизация и модификация полиэтилена высокой плотности акцепторами кислорода: дисс. ... докт. хим. наук. М., 1991. 422 с.
2. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физико-химии полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАЗОМЕТИНЭФИРОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ В ОСНОВНОЙ ЦЕПИ**

***Борукаев Т.А.¹, Орлов А.В.², Ошроева Р.З.¹, Хасанов В.В.¹**

¹ *Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова*

² *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН*

***boruk-chemical@mail.ru**

Исследованы термические свойства полиазометинэфиров с трифенилметановыми фрагментами в основной цепи. Обнаружено, что поведение всех полиазометинэфиров в процессе деструкции одинаково. Расчеты кинетических параметров процесса деструкции полиазометинэфиров позволили выявить наиболее термостойкие полимеры.

Ключевые слова: полиазометинэфиры, термостойкость, деструкция, энергия активации, порядок реакции.

**INVESTIGATION OF THE THERMAL PROPERTIES AND THE DETERMINATION
OF KINETIC PARAMETERS OF THE DEGRADATION POLYAZOMETHINETHERS
CONTAINING TRIPHENYLMETHANE MOIETIES IN THE MAIN CHAIN**

Borukaev T.A.¹, Orlov A.V.², Oshroeva R.Z.¹, Hasanov V.V.¹

¹ *Kabardino-Balkarian State University*

² *A.V. Topchiev's Institute of Petrochemical Synthesis of Russian Academy of Sciences*

Investigation thermal properties polyazomethinethers with triphenylmethane moieties in the main chain. It is found that the behavior of all polyazomethinethers during degradation equally. Calculations of the kinetic parameters of the process of destruction polyazomethinethers revealed the most heat-resistant polymers.

Keywords: polyazomethinethers, thermal stability, degradation, activation energy, reaction order.

В настоящее время полимеры, содержащие в основной цепи азометиновые связи, представляют интерес в качестве перспективных материалов при создании устройств отражения оптической информации – различного рода индикаторах, дисплеях и т.д. [1, 2]. Не так широко, но достаточно эффективно полимеры с азометиновыми связями используются в устройствах для управления оптическим излучением. Однако во всех случаях основным недостатком таких соединений является неплавкость и нерастворимость данных полимеров. В свою очередь, использование для синтеза полиазометинэфиrow таких мономеров, как ароматические диальдегиды и 4,4'-диаминотрифенилметан, позволяет получить полимеры, которые достаточно легко перерабатываются из расплава и раствора [3]. При этом представляет интерес выяснение влияния строения исходных мономерных веществ (ароматических диальдегидов различного строения) на температурные характеристики полученных полиазометинэфиров.

В настоящей работе приводятся результаты термических исследований полиазометинэфиров, содержащие в основной цепи триарилметановые фрагменты и различные шарнирные группы. Полиазометинэфиры на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (P-1), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксиизофталата (P-2), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксифталата (P-3), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокси-1.4-бензола (P-4), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксибензофенона (P-5), 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксидифенилэфира (P-6) синтезированы по соответствующим методикам [4]. При этом синтезированные полимеры представляли собой растворимые и плавкие материалы.

Исследование термических свойств (термогравиметрический анализ- ТГА и дифференциально-термическая гравиметрия-ДТГ) полиазометин-эфиров проводили на приборе TGA/DSK фирмы Labsys (Германия) в динамическом режиме нагревания в интервале температур 20–800 °С в токе аргона. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 2,5 град/мин, ток аргона 100 мл/мин. В качестве эталона использовали просеянный Al₂O₃.

Термогравиметрические кривые полимеров показали небольшую потерю веса до 2 % при 112 °С, которое можно объяснить потерей влаги. Термограммы полимеров приведены на рис. 1 и 2.

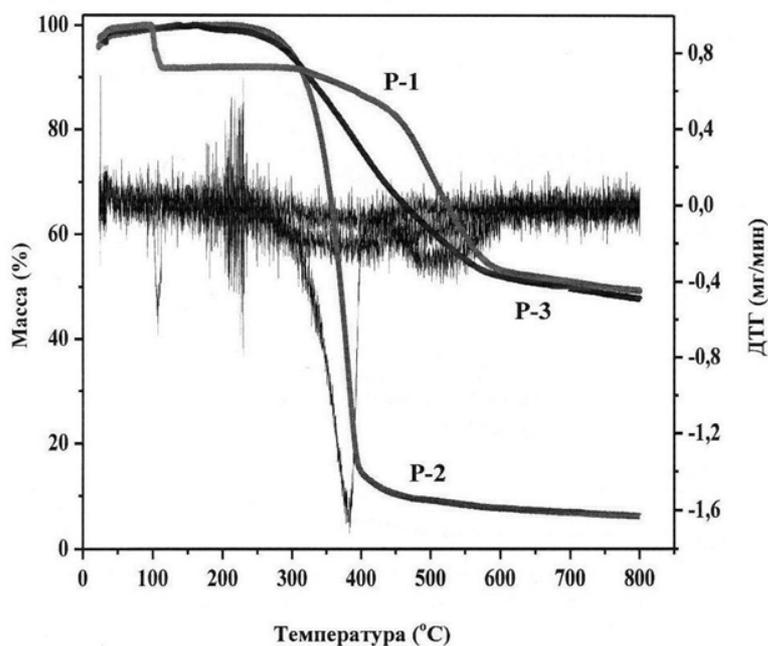


Рис. 1. ТГА и ДТГ кривые для полимеров P-1, P-2 и P-3

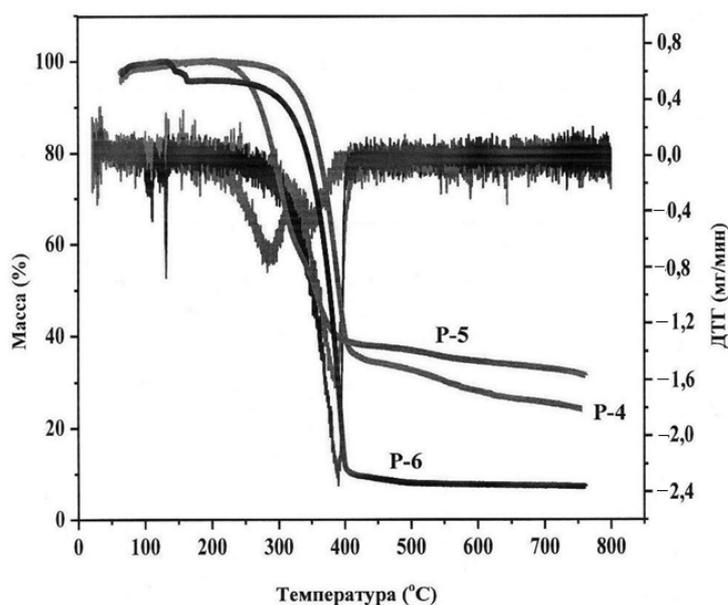


Рис. 2. ТГА и ДТГ кривые для полимеров P-4, P-5 и P-6

Разложение полимера начинается при 5 % потере веса при 240 °С для полимера на основе 4,4'- диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (P-1), 292 °С – для полимера на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокси-изофталата (P-2) и на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксифталата (P-3) и 310 °С для полимера на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокси-1,4-бензола (P-4) (табл. 1).

Все полимеры показали простой процесс разложения, протекающий в одну ступень. При этом температура начала разложения полимеров от 250 °С и выше. Согласно ГОСТ 29127-91 был вычислен остаток вещества после анализа (табл. 2).

Математической обработкой кривых ТГ и ДТГ можно рассчитать кинетические параметры процесса деструкции вещества: энергию активации E_a и порядок реакции n [5].

Таблица 1

Результаты ТГА полиазометинэфиров

№ полимера	Температура (°C) потери веса						¹ T _{разл} (°C)
	5 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	
P-1	320	340	480	525	575	750	390
P-2	274	319	339	353	365	371	325
P-3	292	324	380	440	510	650	280
P-4	310	330	355	370	380	390	325
P-5	220	255	274	292	318	348	245
P-6	240	300	330	352	370	375	310

¹T_{разл} (°C) – среднее значение.

Таблица 2

Остаток полимеров после ТГА

Полимер	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
R, %	46,63	6,01	47,73	14,84	24,55	1,48

Предложено несколько методов расчета, из которых наибольшее применение нашел метод Фримена и Кэрола [5]. Согласно этому методу, для текущей скорости разложения ω_t , конденсированного вещества, соответствующей температуре T , в данный момент времени t справедливо выражение:

$$\omega_t = \frac{dG}{dt} = \frac{Z}{\beta} \times \frac{E_a}{e^{RT}} \cdot G^n, \quad (1)$$

где G – масса образца, расходуемого в реакции, мг; T – температура, К; Z – предэкспонента в уравнении Аррениуса; β – скорость нагрева, К/мин; R – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль×К).

Если уравнение (1) применить для двух температур при $\beta = \text{const}$, то после логарифмирования и вычитания одного из другого получаем следующее выражение:

$$\Delta \log \omega_t = n \Delta \log G - \frac{E_a}{2,303 R} \Delta \frac{1}{T}, \quad (2)$$

где $\omega_t = \omega_T \beta$

Таким образом, из одной кривой ТГ могут быть найдены величины энергии активации и порядок реакции. Для этого необходимо построить зависимости $\lg \omega_t$ от $\lg G$ и $\lg \omega_t$ от $1/T$. По тангенсу угла наклона первой из них находят порядок реакции n , второй – энергию активации:

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot \text{tga}. \quad (3)$$

Исходя из выше сказанного, нами были рассчитаны порядок реакции и энергия активации в каждой точке потери веса (табл. 3).

Таблица 3

Кинетические параметры процесса деструкции полимеров

Полимер	Кинетические параметры	Потеря веса, %					
		5 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
P-1	E _a , кДж	1,26	0,32	3,03	3,99	3,31	4,11
	n	0,16	0,11	0,25	0,26	0,18	0,17
P-2	E _a , кДж	2,58	3,57	5,40	6,42	7,58	12,56
	n	0,26	0,58	0,64	0,64	0,67	0,36
P-3	E _a , кДж	1,02	1,26	1,98	2,71	3,105	2,91
	n	0,26	0,21	0,20	0,21	0,21	0,18
P-4	E _a , кДж	1,78	2,86	3,90	5,83	7,27	10,98
	n	0,43	0,45	0,44	0,55	0,62	0,86
P-5	E _a , кДж	1,37	2,93	3,99	4,06	4,25	3,82
	n	0,43	0,62	0,49	0,33	0,43	0,58
P-6	E _a , кДж	0,64	1,27	3,62	6,73	6,78	10,17
	n	0,20	0,22	0,44	0,67	0,59	0,53

Проанализировав результаты анализа, можно отметить, что поведение всех полимеров идентично. Природа разложения полимеров объясняется разрушением азометиновой связи (-NC=N-), простой (-O-) и сложной эфирных связей (-C(O)O-) и образованием конечных продуктов.

Как видно из табл. 3, с увеличением температуры анализа энергия активации увеличивается. Это говорит о том, что скорость разложения полимера увеличивается, а теплоемкость уменьшается, то есть происходит деструкция полимера. Исходя из значений порядка реакции следует, что для образцов на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформил-дифеноксизофтала; 4,4'-диформилдифеноксид-1,4-бензола; 4,4'-диформилдифеноксидбензофенона и 4,4'-диформилдифеноксиддифенилэфира с увеличением температуры порядок реакции увеличивается, следовательно, идет реакция деструкции полимера. Для образцов на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокситерефталата и на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксифталата величина n практически не меняется с увеличением температуры. Следовательно, эти полимеры являются наиболее термостойкими.

Таким образом, исследования термических свойств полиазометинэфиров на основе ароматических диальдегидов и 4,4'-диаминотрифенилметана показали, что данные полимеры обладают достаточно высокой термостойкостью. При этом расчеты кинетических параметров процесса деструкции показали, что полимеры на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокситерефталата, 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксифталата являются более термостойкими по сравнению с другими полимерами.

Библиография

1. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. М.: Химия, 1989. 288 с.
2. Томилин М.Г., Пестов С.М. Свойства жидкокристаллических материалов. М.: Политехника, 2005. 296 с.
3. Залова Т.В., Борукаев Т.А. Синтез новых ароматических полиазометинэфиров и исследование их свойств // Пластические массы. 2010. № 7. С. 19–23.
4. Залова Т.В., Борукаев Т.А., Тхакахов Р.Б., Карамурзов Б.С. Новые ароматические диальдегиды и получение полиазометинэфиров на их основе // Пластические массы. 2008. № 10. С. 22–24.
5. Shanon S., Moukhina E., Kaisersberger E. Temperature dependence of the time constants for deconvolution of heat flow curves // J. Thermochim. 2009. P. 234–241.

ОТХОДЫ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА (ПЭТ) И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

*Керницкий В.И., Жир Н.А.

Ассоциация развития индустрии полиэтилентерефталата

*kern.tv@yandex.ru

Анализируются виды отходов полиэтилентерефталата (ПЭТ) и приводятся способы их оптимальной переработки (в зависимости от их молекулярной массы и степени загрязненности) в высоколиквидные изделия.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, отходы, переработка.

WASTE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) AND PERSPECTIVE DIRECTIONS OF THEIR PROCESSING

Kernitskiy V.I., Zhir N.A.

Association of PET Industry

Analyzes the types of waste polyethylene terephthalate (PET) and provides methods for their optimal processing (depending on their molecular weight and degree of contamination) in highly products.

Keywords: polyethylene terephthalate, waste, recycling.

Суммарный объем производства полиэтилентерефталата (ПЭТ) в мире достиг 70 млн т/год (49,6 млн т/год. полиэфирных нитей и волокон и 20,4 млн.т/год полимера для бутылок). С ростом производства ПЭТ увеличивается (несмотря на постоянное совершенствование технологий) абсолютное количество его отходов, образующихся при его синтезе, на всех стадиях переработки. Отходы имеют самые различные свойства [1–3]. В таблице 1 приведены приблизительные нормы отходов и степень их загрязненности.

Таблица 1

Нормы отходов и степень их загрязненности

Производство продуктов	Норма отходов, %	ВязкостьIV, дл/г (ГОСТ 51695—2000)	Загрязненность	Примеч.
волокна	1,5-2,5	0.6 -0.64	+	ПАВ
нити	3-10	0.6 -0.68 (0,8-1)	+	ПАВ
пленки	2-5	0.59-0.66	-	
преформы	0,6-1	0.78-0.82	-	
бутылки из преформ	0,3	0.78-0.82	-	
слитки ПЭТ в синтезе	0,2-0,5	0.45 -0.63	+	включения
литьевые изделия	2-10	0.6 -0.8	-	

Производители ПЭТ-нитей и волокон обычно сами перерабатывают свои отходы, смешивая их с исходным полимером, или отдельно в технологически несложную продукцию (штапельное волокно, нетканые материалы и т. п.). Однако, ввиду их малой насыпной плотности, пониженной вязкости и наличия на волокнистых отходах замасливателя (ПАВ) для переработки отходов ПЭТ требуются специальные технологии.

Текстильные ПЭТ-отходы компактируются и либо промываются, либо перерабатываются экструзией под вакуумом и фильтруются для удаления посторонних примесей.

Все свои отходы в замкнутом цикле используют производители ПЭТ-пленок, литьевых изделий и преформ, также четко дифференцируя ассортименты продукции, в которые они могут быть введены [1, 4].

В этих областях обращения ПЭТ выход отходов на вторичный рынок очень невелик. Отходы, образующиеся при синтезе ПЭТ, тоже обычно используются на предприятиях, где они образуются. Часть их может возвращаться в процесс, а остальной объем перерабатывается в литьевые изделия, обязательную

ленту и т. п. На рынок попадают в основном такие малотоннажные отходы, как пыль ПЭТ (используется для производства клеев), олигомеры из куба колонны (для производства красок) и т. п.

Главный вклад в объемы отходов ПЭТ вносят бутылки из-под напитков и других продуктов [1, 3, 5, 6]. В свете популярной в Европе теории рациональной переработки природных углеводов в продукты с длительным сроком службы рециклинг ПЭТ-бутылок (требующий минимальных энергозатрат) в текстильные материалы является, с точки зрения энергетики и экологии, оптимальной технологией.

Самым распространенным и экономичным процессом переработки измельченных и очищенных отходов ПЭТ является механо-химический метод, при котором они последовательно плавятся, гомогенизируются в экструдере с дегазацией под вакуумом, очищаются от загрязнений и фильтруются. В технологиях различных фирм используются одно-, двух- или мультишнековые экструдеры (имеющие зону дегазации).

Использование мультишнековых экструдеров для рециклинга ПЭТ хорошо тем, что они обеспечивают чрезвычайно высокую поверхность раздела фаз, что резко интенсифицирует удаление примесей. После экструдера расплав фильтруется от механических загрязнений и гранулируется.

Передовые фирмы Gneuss, Erema, Starlinger продвигают на рынки суперчистые технологии вторичной переработки ПЭТ (Super-Clean-Recycling) по так называемому принципу «бутылка в бутылку» [1, 2, 4, 5, 7, 8]. Такие технологии имеют официальные разрешения на получение из подготовленных отходов высококачественного ПЭТ-тары для упаковки пищевых продуктов. Процесс получения разрешений для таких технологий весьма строг и предусматривает в том числе в качестве проверки процедуру искусственного введения в исходный продукт (флексы) нескольких типов загрязняющих продуктов-маркеров, отсутствие которых в конечном (очищенном) ПЭТ проверяется современными лабораторными методами.

Таблица 2

Типовые маркеры, применяемые в ЕС [4]

Маркеры	Формула и молярная масса, г/моль	Функциональная группа	Свойства
Толуол	C_7H_8 (92.1)	ароматический углеводород	летучий, неполярный, жидкий
Хлорбензол	C_6H_5Cl (112.6)	хлорсодержащий ароматический углеводород	летучий, жидкий, агрессивный к ПЭТ
Фенолциклогексан	$C_{12}H_{16}$ (160.3)	ароматический углеводород	нелетучий, неполярный, жидкий
Бензофенон	$C_{13}H_{10}O$ (182.2)	ароматический кетон	нелетучий, полярный, твердый
Метилстеарат	$C_{19}H_{38}O_2$ (298.5)	алифатический эфир	нелетучий, полярный, твердый

Технологии Super-Clean-Recycling, обеспечивающие безопасное использование переработанной ПЭТ-тары, позволяют достичь очень высокой чистоты конечного продукта, в котором введенные маркеры не обнаруживаются самыми точными методами анализа [4].

Главной проблемой этих технологий является чистота входного сырья. В общем количестве собранных и подготовленных ПЭТ-отходов – даже при отдельной системе сбора – доля сырья высокого качества обычно не очень велика. Для других областей применения (особенно для большинства видов текстильной продукции) требования существенно ниже.

Рекомендации европейского агентства PETCOR по составу вторичного ПЭТ для изготовления тары для пищевых продуктов приведены в табл. 3.

Таблица 3

ПЭТ сырье для технологии Super-Clean-Recycling [6]

Показатель	Значение
Характеристическая вязкость IV, дл/г	$\leq 0,8$
Содержание полиолефинов, ppm	0–10
Содержание бумаги, ppm	0–10
Содержание металлов, ppm	0–10
Содержание органических веществ, ppm	0–10
Содержание ПВХ, ppm	0–20
pH	7
Конечное содержание влаги, %	0,6–0,7
Содержание флексов размером 5–8 мм, %	95
Содержание мелких фракций (≤ 2 мм), %	≤ 1

Основные направления использования вторичного ПЭТ

Области применения перерабатываемых ПЭТ-отходов определяются главным образом степенью их загрязненности и молекулярной массой материала. В США и Западной Европе основная масса ПЭТ-бутылок расходуется на получение штапельных волокон и нетканых материалов.

Это обусловлено тем, что в процессе вторичной переработки характеристическая вязкость бутылочных марок ПЭТ зачастую существенно снижается (с 0,8 до 0,72–0,65), особенно у недосушенного материала.

Для текстильной продукции достаточна вязкость расплава ПЭТ на уровне $IV = 0,61–0,65$ дл/г. ПЭТ-волокно, формируемое из вторичного ПЭТ, обеспечивает механические свойства, удовлетворяющие условиям производства широкой гаммы изделий – текстиля, тканей для производства одежды и ковровых покрытий для жилых и офисных помещений, обивки для автомобилей и т.д. [2, 5, 9, 10]. Известны процессы переработки ПЭТ-отходов в текстильные и даже технические нити. Процесс Supertex позволяет получать полиэфирные нити из смеси чистого ПЭТ и бутылочных флексов с добавлением в исходную смесь нескольких процентов полиэтилена (LDPE). Нетканые полотна из вторичного ПЭТ, изготовленные по технологии melt-blown, применяются для производства тепло- и шумоизолирующих материалов, геотекстиля, фильтрующих и абсорбирующих элементов, утеплителей, спортивной и зимней одежды, спальных мешков, наполнителя для мягких игрушек [1, 3]. Около 40 % всего вторичного европейского ПЭТ используется для производства нетканых материалов и волокон. Чрезвычайно интересно применение «умных» изоляционных панелей STOREPET, особенно для зданий в регионах с большим шагом суточных температур. Основой панелей является нетканый материал из вторичного ПЭТ, содержащий легкоплавкие (при 16–36 °С) парафины (от n-гексадеканов до n-эйкозанов) с удельной теплотой фазового перехода около 200 Дж/г. При высокой наружной температуре парафины (в расплавленном состоянии) прекрасно проводят тепло, и помещение нагревается. При понижении наружной температуры парафины застывают (скатываясь в сферы внутри нетканого материала), и панель становится прекрасным изолятором, сберегающим тепло (рисунок) [11].

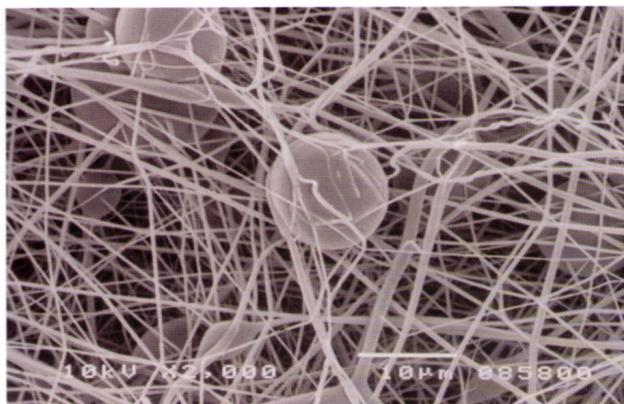


Рисунок. Нетканый материал STOREPET при низкой температуре

Реологические и физико-механические свойства вторичного ПЭТ вполне позволяют использовать его также при изготовлении емкостей для моющих средств, бытовой химии, что делает его хорошей альтернативой ПВХ и ПЭВП [1–3, 5, 7]. Предварительные исследования показали, что могут быть созданы нанокомпозитные материалы на основе вторичного ПЭТ и слоистых алюмосиликатов, обладающие комплексом повышенных эксплуатационных характеристик. Особенностью таких нанокомпозитов являются их повышенная огнестойкость и более высокие (по сравнению с немодифицированным, чистым ПЭТ) барьерные свойства по отношению к кислороду и углекислому газу [1, 12].

Вторичный ПЭТ более низкого качества можно использовать в качестве сырья при производстве клеев и эмалей. Он также находит широкое применение в производстве конструкционных материалов для строительства, композиционных материалов (КМ) для машиностроения и т. д. В России разработана и запатентована промышленная технология получения КМ на основе вторичного ПЭТ с различными наполнителями – древесными опилками, отсевами гравийного производства, боем стекла, пылевидной золой ТЭЦ. Эксплуатационные свойства таких КМ (табл. 4) позволяют изготавливать из них кровельную черепицу, тротуарную плитку, строительные листовые материалы и т.д.

Физико-механические показатели строительных материалов на основе ПЭТ [13]

Показатель	Значение
Модуль упругости при сжатии, МПа	350–1000
Предел прочности при сжатии, МПа	50–75
Твердость (HRB)	60–80
Плотность, г/см ³	1,2–1,8
Коэффициент теплопроводности, Вт/К	0,13–0,21
Водопоглощение, %	Не более 0,6
Морозостойкость, циклы	Не менее 200

Кроме того, из отходов ПЭТ и минеральных наполнителей (золы, песка) получают полимербетон. Небольшой объем вторичного ПЭТ находит применение в изготовлении автомобильных компонентов, электротехнических изделий, различной фурнитуры методом литья под давлением.

Из вторичного ПЭТ методом вакуумного формования получают аморфные листы для производства коробок и контейнеров (для яиц, ягод и т.п.), а также бандажную ленту.

Вторичный ПЭТ благодаря высокой теплотворной способности (22700кДж/кг) и минимальной токсичности [10] может быть использован и в качестве добавки к твердому топливу. Однако сжигать ПЭТ неэкономично, и для этой цели имеет смысл использовать только его самые некачественные отходы.

Библиография

1. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Производство и переработка полиэтилентерефталата. М.: РХТУ, 2015. 282 с.
2. Зелке С., Кутлер Д., Хернандес Р. Пластиковая упаковка: пер. с англ. 2 изд. / под ред. А.Л. Загорского, П.А. Дмитрикова. СПб.: Профессия, 2011. 560 с.
3. Керницкий В.И., Жир Н.А. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Полимерные материалы. 2014. № 8. С. 11–21.
4. Franz R., Bayer F., Welle F. Guidance and Criteria for Safe Recycling of Post Consumer Polyethylene Terephthalate (PET) into New Food Packaging Applications // European Commission, Directorate-General for Research. Brussels. 2004. P. 73.
5. Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс: пер. с англ. / под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2006. 400 с.
6. Otto B. Using PET Scrap-Technology and Quality/ 1th Rieter PET Symposium. Hanau, Juny 2007. P. 41.
7. Джайлз Д., Брукс Д., Сабсай О. Производство упаковки из ПЭТ. М.: Профессия, 2006. 368 с.
8. Suellwald S. Highly efficient recycling technologies for post consumer and industrial PET waste // PCI, 15th GEPET, Dubrovnik. May 2014. P. 18–23.
9. Bhatt G.M. Adding value to recycled PET flakes // Chemical Fiber International. 2008. N. 4. P. 223–226.
10. Katami T., Yasuhara A., Shibamoto T. Formation of PCDDs, PCDFs and coplanar PCBs from polyvinyl chloride during combustion in incinerator // Environ. Sci. Technol. 2002. N. 36. P. 1320–1324.
11. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.storepet-fp7.eu>.
12. Mikitaev A.K., Bedanokov A.Y., Lednev O.B., Mikitaev M.A. Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays // Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. New York: Nova Science Publishers. 2006. P. 145–157.
13. Беданокоев А.Ю., Бештоев Б.З., Микитаев М.А., Микитаев А.К., Сазонов В.В. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга // Пластические массы. 2009. № 6. С. 18–21.

УДК 661.184.23

ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ГЕРПЕГЕЖСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

*Мамхегов Р.М., Кожаева З.Т., Мамхегова Р.М., Мдиванова И.Р.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*mamheg@bk.ru

Исследована бентонитовая глина Герпегежского месторождения, имеющая натриевую и кальциевую формы. Изучены химико-минералогический состав и строение бентонитовых глин. Определены гранулометрический состав глины и ее общая обменная емкость катионов.

Ключевые слова: бентонит, монтмориллонит, обменная емкость, механоактивация, гидрофильность.

CHEMICAL AND MINERALOGICAL COMPOSITION AND STRUCTURE OF BENTONITE CLAYS GERPEGEZH'S FIELD

Mamhegov R.M., Kozhaeva Z.T., Mamhegova R.M., Mdivanova I.R.

Kabardino-Balkarian State University

The author researches sodium and calcium natural bentonite clay of the Gerpegezh field. The article presents studies of chemical and mineralogical composition of bentonite clays. Total exchange capacity of cations is determined. Granulometric composition of clay is researched.

Keywords: bentonite, montmorillonite, exchange capacity, mechanical activation, hydrophilicity.

Среди глинистых природных материалов особое место занимают бентонитовые глины. Бентонитом принято называть глину, содержащую не менее 70 % минерала группы монтмориллонита [1]. Монтмориллонит представляет собой высокодисперсный слоистый алюмосиликат, в котором за счет нестехиометрических замещений катионов кристаллической решетки появляется избыточный отрицательный заряд, компенсирующий обменные катионы, расположенные в межслоевом пространстве. Этим обусловлена высокая гидрофильность бентонита.

Существуют два вида природного монтмориллонита – кальциевый (с достаточно низкой степенью набухания) и натриевый (обладающий высокой степенью набухания). На рис. 1 представлена схема строения кальциевого и натриевого монтмориллонита. Из рис. 1 видно, что межслоевое (базальное) расстояние монтмориллонита может изменяться в широких пределах – от нескольких до 15–20 нм. Этому способствует внутрикристаллическое набухание [2]. Межслоевое пространство минерала заполнено молекулами воды и обменными ионами. Размер межслоевого пространства, заполненного водой, определяется составом и количеством катионов. Двухвалентные катионы (кальций и магний) увеличивают силу притяжения между пакетами, тем самым уменьшая количество воды, которое может в них адсорбироваться. В то же время одновалентные катионы (натрий и калий) вызывают меньшую силу притяжения и позволяют большему количеству воды адсорбироваться между пластинами. Поэтому кальциевый монтмориллонит хуже диспергируется и набухает, чем натриевый [3]. Благодаря этому свойству более широкое применение нашел натриевый бентонит, а кальциевые бентониты можно перевести в разряд натриевых путем их обработки растворами натриевых солей [4]. Такие натриевые бентониты являются активированными, а процесс ионообменного замещения называется активацией.

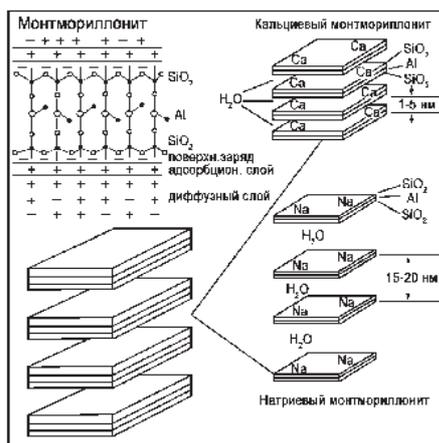


Рис. 1. Схема строения кальциевого и натриевого монтмориллонита

Следует отметить, что активацию бентонитов также можно провести механически или модификацией с помощью химических реагентов. Процесс модификации осуществляется путем замещения неорганических катионов внутри прослоек органическими катионами. Замещение катионными поверхностно-активными веществами, такими, как объемные аммоний- и фосфоний-ионы, увеличивает пространство между слоями, уменьшает поверхностную энергию глины и придает поверхности глины гидрофобный характер [5].

Целью данной работы является исследование химико-минералогического, гранулометрического состава и катионно-обменной емкости кальциевого и натриевого монтмориллонита Герпегежского месторождения (Кабардино-Балкарская Республика).

Были проведены исследования щелочной (натриевой) и щелочноземельной (кальциевой) природной бентонитовой глины Герпегежского месторождения. Химико-минералогический состав бентонитовых глин был изучен комплексными методами (химический, гравиметрический, термический, электронно-микроскопический и рентгенографический) физико-химического анализа. Определена общая обменная емкость катионов, исследован гранулометрический состав и изучены физико-химические свойства.

Таблица

Химический состав бентонитовых глин Герпегежского месторождения

Наименование	Содержание оксидов, (масс.%)							
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Щелочная (натриевая) бентонитовая глина	57,91	0,35	13,69	5,10	1,84	0,48	1,53	1,75
Щелочноземельная (кальциевая) глина	58,0	1,1	12,5	5,04	3,0	3,3	1,2	3,0

По гранулометрическому составу бентониты кальциевой формы характеризуются преобладанием глинистой фракции (содержание песчаной в среднем составляет 2,5 %). Содержание фракции 0,05–0,005 составляет 9–18 %, 0,005–0,001 – 22–38 %, тонкодисперсной фракции < 0,001 мм – от 39,8 до 57,3 %, т.е. в целом глины относятся к среднедисперсным (таблица).

Средние значения обменных катионов – 53–66 мг-экв/100 г породы. Относительно низкая обменная емкость, по-видимому, обусловлена повышенной известковостью глин.

По коллоидальности бентониты – месторождения в основном средне- и частично высококоллоидальные (щелочные – до 90 %). Набухаемость бентонитов колеблется от 5 (у кальциевых) до 10–17 (у натриевых) разностей. В целом по содержанию основных компонентов щелочные и щелочноземельные разновидности бентонитовых глин мало отличаются друг от друга.

В минералогическом составе бентонитовых глин Герпегежского месторождения преобладает монтмориллонит, содержание которого варьируется от 44 до 72 %. Содержание примесей – кварц (4–11 %), цеолиты (0–19 %), кальцит (2–18 %). Содержание прочих примесей колеблется незначительно. В обменном комплексе щелочных бентонитов существенно преобладают катионы натрия, поэтому они в воде сильно разбухают, увеличиваясь в объеме в 12–15 раз. Кальциевые бентониты разбухают мало. В их обменном комплексе преобладают катионы кальция и магния.

Натриевые и кальциевые бентонитовые глины по физико-химическим свойствам значительно отличаются друг от друга. Так, комки натриевых бентонитов в воде распускаются медленно, однако при этом сильно набухают в течение суток, образуя монолитную массу, которая при легком сотрясении сосуда качается, не разрушая свою монолитность. Кальциевые бентониты, в отличие от натриевых, очень быстро распускаются в воде, образуя мелкие комки или пластинки, и мало набухают.

На рис. 2 представлены кривые термического анализа двух исследуемых природных разновидностей бентонитовых глин Герпегежского месторождения. Термический анализ проб проводился на дериватографе TGA 4000 (Perkin Elmer) при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ от 30 до 700 °С.

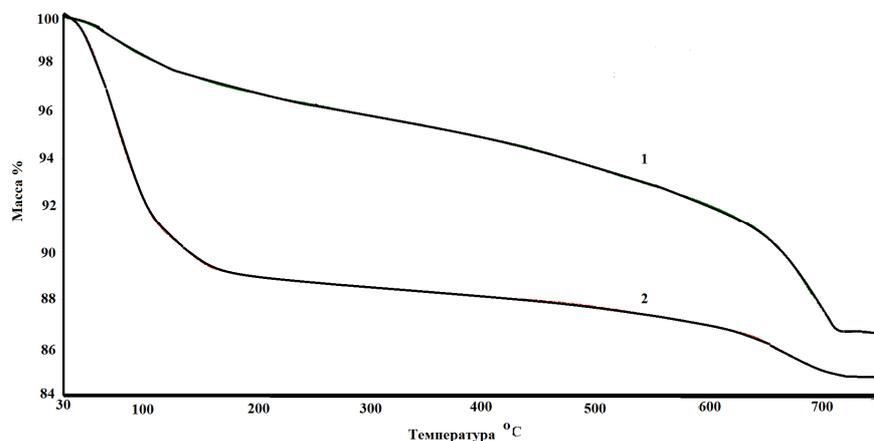


Рис. 2. Термогравиметрические кривые:
1 – кальциевый монмориллонит; 2 – натриевый монмориллонит

Как видно из рис. 2, в температурном интервале 30–180 °С заметна интенсивная потеря массы у натриевого монмориллонита. Это связано с тем, что натриевый монмориллонит в межпакетном пространстве может вместить в себя большее количество воды по сравнению с кальциевым монмориллонитом. В температурном интервале 660–710 °С видна интенсивная потеря массы кальциевого монмориллонита, вследствие разложения карбонатных соединений. Наличие воды и карбонатных соединений подтверждается данными ИК-спектроскопии для образцов глин Герпегежского месторождения (рис. 3).

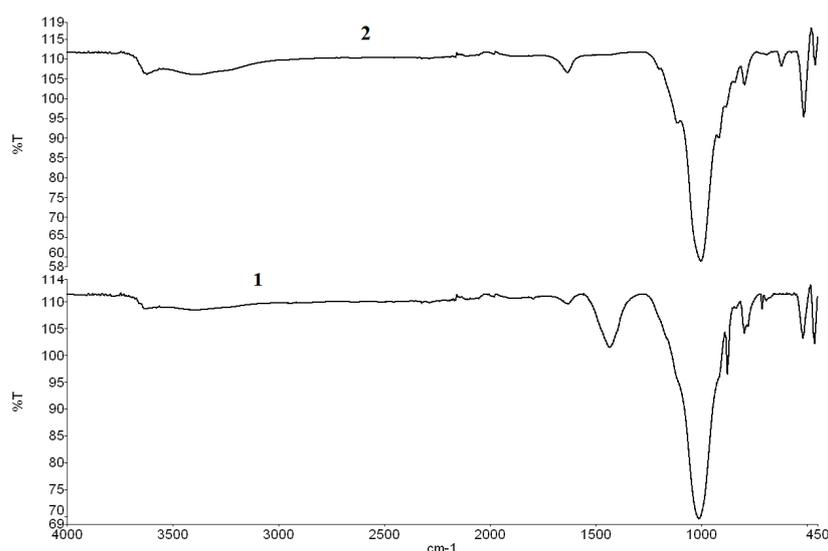


Рис. 3. Данные ИК-спектроскопии: 1 – кальциевый монмориллонит; 2 – натриевый монмориллонит

На рис. 4 представлены микрофотографии образцов монмориллонитов кальциевой и натриевой формы. Результаты электронно-микроскопического анализа показывают, что главным и доминирующим минералом в двух разновидностях бентонитовой глины является монмориллонит, и следует отметить, что преобладает он в щелочных глинах. Частицы монмориллонита в щелочноземельных (кальциевых) глинах образуют бесструктурные массы облачного вида с нечеткими очертаниями (рис. 4а), тогда как в

щелочных (натриевых) глинах они имеют редко встречающуюся удлиненную брусковидную, желобкообразную форму (рис. 4б). Размер желобков составляет 50–150 нм в поперечнике, длина 700–1000 нм [6].

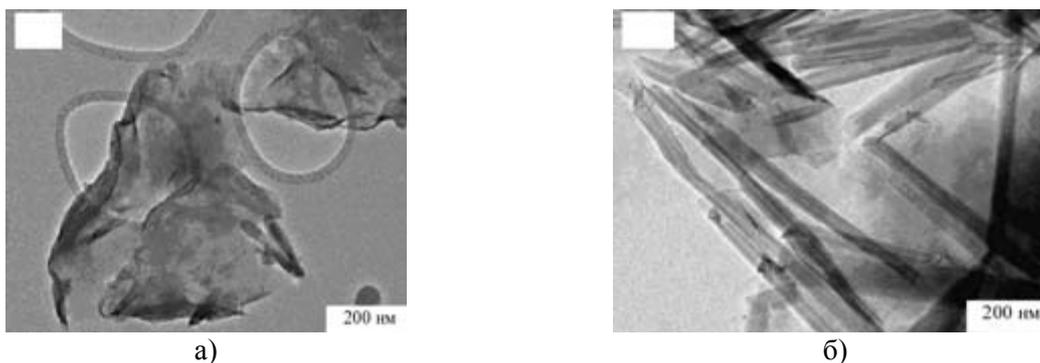


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки монтмориллонитов:
а – кальциевая форма; б – натриевая форма

Результаты исследований показывают, что при качественной механоактивации и дальнейшей модификации бентонитовых глин достаточно перспективным является применение их для модификации полимерных материалов с целью получения нанокомпозитов с комплексом ценных и уникальных свойств.

Библиография

1. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Каладжян А.А., Бештоев Б.З., Беданокоев А.Ю., Микитаев А.К. Полимерные нанокомпозиты на основе органо-модифицированных слоистых силикатов – новый тип конструкционных материалов: мат-лы II Международной конференции. Нальчик, 2005. 376 с.
2. Абдрахманов Р.Ф., Попов В.Г. Ионнообменная концепция в генетической гидрогеохимии. Уфа: Гилем, 2013. 356 с.
3. Дистанов У.Г., Кринари А.И., Петров В.П. Неметаллические полезные ископаемые: справочное пособие / под ред. В.П. Петрова. М.: Недра, 1984. 407 с.
4. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуальные инновационные исследования: наука и практика. 2012. № 3. С. 2–8.
5. Микитаев А.К., Беданокоев А.Ю., Микитаев М.А. Полимерные нанокомпозиты на основе органо-модифицированных слоистых силикатов: особенности структуры, получение, свойства: материалы I-й Всероссийской научно-технической конференции. Нальчик, 2007. С. 5–34.
6. Сомин В.А., Осокин В.М., Комарова Л.Ф., Фогель А.А. Исследования по модификации древесных опилок для получения новых сорбционных материалов // Ползуновский вестник. 2011. № 4–2. С. 169–172.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ОКСИ-ПАН В ТЕХНОЛОГИИ РТИ

*Моругова О.А., Борисова Н.В., Устинова Т.П.

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО СГТУ

*morugova@mail.ru

Анализ свойств вулканизатов резиновых смесей на основе фторкаучука (FKM) и бутадиен-нитрильного каучука (NBR) показал возможность введения волокнистых отходов окси-ПАН традиционным смешением на вальцах в процессе изготовления резиновой смеси. Введение в состав резиновых смесей отходов окси-ПАН повышает износостойкость и модуль при 100% удлинении, другие физико-механические показатели соответствуют нормам технических условий для резин и резиновых изделий, что делает привлекательной перспективу их использования для производства печатных валов, конвейерных лент, элементов пакерных установок, ремней для ременной передачи.

Ключевые слова: волокнистые отходы окси-ПАН, вулканизат на основе фторкаучука, вулканизат на основе бутадиен-нитрильного каучука, смешение на вальцах, эксплуатационные характеристики.

PROSPECTS OF WASTE OXY-PAN OF FIBERS THE INDUSTRIAL RUBBER PRODUCTS OF TECHNOLOGIES

Morugova O.A., Borisova N.V., Ustinova T.P.

Engels' Technological Institute of Yuri Gagarin State Technical University of Saratov

The analysis of properties of rubber mixes vulcanizates based on fluoric rubber (FKM) and butadiene-nitrile rubber (NBR) showed the possibility of the introduction of OXY-PAN fibers waste with the traditional mixture on rollers in the course of the rubber mix production. The introduction of OXY-PAN waste to the rubber mixes composition increases wear resistance and the module on the 100 % lengthening, and other physico-mechanical indicators match the standards of the specifications for rubbers and rubber products, that causes the perspective of their use for production of printing shaft, conveyer belts, elements of packer installations, belts for a belt drive to be attractive.

Keywords: waste OXY-PAN of fibers, vulcanizate based fluoric rubber, vulcanizate based on butadiene – nitrile rubber, mixing on the rollers, exploitation characteristics.

Специфические свойства резины – высокая эластичность, способность к большим обратимым деформациям при статических и динамических нагрузениях, стойкость к действию активных химических веществ, малая водо- и газопроницаемость, хорошие диэлектрические и другие свойства – обусловили ее широкое использование в различных областях техники [1]. Производство резиновых изделий – крупная отрасль промышленности, продукция которой используется во всех областях народного хозяйства. Основным потребителем резиновых изделий (шин, тормозных устройств, губчатых изделий и разнообразных деталей) является современный транспорт – автомобильный, воздушный, железнодорожный. Как ценнейший изоляционный материал, сочетающий диэлектрические свойства с эластичностью и стойкостью к различным атмосферным воздействиям, резина широко применяется в электротехнической промышленности (при производстве кабеля, различных электрических приборов и т.д.).

Широко применяются в народном хозяйстве разнообразные резинотехнические изделия: транспортные конвейерные ленты для погрузочно-разгрузочных работ, гибкие резиновые шланги и ремни для передачи вращательного движения от вала двигателя на валы машин и механизмов, муфты, амортизаторы и другие. Достаточно сказать, что в конструкцию современного автомобиля входят сотни резиновых, резинометаллических и резинотекстильных деталей.

Однако на сегодняшний день в России изготавливаются резинотехнические изделия, обладающие невысокой работоспособностью и износостойкостью, которые не полностью удовлетворяют нужды потребителей. Поэтому разработка резинотехнических изделий с повышенными эксплуатационными свойствами является актуальной и значимой проблемой.

Волокна в качестве наполнителей находят широкое применение в производстве РТИ. Волокна и волокнистые материалы образуются на разных стадиях их производства. В частности, в производстве углеродных воло-

кон, особенно на стадии термостабилизации, образуется наибольшее количество отходов. Модификация отходами производства углеродных волокон направлена на решение как минимум двух задач:

- решение проблем утилизации текстильных технологических отходов, полученных на стадии окисления полиакрилонитрильного волокна, где образуется наибольшее количество отходов;
- создания материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, целью работы являлось изучение возможности введения отходов окси-ПАН в состав резиновой смеси разной химической природы.

В качестве объектов исследования были выбраны:

- фтористая резина (FKM), изготовленная на основе каучуков СКФ 26, высший сорт ГОСТ 18376 и СКФ 26 ОНМ марки 1, ТУ 6-05-1652, производитель ООО «Галополимер-Кирово-Чепецк» КЧХК;
- бутадиен-нитрильная резина (NBR), изготовленная из каучуков БНКС-40АМН 1 группа ТУ 38.30313-2006, БНКС -28АМН 1 группа ТУ 38.30313-2006, БНКС-40АН 1 группа ТУ 38.30313-2006, производитель ОАО «Красноярский завод СК».

Волокнистый наполнитель вводили на вальцах в процессе изготовления резиновой смеси в количестве 6 весовых частей на 100 весовых частей каучука во фтористую резину и 10 весовых частей на 100 весовых частей каучука в нитрильную.

Были изучены эксплуатационные свойства исследуемых вулканизатов. Результаты испытаний приведены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Результаты физико-механических испытаний фтористой резины FKM

Наименование показателя	Норма по ТУ	Результат испытаний без волокна	Результат испытаний с волокном
1. Твёрдость, в пределах, международные единицы JRHD	75±5	75	78
2. Условная прочность при растяжении, МПа (кгс/см ²), не менее	100	106	111
3. Относительное удлинение при разрыве, %, не менее	125	150	130
4. стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред:			
4.1. Роснефть Maximum service в течение 72 ч при 150 °С , изменение твёрдости, в пределах, международные единицы JRHD	+4/-2	0	-1
4.2. Роснефть Maximum service в течение 168 ч при 150°С , изменение твёрдости, в пределах, международные единицы JRHD/ единицы Шор А	+5/-1	-2/0	+1/0
5. Стойкость к термическому старению в воздухе – в течение 72 ч при 175 °С , изменение твёрдости, в пределах, международные единицы JRHD	±5	+1	+2
6. Эластичность по отскоку, %, не менее	4	6	6
7. Истираемость, см ³ /кВтч, не более	–	587	446
8. Модуль при 100% удлинении, кгс/см ² , не менее	50	75	102

Таблица 2

Результаты физико-механических испытаний бутадиен-нитрильной резины NBR

Наименование показателя	Норма	Результат испытаний без волокна	Результат испытаний с волокном
1. Твёрдость, в пределах, международные единицы JRHD	75 ±5	75	78
2. Условная прочность при растяжении, МПа(кгс/см ²), не менее	100	171	129
3. Относительное удлинение при разрыве,%, не менее	400	620	610
4. Стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред			
4.1. Роснефть Kinetic 80W-90 Gh-5 в течение 72 ч при 110°С , изменение твёрдости, в пределах, международные единицы JRHD	±8	+2	+1
4.2. Роснефть Kinetic service 75W-85 Gh-4 в течение 72 ч при 110 °С , изменение твёрдости, в пределах, международные единицы JRHD	±8	+3	+3
4.3. Роснефть Kinetic 80W-90 Gh-5 в течение 168 ч при 100 °С , изменение твёрдости, в пределах, международные единицы JRHD/ единицы Шор А	±8	+4/+2	+3/+3
4.4. Роснефть Kinetic service 75W-85 Gh-4 в течение 168 ч при 100°С , изменение твёрдости, в пределах, международные единицы JRHD/ единицы Шор А	±8	+2/+3	+2/+3
5. Стойкость к термическому старению в воздухе – в течение 72 ч при 100 °С , изменение твёрдости, в пределах, международные единицы JRHD	+8 ÷ 0	+6	+4
6. Эластичность по отскоку, %, не менее	20	20	20
7. Истираемость, см ³ /кВтч, не более	–	875	508
8. Модуль при 100% удлинении, кгс/см ² , не менее	25	28	41

Технологическое апробирование исследуемых резиновых смесей показало, что исследуемые вулканизаты, содержащие волокнистый наполнитель, стойки к воздействию агрессивных сред и соответствуют норме по этим показателям. Такие показатели, как истираемость и модуль при 100 % удлинении, имеют значения выше, чем у ненаполненных. Очевидно, волокнистый наполнитель окис-ПАН играет роль армирующего компонента в резиновой смеси. Другие физико-механические показатели соответствуют нормам технических условий для резин и резиновых изделий.

Проведенный анализ свойств вулканизатов на основе фторкаучука в рецептуре FKM и бутадиен-нитрильного каучука в рецептуре NBR показал возможность введения отходов окис-ПАН традиционным смешением на вальцах в процессе изготовления резиновой смеси.

Введение в состав бутадиен-нитрильной резиновой смеси отходов окис-ПАН повышает её износостойкость в 1,5 раза, а в состав фтористой резины повышает модуль при 100 % удлинении на 25 % и износостойкость на 26 %, что делает привлекательной перспективу их использования для производства печатных валов, конвейерных лент, элементов пакерных установок, ремней для передачи вращательного движения от вала двигателя на валы машин и механизмов.

Библиография

1. Зуев А.В., Пичхидзе С.Я., Панова Л.Г. Усовершенствование технологии изготовления шлангов наливной горловины пониженной топливопроницаемости // Пластические массы. 2009. № 1. С. 24–26.

ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИД – ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ПОЛИМЕР СОВРЕМЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Лигидова М.М.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*m_m_murzakanova@mail.ru

Рассмотрены перспективы производства и применения полифениленсульфида (ПФС), который благодаря комплексу ценных свойств становится все более востребованным в современной промышленности. Показаны возможности переработки полифениленсульфида и композитов на его основе, которые весьма обширны. Это один из тех новых материалов, без которых немислима разработка высокотехнологичных, усовершенствованных и перспективных полимерных композитов.

Ключевые слова: полифениленсульфид, синтез, свойства, композиты, применение.

POLYPHENYLENESULFIDE – HIGH EFFECTIVE POLYMER OF MODERN INDUSTRY

Murzakanova M.M., Borukayev T.A., Ligidova M.M.

Kabardino-Balkarian State University

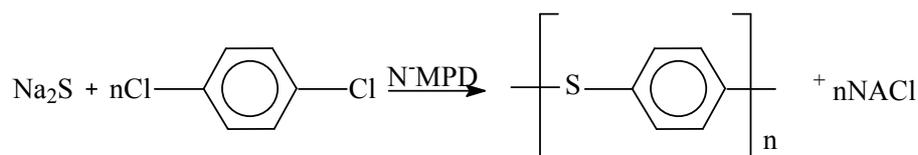
The prospects for the production and use of polyphenylene sulfide, which is due to the complex of properties is becoming increasingly popular in modern industry. The possibilities of processing polyphenylene sulfide and composites based on it, which is quite extensive. This is one of those new materials, without which the development of high-tech, equip-isting and advanced polymer composites.

Keywords: polyphenylene sulfide, electrical properties, mechanical properties, composition, use.

В последние годы в США, Германии, Великобритании начали синтезировать и применять в машиностроении и электротехнике такие материалы, как полифениленсульфид (ПФС), полисульфон (ПСФ), полиэфирэфиркетон (ПЭЭК), полиэфиримид (ПЭИ). Наряду с высокой теплостойкостью, прочностью, гидролизохимической стойкостью и хорошими диэлектрическими и антифрикционными свойствами они имеют неудовлетворительные технологические свойства – практически не растворяются в обычных растворителях, что делает невозможным изготовление препрегов по традиционной растворной технологии. Теплостойкие термопласты имеют высокую вязкость расплава (на 2–3 порядка выше вязкости эпоксидных и фенольных). Они перерабатываются при температурах 300–400 °С [1–3]. На основании анализа литературных данных можно сделать вывод об исключительной перспективности применения ПКМ на основе матриц из теплостойких термопластов [4, 5]. В настоящее время в РФ такие материалы в промышленном масштабе не изготавливаются и не применяются, в связи с чем является актуальным изучение свойств, характеристик и области применения таких полимерных материалов. В частности, в настоящей работе приводятся основные физико-химические и физико-механические характеристики ПФС.

Полифениленсульфид – высокотехнологичный полимерный материал, который благодаря своим ценным свойствам становится все более востребованным в автомобилестроении и производстве изделий электроники и электротехники. Области его применения очень быстро расширяются, что стимулирует быстрый рост потребности в этом материале. В перспективе ПФС вполне может быть использован в развивающемся секторе электромобилестроения. ПФС обладает, по сравнению с другими полимерами, высочайшими характеристиками твердости, жесткости, износостойкости и прочности, показывает похвальную стабильность размеров и ударопрочность даже при длительных высокотемпературных нагрузках. Он предназначен для работы в условиях повышенного давления, химической агрессии и имеет достойную стойкость к гидролизу, а также хорошие электроизоляционные свойства. По своей структуре ПФС относится к классу суперконструкционных термопластов. Его изобрели, когда возникла необходимость в обеспечении идеальной стойкости к воздействию высоких температур и высокоэнергетичным излучениям в сочетании с супержесткостью и ударопрочностью. Работа над характеристиками этого полукристаллического полимера привела к приобретению им уникальных свойств огнеупорности, причем этого добились без включения в состав каких-либо добавок. Мало того, при своих качествах ПФС является более экономичным аналогом среди остальных полиимидов [6].

Самым простым способом получения ПФС является взаимодействие сульфида натрия и дихлорбензола в высококипящем растворителе:



В настоящее время на мировом рынке уже действует целый ряд производителей частично кристаллического ПФС. В числе наиболее крупных из них, в частности, компания Fortron Industries LLC (г. Уилмингтон, штат Северная Каролина, США), являющаяся совместным предприятием компаний Ticona Technical Polymers (г. Кельстербах, Германия) и Kureha Chemical Industries Co., Ltd. (Токио, Япония), выпускающая продукцию под маркой Fortron.

Весь ассортимент ПФС в принципе может быть разделен на два основных вида: частично кристаллический (степень кристалличности 40–55 %, температура плавления 281–285 °С, температура стеклования 85–90 °С), состоящий из разветвленных макромолекулярных цепей, необратимо соединенных между собой химическими связями и при нагревании выше 300 °С обнаруживающих свойства реактопласта (разработан 1967–1972 гг., модификация PPS – в 1983 г., модификация PAS-1 в 1985 г.), и аморфный («псевдокристаллический») PAS-2 (температура стеклования 215 °С, температура плавления выше температуры деструкции (430 °С), разработан в 1987 г.), линейные макромолекулы которого образуют высокоупорядоченные надмолекулярные структуры. Благодаря такой морфологии, линейный ПФС характеризуется более высокими значениями ударной вязкости и удлинения при разрыве, чем ПФС сетчатой структуры. Относящиеся к обеим группам ПФС обладают повышенным сопротивлением внешним нагрузкам, что проявляется прежде всего в случае ПФС линейной структуры, высокими механическими свойствами, а также способностью стабильно сохранять форму и размеры даже при температурах, значительно превышающих 200 °С. В зависимости от характера прилагаемых нагрузок ПФС в состоянии выдерживать в течение продолжительного времени внешние воздействия при температурах до 240 °С и кратковременные нагрузки – при температурах до 270 °С, что соответствует условиям, наиболее характерным для моторного отсека автомобиля или электрического прибора. Именно это стало основной причиной широкого применения ПФС в автомобилестроении и производстве электрооборудования [7, 8].

Некоторые технические характеристики полифениленсульфида приведены в таблице [9].

Таблица

Технические характеристики полифениленсульфида

Наименование показателя	Значение	Ед.изм.
Плотность	1,35	гр/см ³
Растяжение при разрыве	4	%(ASTM D 638, DIN EN ISO 527)
Напряжение при растяжении	75	МПа(ASTM D 638, DIN EN ISO 527)
Модуль упругости при растяжении	3700	МПа(DIN EN ISO 527)
Модуль упругости после изгиба	3600	МПа(ASTM D 790 DIN EN ISO 178)
Ударная прочность	50	(DIN EN ISO 179(Шарпи)кДж/м ²)
Твердость	190	МПа(вдавливания шарика по ISO2039/1, Шору D: ASTM D 2240)
Теплопроводность	0,25	W/(K*m),(при 23 °С)
Линейный коэффициент теплового расширения	5	(10-51/K)(ASTM D 696, DIN 53 483, IEC-250)
Объемное электрическое сопротивление	1013	Ω*см(ASTM D 257, EC 93, DIN IEC 60093)
Поверхностное сопротивление	1015	Ω(ASTM D 149, DIN IEC 60093)
Электрическая прочность	15	кВ/мм(DIN 53 481, IEC-243, VDE 0303 Teil 2)
Водопоглощение в нормальных условиях	0,01	%(23 °С/50 % отн. влажность DIN EN ISO 62)
Температура теплоформоустойчивости	260	°С
Максимальная температура применения	+220	°С

Кроме этого, ПФС характеризуется минимальным влагопоглощением и высокой химической стойкостью (в том числе при высоких температурах) по отношению практически ко всем растворителям, большинству кислот и щелочей, а также к кислороду воздуха. Другими важными преимуществами ПФС являются его отличные электроизоляционные свойства, свойственная этому материалу негорючесть, низкая ползучесть, а также минимальная проницаемость для большинства жидкостей и газов. Возможности переработки ПФС весьма обширны. Наиболее часто для этой цели используется технология литья под давлением. Благодаря очень хорошей текучести, ПФС является удачным материалом для изготовления тонкостенных и (или) сложных, с геометрической точки зрения, литевых изделий. Технологии выдувного формования и экструзии пока еще применяются достаточно редко, но именно для этих методов формования в настоящее время разрабатывается все больше видов ПФС, в максимальной степени соответствующих специфическим особенностям технологических процессов. Отсюда следует, что и в этих секторах в перспективе следует ожидать увеличения объемов потребления ПФС [10].

Автомобильная промышленность уже давно распознала преимущества ПФС. Западная Европа является крупнейшим потребителем материалов этого вида (примерно 13 тыс. т/год). Другими важными областями применения ПФС являются производство электроники и электрической аппаратуры – 5 тыс. т/год; промышленность (главным образом, бытовая техника) – 3,1 тыс. т/год; производство волокон и нитей – 1,7 тыс. т/год; производство композиционных материалов и пленок – 0,5 тыс. т/год. Среди различных регионов мира наиболее крупным потребителем ПФС является Азия, где эти материалы используются, прежде всего, в производстве изделий электроники и электротехники.

Стабильно растущий спрос обуславливает непрерывное увеличение производственных мощностей в мировом масштабе. Особенно мощный рост потребления ПФС был зарегистрирован в 2009 и 2010 гг. В настоящее время общие мировые мощности по производству ПФС превышают 60 тыс. т/год. Это означает 30 %-е увеличение по сравнению с 2009 г. Однако окончания этого процесса пока не видно, так как рост потребления ПФС продолжает быстро увеличиваться.

Предвидя такой ход развития ситуации, компания Fortron Industries еще в 2010 г. увеличила мощность своего производства в г. Уилмингтоне (США). В настоящее время производственная установка совместного предприятия компаний Ticona и Kureha обеспечивает возможность выпуска 15 тыс. т линейного ПФС в год и она считается крупнейшей в мире [10].

Наиболее важными стимуляторами роста потребности в ПФС являются европейская автомобильная промышленность и азиатское производство электроники и электрической аппаратуры. Мощный подъем в последние годы наблюдается и на азиатском автомобильном рынке, причем эксперты ожидают в ближайшие годы продолжения его активного роста. Уже сейчас Азия является крупнейшим потребителем ПФС, опережая в этом отношении Европу. Можно ожидать, что в перспективе спрос на ПФС на азиатском рынке будет продолжать расти усиленными темпами. В целях его удовлетворения в настоящее время планируется ввод дополнительных производственных мощностей в Азии.

Едва ли стоит удивляться тому, что на европейском рынке уже появился фальсифицированный ПФС. Производители настоятельно советуют внимательно проверять качество продукции, чтобы исключить опасность использования поддельных материалов более низкого качества.

Композиции. Конструкционные марки полифениленсульфида содержат, помимо полимерной матрицы, стекловолокно (40–60 %), минералы (50–60 %) или стекловолокно и минералы вместе взятые (суммарно до 65 %). Специальные марки содержат 20 % и менее стекловолокна (экструзионные марки), 15–30 % углеволокна (тепло- и электропроводящие марки), тефлон (антифрикционные марки) [9].

Компания Kotec Corporation, Япония, выпускает ПФС под торговой маркой FITEX. Марки 1340С и 1340L армированы стекловолокном на 40 % и по своей структуре представляют собой поперечносвязанные и линейносвязанные молекулы полимера. Что касается свойств, ПФС марки 1340L обеспечивает высокое относительное удлинение при растяжении и ударную вязкость, в то время как 1340С – высокую жесткость и сопротивление ползучести.

Механические свойства. Стандартные (стеклонаполненные и стекломинералонаполненные) марки ПФС характеризуются супержесткостью (прочность при растяжении – до 200 МПа, модуль упругости – до 22 000 МПа) в сочетании с ударопрочностью (до 50 кДж/м² по Изоду без надреза и 10 кДж/м² по Шарпи с надрезом) и стабильностью размеров при длительных нагрузках. Это позволяет применять материал при изготовлении полых изделий, находящихся под повышенным давлением, патронов электроламп, корпусных изделий, манжетных уплотнений, сложных конструкций с ребрами жесткости [9].

Температура эксплуатации. ПФС является одним из наиболее теплостойких термопластов. Изделия из данного материала могут работать постоянно в интервале температур от –60 °С до +220 °С и выдерживать кратковременный нагрев до 260–270 °С.

ПФС перерабатывается различными методами: литьём под давлением, экструзией, прессованием, каландрованием и напылением [7, 8, 11, 12] в изделия, которые находят широкое применение в автомобилестроении, электронной и электротехнической промышленности. Наиболее распространённым методом переработки ПФС является литьё под давлением как наполненного, так и ненаполненного полимера. Например, в США около 90 % различных марок ПФС «Ryton» перерабатывают литьём под давлением [11, 12]. Для наполнения ПФС используют стеклянные, асбестовые, углеродные волокна, минеральные наполнители в количестве от 40 до 60 % (об.).

Огнестойкость. Одним из уникальных свойств полифениленсульфида является его огнестойкость (категория ПВ-0, КИ = 40 %) без введения каких бы то ни было добавок, что является дополнительным преимуществом использования материала в автомобилестроении, производстве авиационно-космической техники (детали интерьера самолетов и космических кораблей), нефтехимической и газовой промышленности и т.п. [13].

Электрические свойства. По своей природе материал является прекрасным диэлектриком. Эти свойства сохраняются во всем диапазоне температур эксплуатации и при различной влажности. В то же время при наполнении ПФС углеродом можно получить электропроводящий материал (поверхностное сопротивление $< 10^6$ Ом) при одновременном улучшении его износостойкости, теплопроводности и сохранении жесткости [13].

Области применения. ПФС используется главным образом для изготовления подверженных высоким механическим, электрическим, химическим и тепловым воздействиям изделий для электронной аппаратуры, транспортных средств, авиации, космонавтики и других отраслей промышленности [10].

В автомобилестроении изделия из ПФС применяются в моторном отсеке и топливных системах, что обусловлено высокой устойчивостью этого материала к воздействию топлива, антифризов, тормозных жидкостей, масел и высоких температур. Кроме того, детали из ПФС применяются в насосах, системах всасывания воздуха, клапанах, уплотнителях, узлах системы отвода отработанных газов, электрических парковочных тормозах, воздуховодах и т.п. Перечисленные примеры наглядно показывают, насколько многообразны возможности практического применения ПФС в одном лишь автомобилестроении.

Все чаще изделия из ПФС применяются также в силовых передачах взамен металлических деталей.

Увеличиваются объемы применения ПФС и в авиации. В частности, из ПФС изготавливают рули направления и высоты для самолета Business-Jets Gulfstream G650.

В производстве электроники и электрической аппаратуры ПФС применяется главным образом для изготовления высокоточных деталей и датчиков. Обладая отличной свариваемостью, он позволяет без проблем решать задачи сборки изделий из отдельных деталей таким высокопроизводительным методом, как сварка. Кроме того, ПФС является вполне приемлемым материалом для применения в солнечных батареях и подобных устройствах.

Технология экструзии позволяет производить негорючие волокна, из которых могут изготавливаться ткани для конвейерных лент, а также для специальной одежды, защищающей от воздействия химических веществ, жара и огня. Кроме того, ткани из ПФС применяются для очистки отработанных агрессивных газов.

Детали и узлы на основе ПФС применяются в системах холодного и горячего водоснабжения, включая не только традиционные масляные и газовые нагревательные устройства, но и самые современные геотермальные и работающие на солнечной энергии установки. В системах обеспечения питьевой водой ПФС могут успешно заменять латунь и другие подобные материалы, позволяя получать так называемую «бессвинцовую» воду.

Перспективы применения ПФС в автомобилестроении [10]. Наряду с обеспечением населения чистой питьевой водой и использованием в контакте с экологически менее опасными видами топлива изделия из ПФС вносят свой вклад в развитие автомобилестроения. Именно ПФС и композиты на его основе являются высокоэффективными материалами, обладающими всеми предпосылками для создания новых технических решений. В топливных элементах эти полимеры уже сегодня успешно заменяют такие традиционные материалы, как нержавеющая сталь с золотым напылением, алюминий, графит, а также композиты на основе графита и отвержденной матрицы. Это способствует не только снижению массы изделий, но и уменьшению расходов. Благодаря низкому и не изменяющемуся в широком диапазоне температур коэффициенту теплового расширения ПФС удачно подходит для изготовления каркасов катушек, корпусов клапанов и насосов. Уже сейчас изготовленные из ПФС узлы работают в условиях высоких скоростей в электромобилях. Компания Rinspeed представила совместно с компанией Tisopa концепцию автомобиля будущего «Vam-Boo». Правительства стран Азии активно содействуют развитию производства электромобилей. Пути для дальнейшего развития открыты, и ПФС обладают

всеми необходимыми свойствами для того, чтобы занять важное место в производстве аккумуляторов, электроприводных систем и электродвигателей высокого напряжения.

Заключение

Объемы потребления ПФС быстро растут, и со всей вероятностью можно ожидать дальнейшего увеличения спроса на эти материалы. Производители ПФС в разных странах мира наращивают свои производственные мощности, стремясь в максимальной степени удовлетворить растущие потребности. Возможности практического применения ПФС, обусловленные присущим этим материалам комплексом свойств, являются весьма многообразными, причем сфера их использования постоянно расширяется. Основными стимуляторами увеличения спроса на ПФС являются европейская автомобильная промышленность и азиатское производство электроники и электрической аппаратуры. На обоих рынках, особенно на азиатском, в ближайшие годы ожидается значительное ускорение роста. Вполне вероятно, что в связи с этим будет увеличиваться и потребление ПФС. Большие потенциальные возможности для применения ПФС открываются в таких секторах, как производство топливных систем новых типов и электромобилей. Производители ПФС и композитов на его основе активно занимаются разработкой концепций развития, рассчитанных на перспективу.

Библиография

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 624 с.
2. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 625 с.
3. Михайлин Ю.А. Термопластичные полимерные материалы // Полимерные материалы. 2007. № 10. С. 6–7.
4. Михайлин Ю.А. Инновационные полимерные материалы от EMS-GRIVORI // Полимерные материалы. 2000. № 9. С. 4–5.
5. Михайлин Ю.А. Термопластичные полимерные материалы // Полимерные материалы. 2007. № 9. С. 12–14.
6. Полифениленсульфид (ПФС) в Китае [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.polymer.ru.
7. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М., 1978. 418 с.
8. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб., 2006. 624 с.
9. Высокотемпературные пластики ПФС (полифениленсульфид) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.aps-group.ru.
10. Йохеннинг Ф. Полифениленсульфид: производство, применение и перспективы // Полимерные материалы. 2012. № 12. С. 40–44.
11. Handbook of plastics and elastomers / Editor-in-Chief. Harles A. Harper. N.Y., 1975. 700 с.
12. Kontiro O. Influence of the thermal treatment on the PPS melt flow index // Plast. Age. 1979. V. 25, N 11. P. 2879–81.
13. Компамид инженерные пластики ПФС [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.komramid.ru.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИКЕТОКСИМНОГО МОНОМЕРА (НДКО), СОДЕРЖАЩЕГО БЕНЗОФЕНОНОВЫЙ ФРАГМЕНТ

*Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Миляева З.Р., Маламатов А.Х., Макоева М.М.

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

*musaev41@mail.ru

Разработан новый способ получения дикетоксимного мономера на основе 4,4'-дихлорбензофенона и диоксимата 4,4'-диацетилдифенилоксида (натриевого или калиевого) при их мольном соотношении 1:2. С помощью элементного анализа, ИК-, ЯМР¹H-спектроскопии подтверждены состав и строение полученного мономера. Для оценки термической устойчивости нового мономера был проведен термический анализ (ТГ, ДСК) в научно-исследовательских лабораториях научно-образовательного центра «Полимеры и композиты» химического факультета Кабардино-Балкарского госуниверситета.

Ключевые слова: дикетоксим, полиэфиркетон, полимер, мономер, 4,4'-дихлорбензофенон.

SYNTHESIS AND PROPERTIES THE DIKETOXIME MONOMER (NDKO) CONTAINING THE FRAGMENT OF A BENZOPHENONE

Musaev U.I., Musaeva E.B., Balaeva M.O., Milyaeva Z.R., Malamatov A.H., Makoeva M.M.

Kabardino-Balkarian State University

The new way received of diketoxime monomer on the basis of 4,4'-dichlorobenzofenone and a dioximate 4,4'-diacetyldiphenyloxyde is developed (sodium or potassium) at their molar ratio 1:2. By means of the element analysis, IK- NMR¹N of spectroscopy is confirmed structure and a structure of the received monomer. For an assessment of thermal stability of the new monomer the thermal analysis (TG, DSK) in research laboratories of the scientific and educational center «Polymers and Composites» of chemical faculty of the Kabardino-Balkarian State University was carried out.

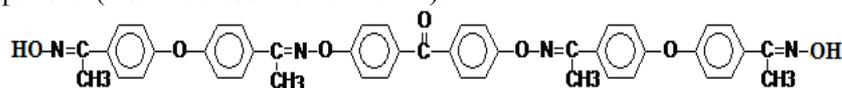
Keywords: diketoxime, polyetherketone, polymer, monomer, 4,4'-dichlorobenzophenone.

Синтез новых полимеров связан с поиском новых мономеров, удовлетворяющих ряду требований, основными из которых являются их доступность, синтетическая универсальность и возможность изменять свойства образующегося полимера в желаемом направлении. Наиболее полно этим требованиям отвечают мономеры, содержащие в своем составе функциональные группы, способные в силу своего химического строения выполнять не только ту или иную специфическую функцию при формировании структуры полимерной цепи, но и участвовать в различных превращениях.

В настоящее время актуальной проблемой остается разработка способов направленного регулирования свойств полимеров за счет нового сочетания химических фрагментов полимерной цепи.

Целью исследований является расширение ассортимента гидроксилсодержащих мономеров с реакционноспособными концевыми группами, вступающих в реакцию поликонденсации и полигетероциклизации, для получения полимеров с комплексом ценных свойств. Открытие новых мономеров, обладающих универсальными возможностями для построения новых химических структур, лежит в основе блестящих практических достижений в развитии полимерного синтеза.

Авторами был получен новый дикетоксим (НДКО) на основе калиевого диоксимата 4,4'-ДАцДФО и 4,4'-дихлорбензофенона (мольное соотношение 2:1):



Из литературного источника [1] известно, что при получении простых полифениленэфиркетонов реакциями взаимодействия дифенолятов бисфенолов с 4,4'-дихлорбензофеноном (4,4'-ДХБФ) получить полимеры с высокой молекулярной массой не удается даже в течение 30 часов. При проведении кинетических исследований было установлено, что константа скорости реакции по первой функциональной группе бисфенола (в частности, диана) значительно больше, чем по второй. Исходя из этого, при синтезе димера на основе калиевого диоксимата 4,4'-ДАцДФО был использован 4,4'-ДХБФ.

В спектрах ПМР синтезированного дикетоксима имеются сигналы химических сдвигов протонов в области: 2,25 м.д., характерные для метильных групп в $-N=C-CH_3$; 7,05; 7,7; 7,95 м.д. для *o*- и *m*- протонов ароматического кольца; 11,05 м.д. для протона $-OH$ -группы.

Для оценки термической устойчивости нового мономера НДКО был проведен термический анализ: ТГ – рис. 2; ДСК – рис. 3.

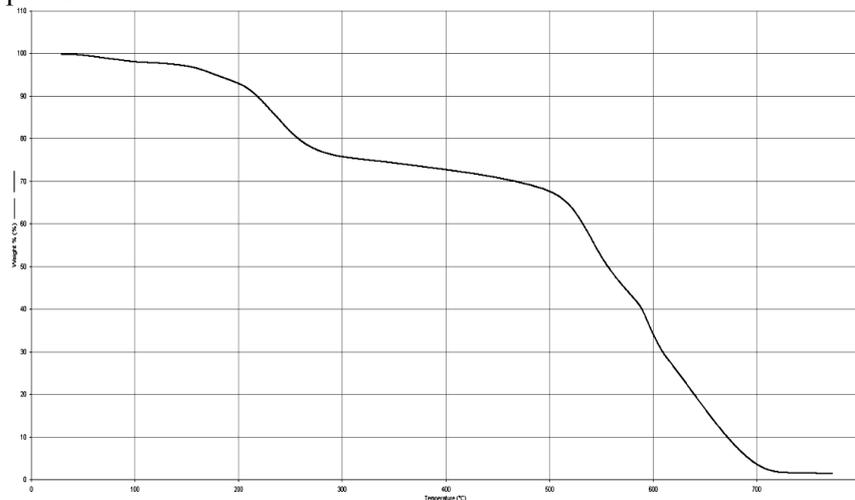


Рис. 2. Кривая ТГ НДКО

Данный мономер является термостойким соединением. Так, по данным ТГА 30 %-я потеря массы – при 470 °С, 50 % – при 550 °С.

Температура плавления синтезированного мономера по данным ДСК после перекристаллизации из этанола – 241 °С.

Следует отметить, что широкий и плавный переход в области 250–300 °С указывает на протекание сложного процесса модификации (структурирования), который в ряде случаев протекает с выделением летучих продуктов (зигзаги на кривых ДСК).

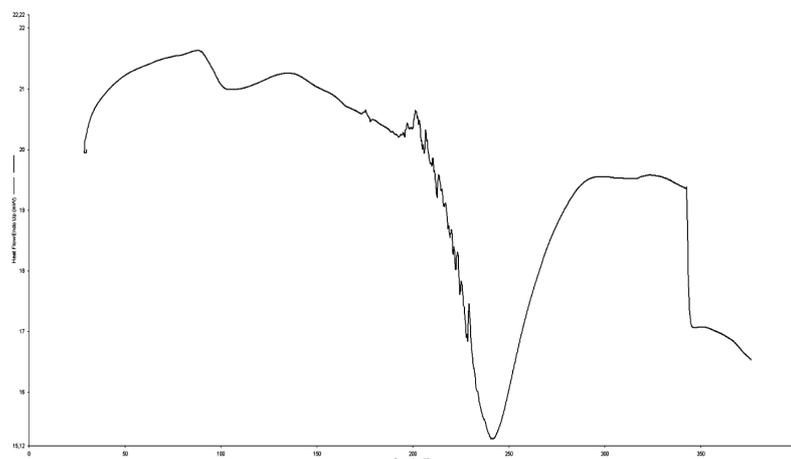


Рис. 3. Кривая ДСК НДКО

Выводы

На основе калиевого диоксимата 4,4'- ДАцДФО и 4,4'-дихлорбензофенона, взятых в мольном соотношении 2:1, синтезирован новый дикетоксим (НДКО). Он содержит на концах оксиматные группы, которые в дальнейшем можно использовать для получения различных полигетероариленов, в частности, полиэфиркетоноксимата, полиэфиркетонпиррола, полиэфиркетонформальоксимата.

Библиография

1. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В. и др. Закономерности реакции 4,4'-дифторбензофенона с калиевым дифенолятом 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана // Известия РАН. Серия химическая. 1996. № 10. С. 2526–2530.
2. Патент РФ № 2561275. Дикетоксимный мономер, содержащий бензофеноновый фрагмент, и способ его получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, М.О. Балаева, К.Р. Кожемова. 2015 г.

БЛОК-СОПОЛИЭФИРФОРМАЛИ

Шустов Г.Б., Темираев К.Б., *Акталиева А.Г., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Кузамышев В.М.

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

*alla_7583@mail.ru

Блок-сополиэфирформали синтезированы методом поликонденсации. Изучены их химические и физико-механические свойства. Исследовано влияние содержания олигоформала на свойства полученных блок-сополиэфирформалей, у которых обнаружены высокая химическая стойкость в щелочных растворах и довольно высокие физико-механические характеристики.

Ключевые слова: поликонденсация, олигоформаль, блок-сополиэфирформали, физико-механические свойства.

BLOCK-COPOLYESTERFORMALES

Shustov G.B., Temiraev K.B., Aktaliev A.G., Shetov R.A., Mashukov N.I., Kuzamyshev V.M.

Kabardino-Balkarian State University

The block-copolyesterformales are synthesized by a polycondensation method. Their chemical and physico-mechanical properties are studied. Influence of oligoformal amount on properties of the received block-copolyesterformales have researched. It has been shown high resistance in alkaline solutions and quite high physico-mechanical characteristics.

Keywords: polycondensation, oligoformale, block-copolyesterformales, physico-mechanical properties.

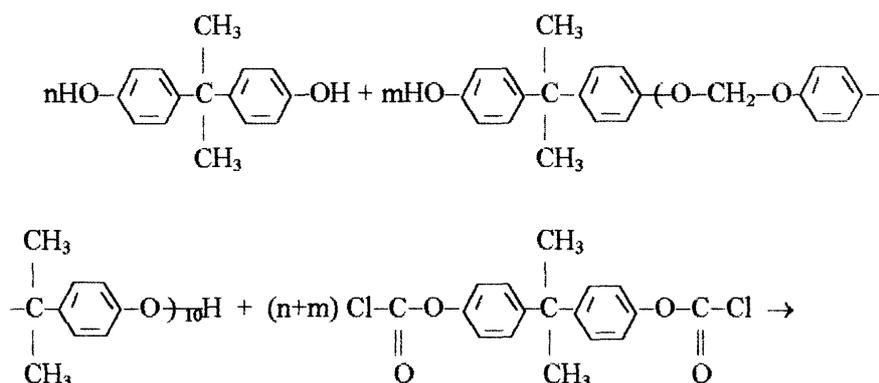
Синтез и исследование свойств поликонденсационных блок-сополимеров на основе достаточно близких по химическому строению и свойствам гомополимеров представляет научный и практический интерес.

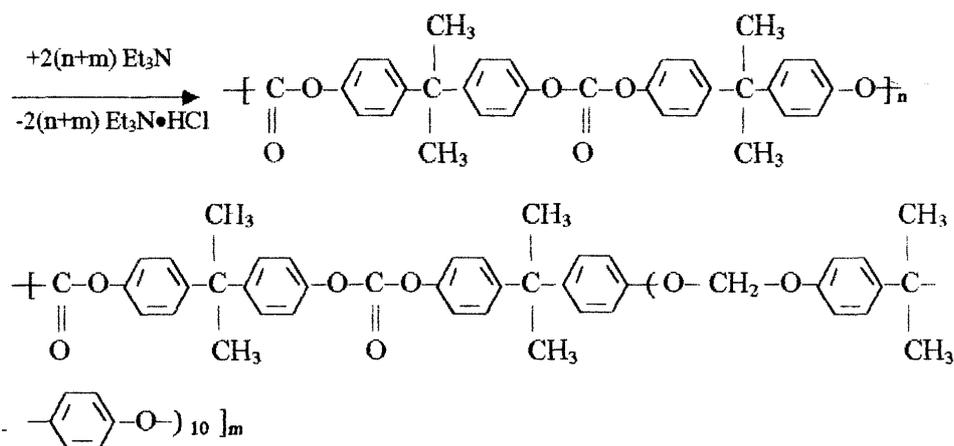
Ароматические полиформали обладают комплексом ценных свойств, в частности, высокой химстойкостью, легкостью формования из расплава при сравнительно высокой термостойкости. В этой связи представляло интерес синтезировать ароматические олигоформали, а на их основе – блок-сополимеры [1–3].

В основу синтеза простых ароматических олигоэфиров была положена реакция взаимодействия бисфенолята с дигалогенметиленом в среде безводного апротонного диполярного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО) – в атмосфере азота. Олигоэфиры различной степени конденсации синтезировали взаимодействием избытка бисфенола с дигалогенметиленом [1, 2].

Поликарбонат на основе диана обладает комплексом практически ценных свойств и широко применяется в изделиях различного назначения. В то же время ему присущи недостатки, основными из которых являются высокая вязкость расплава и низкая устойчивость к воздействию растворов щелочей [4, 5]. Представляло интерес синтезировать блок-сополимеры на основе поликарбонатов и олигоформалей [2, 6, 7]. Ароматические полиформали обладают высокой химстойкостью и высокой текучестью расплава при сравнительно высокой термостойкости [3, 8, 9].

Синтез ароматических блок-сополиформалькарбонатов осуществляли акцепторно-каталитической поликонденсацией в соответствии со схемой [2, 8]:





Синтезированные блок-сополиформалькарбонаты получены с высоким выходом и высокими значениями приведенной вязкости, что свидетельствует о полноте протекания реакции поликонденсации в выбранных условиях. Кроме того, из этого следует, что состав сополиэфиров соответствует составу реакционной смеси.

Синтезированные блок-сополиформалькарбонаты растворимы в хлорированных углеводородах, амидных растворителях, 1,4-диоксане, тетрагидрофуране (табл. 1). С увеличением содержания олигоформала растворимость блок-сополиформалькарбонатов понижается. Поливом из раствора блок-сополимера получали прочные, бесцветные, прозрачные пленки.

Таблица 1

Растворимость блок-сополиформалькарбонатов в органических растворителях

Содержание ОФД-10, масс. %	Углерод четырех-хлористый	Ацетон	Гексан	Серный эфир	Изопропиловый спирт	Диметил-формальдегид	Хлороформ	Тетрахлорэтан	1,4-диоксан	Тetraгидр-офуран
ПК	н	н	н	н	н	р	р	р	р	р
5	н	н	н	н	н	р	р	р	р	р
10	н	н	н	н	н	р	р	р	р	р
30	н	н	н	н	н	р	р	р	р	р
50	н	н	н	н	н	р	р	р	р	р
70	н	н	н	н	н	р	р	р	р	р

р – растворим, *н* – нерастворим

ИК-спектры пленок блок-сополиформалькарбонатов содержат полосы поглощения при 1780 см⁻¹ карбонатной группы; 1260 и 1010 см⁻¹ алифатически-ароматической простой эфирной связи. Отсутствие полос поглощения при 3540–3440 см⁻¹ свидетельствует о полноте связывания гидроксильных групп олигоформала и диана. Состав и некоторые свойства блок-сополиформалькарбонатов приведены в табл. 2.

По данным термомеханического анализа температура стеклования синтезированных блок-сополиформалькарбонатов с увеличением содержания олигоформала понижается (табл. 2). По-видимому, это связано с одновременным действием двух факторов. Во-первых, с увеличением гибкости цепи макромолекулы по мере роста содержания олигоформала за счет простых эфирных связей в сочетании с метиленовыми группами. Во-вторых, с ослаблением межцепного взаимодействия вследствие уменьшения содержания полярных карбонатных групп (табл. 2). Зависимость температуры стеклования блок-сополиформалькарбонатов от содержания олигоформала приведена на рис. 1.

Изменение свойств блок-сополиформалькарбонатов в зависимости от содержания олигоформалья

Содержание ОФД-10, масс. %	Выход, %	$\eta_{пр}$ (хлф) м ³ /кг	$T_{ст.}$, К	$T_{10\%}$, К	ρ , г/см ³	Сод-е СОО-групп, масс. %
ПК	97	0,12	423	628	1,222	11,02
5	97	0,12	423	-	1,190	10,50
10	98	0,11	418	668	1,180	9,99
30	97	0,11	413	663	1,190	8,00
50	95	0,16	408	653	1,200	5,99
70	95	0,17	383	628	1,210	3,97

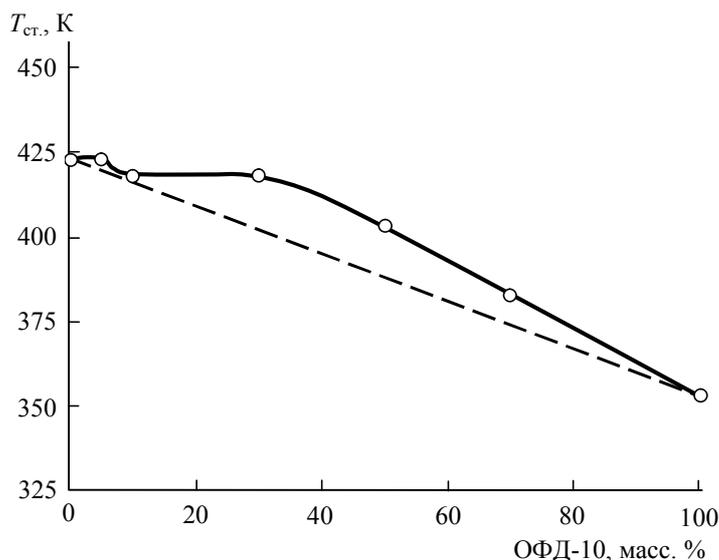


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования блок-сополиформалькарбонатов от содержания олигоформалья

Как видно из рисунка, значения температуры стеклования блок-сополиформалькарбонатов расположены выше прямой аддитивной зависимости температуры стеклования сополимеров. Это свидетельствует о регулярном чередовании блоков по цепи макромолекулы согласно данным работ [2, 3].

Значения температуры потери 10 % массы на воздухе блок-сополиформаль-карбонатов на 25–40° выше, чем у поликарбоната на основе диана (табл. 2).

Вероятно, это связано с уменьшением содержания термически менее стабильных карбонатных групп. В то же время в ряду самих блок-сополиформалькарбонатов с увеличением содержания олигоформалья температура потери 10 % массы на воздухе снижается.

Определена плотность пленок блок-сополиформалькарбонатов (табл. 2) и ее зависимость от содержания олигоформалья (рис. 2).

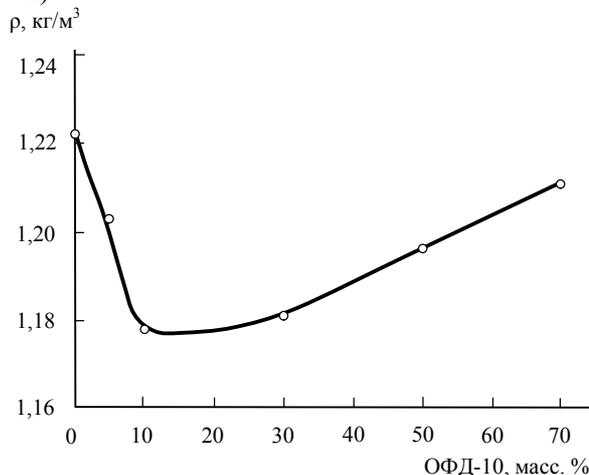


Рис. 2. Зависимость плотности блок-сополиформалькарбонатов от содержания олигоформалья

С увеличением содержания олигоформалья плотность блок-сополиформалькарбонатов особенно заметно уменьшается в области малого (10 масс. %) содержания.

Определены диэлектрические характеристики блок-сополиформаль-карбонатов и их зависимость от температуры (рис. 3–5).

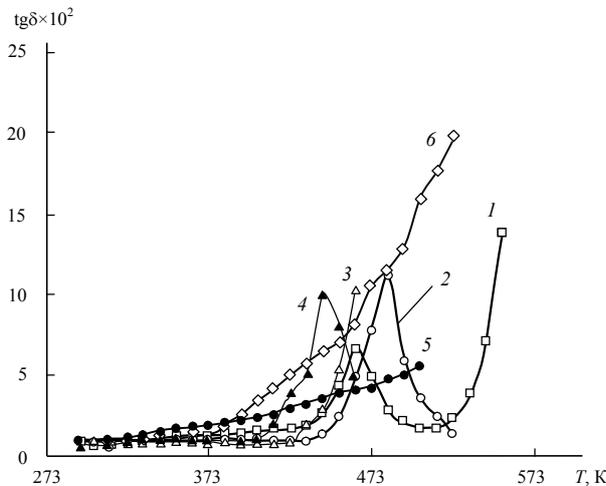


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрических потерь блоксополиформалькарбонатов. Содержание олигоформалья, масс. %: 0 (1); 5 (2); 10 (3), 30 (4); 50 (5); 70 (6). Частота 10 кГц

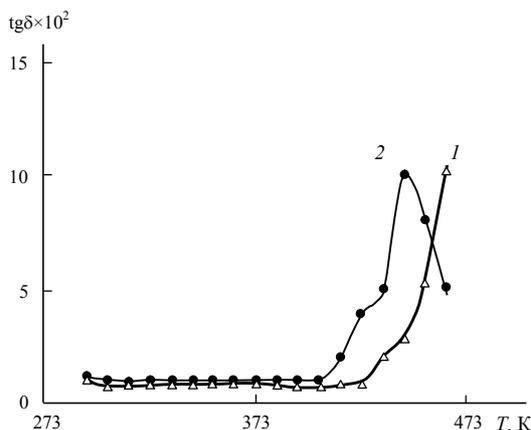


Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрических потерь блоксополиформаль-карбонатов. Содержание олигоформалья, масс. %: 10 (1); 30 (2). Частота 10 кГц

Введение гибких блоков олигоформалья в макромолекулярную цепь увеличивает ее подвижность, и наблюдается снижение температур релаксационных переходов. Изменение температур стеклования и течения также зависит от содержания олигоформалья (рис. 3–5). При этом обнаруживается явление, подобное антипластификации.

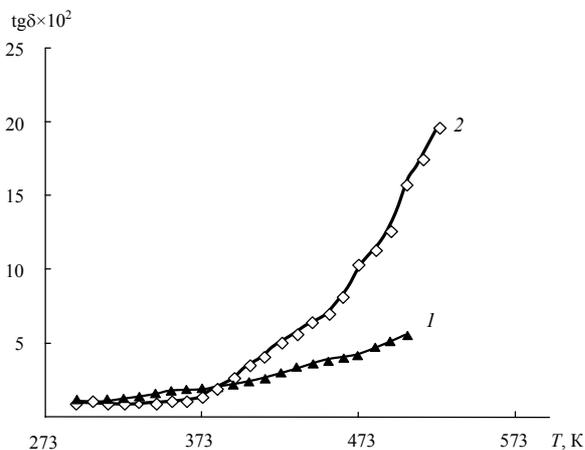


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрических потерь блоксополи-формалькарбонатов. Содержание олигоформалья, масс. %: 50 (1); 70 (2). Частота 10 кГц

При небольшом (5 масс. %) содержании олигоформала увеличение гибкости цепи приводит к возможности более плотной упаковки макромолекул и увеличению интенсивности межмолекулярного взаимодействия, что на спектрах диэлектрических потерь отражается повышением температур релаксационных переходов, температуры стеклования и температуры текучести.

При дальнейшем увеличении содержания олигоформала наблюдается обычная картина снижения температур стеклования и течения как в случае внутримолекулярной пластификации.

Определены показатели текучести расплава (ПТР) блок-сополиформаль-карбонатов и их термостабильность. Полученные результаты приведены в табл. 3 и на рис. 6. Следует отметить, что более низким значениям ПТР сопутствуют более высокие значения приведенной вязкости (а значит, и молекулярной массы) образцов (ср. табл. 3, 4).

Таблица 3

Значения ПТР блок-сополиформалькарбонатов

№	Содержание олигомера, масс. %	T, K	Нагрузка, кг	ПТР, (г/10 мин)
1	ПК	523	2,16	0,26
2	5	523	2,16	0,19
3	10	523	2,16	0,24
4	70	523	2,16	0,11

В ряду блок-сополиформалькарбонатов наибольшим значением ПТР обладает блок-сополимер, содержащий 10 масс. % олигоформала. В то же время наиболее термостабильными являются образцы, содержащие 5 и 70 масс. % олигоформала (рис. 6).

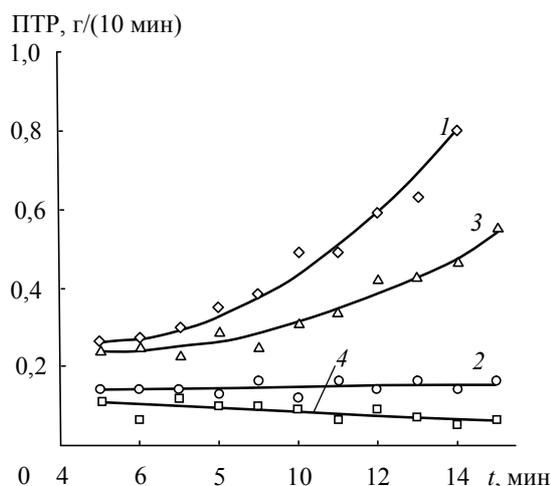


Рис. 6. Термостабильность блок-сополиформалькарбонатов с содержанием ОФД-10: 0(1); 5(2); 10(3) и 70(4) масс. %

Определена устойчивость пленочных образцов блок-сополиформаль-карбонатов и поликарбоната при экспозиции в 40%-м гидроксиде калия, что показало – для всех образцов, за исключением блок-сополиформалькарбоната, содержащего 70 масс. % олигоформала, характерна убыль массы. Масса образца, содержащего 70 масс. % олигоформала, оставалась практически неизменной за все время наблюдений. Зависимости убыли массы образцов от времени экспозиции в 40 %-м гидроксиде калия имеют линейный вид. Потеря массы образцов с небольшим (5 и 10 масс. %) содержанием олигоформала превышает потерю массы образца поликарбоната диана. При этом убыль массы для образцов, содержащих 5 и 10 масс. % олигоформала, практически одинакова.

Более высокие значения убыли массы образцов с малым содержанием олигоформала связаны, вероятно, со снижением плотности пленок (рис. 2), что облегчает диффузию агрессивной среды вглубь образца при высоком еще содержании гидролитически нестойких карбонатных групп (табл. 2). Это открывает возможность для присоединения иона гидроксида к большему числу карбонатных групп. Потеря массы образцов блок-сополиформалькарбонатов, содержащих 5 и 10 масс. % олигоформала, после 240 часов экспозиции составляет 20 %, поликарбоната диана – 17 %.

Увеличение содержания олигоформала до 30 и более масс. % приводит к существенному повышению устойчивости блок-сополиформалькарбонатов к воздействию 40%-го гидроксида калия. Потеря массы блок-сополиформаль-карбонатов, содержащих 30 и 50 масс. % олигоформала, после 240 часов экспозиции равна 11 и 2,5 % соответственно.

Таблица 4

Изменение приведенной вязкости блок-сополиформалькарбонатов после 240 часов экспозиции в 40%-м гидроксида калия

№	Содержание олигоформала, масс. %	$\eta_{пр.}$ исход., м ³ /кг	$\eta_{пр.}$ после 240 ч экспозиции, м ³ /кг	Уменьшение $\eta_{пр.}$, %
1	ПК	0,12	0,09	25
2	5	0,12	0,09	25
3	10	0,11	0,09	18
4	30	0,14	0,12	14
5	60	0,16	0,14	13
6	70	0,17	0,16	6

Для выявления более полной картины воздействия 40%-го водного гидроксида калия на пленочные образцы блок-сополиформалькарбонатов и поликарбоната диана были определены приведенные вязкости образцов после 240 часов экспозиции. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Как видно из данных таблицы, снижение $\eta_{пр.}$ после 240 часов экспозиции в 40%-м гидроксида калия для всех блок-сополиформалькарбонатов меньше, чем для поликарбоната на основе диана. При этом наименьшее падение приведенной вязкости отмечено для образца, содержащего 70 масс. % олигоформала.

Таким образом, введение олигоформала в макромолекулы поликарбоната диана позволяет повысить устойчивость получаемых блок-сополимеров к воздействию 40%-го гидроксида калия. При этом наибольший эффект достигается при введении 30 и более масс. % олигоформала.

Библиография

1. Темираев К.Б., Шустов Г.Б., Микитаев А.К., Часыгова А.Г. Ароматические олигоформали // Олигомеры-2000: тез. докл. VII Междунар. конф. по химии и физико-химии олигомеров. Пермь, 2000. С. 111.
2. Часыгова А.Г., Кярова Г.Н., Темираев К.Б., Скрипко О.И., Шустов Г.Б. Блок-сополиформалькарбонаты // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. X Всероссийской студенческой научной конференции. Екатеринбург: УрГУ, 2000. 235 с.
3. Кярова Г.Н., Ашибокова О.Р., Часыгова А.Г., Темираев К.Б., Шустов, Г.Б., Микитаев А.К. Синтез и свойства ароматических полиэфиров // Вестник КБГУ. Серия Химические науки. 2003. № 5. С. 126–131.
4. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов: пер. с англ. / под ред. Г.С. Колесникова. М.: Химия, 1967. 232 с.
5. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.
6. Wang Z.Y., Berard N., Hay A.S. Synthesis of linear polyformal and copoly(carbonate formal) from polycarbonate // J. Polym. Sci. A. 1992. V. 30, N 2. P. 299–304.
7. Meng Y.Z., Tjong S.C., Wang S.J., Hay A.S. Facile synthesis of high molecular weight aromatic polyformals containing phthalazinone moiety // J. Polym. Sci. A. 2002. V. 40, N 10. P. 1441–1448.
8. Насурова М.А., Асуева Л.А., Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Синтез и термические свойства полиэфирформалей // Известия КБГУ. 2013. Т. 3, № 3. С. 35–39.
9. Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Ароматические полиформали // Пластические массы. 2008. № 8. С. 31–34.

СИНТЕЗ ПОЛИСУЛЬФОНОВ В УСЛОВИЯХ ГОМОГЕННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Беев А.А., Микитаев А.К., Шахмурзова К.Т.,
Курданова Ж.И., Черкесова Р.А., Цурова А.Т., Кушхов Х.Б.
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Беобекова

*d.beeva@mail.ru

Полисульфоны – класс востребованных в различных отраслях полимеров с хорошими эксплуатационными характеристиками. Однако сложность технологической схемы и жесткость условий проведения реакций синтеза полисульфонов вызывают необходимость исследований в данной области. В данной работе представлены результаты проведенных исследований по синтезу полисульфонов (ПС) с использованием промышленно производимых реагентов – дифенилолпропана (ДФП, ДОФП), (диан, 4,4'-диоксидифенилпропан) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС). Рассмотрены ряд закономерностей данной реакции и влияние различных факторов на молекулярную массу и выход полисульфонов.

Ключевые слова: полисульфон, поликонденсация, растворители, 4,4'-диоксидифенилпропан, 4,4'-дихлордифенилсульфон.

SYNTHESIS POLYSULFONES UNDER HOMOGENEOUS POLYCONDENSATION

Beev A.A., Mikitaev A.K., Shahmurzova K.T., Kurdanova Zh.I.,
Cherkesova R.A., Tsurova A.T., Khushkhov Kh.B.

Kabardino-Balkarian State University

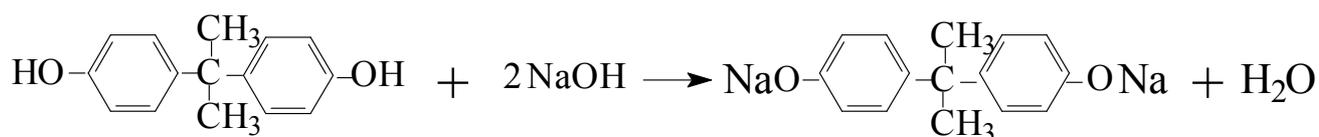
Polysulfones – class demand in various sectors of the polymers with good performance. However, the complexity of the technological scheme and the rigidity of the conditions of the synthesis reactions polysulfones necessitate research in this area. This paper presents the results of studies on the synthesis of polysulfones (PS) with the use of industrially produced reagents – diphenylolpropane (DOFP) (Dian, 4,4'-dioksidifenilpropan) and 4,4'-dichlordifenilsulfon (DChDFS). Investigated a number of laws of this reaction and the impact of various factors on the molecular weight and yield of polysulfones.

Keywords: polysulfone, polycondensation, solvents, 4,4'-dioksidifenilpropan, 4,4'-dichlordifenilsulfon.

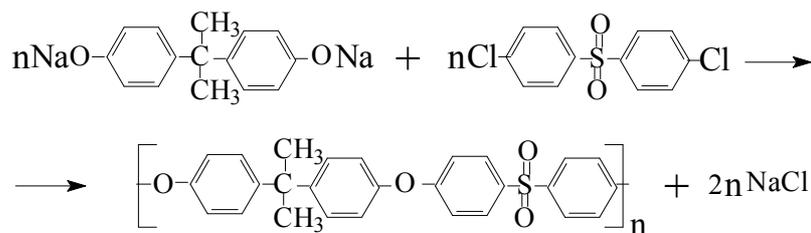
Известно, что введение сульфоновых групп в состав полимеров является одним из наиболее эффективных способов повышения их термостойкости, теплостойкости, механических и диэлектрических свойств [1]. Работы и исследования в этой области достаточно обширны и многочисленны. Однако интерес к разработке способов синтеза новых полисульфонов, а также оптимизации существующих методик является актуальной задачей для химиков-синтетиков. Это обусловлено широким применением полисульфонов в различных технических областях в качестве конструкционных пластиков.

В данной работе представлены результаты проведенных исследований по синтезу полисульфонов (ПС) с использованием наиболее доступных, промышленных реагентов – дифенилолпропана (ДФП, ДОФП), (диан, 4,4'- диоксидифенилпропан) и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС).

Процесс является двухстадийным. На первой стадии диан (дифенилолпропан, 4,4'-диоксидифенилпропан) взаимодействием с гидроксидом натрия переводят в натриевую соль – дифенолят:

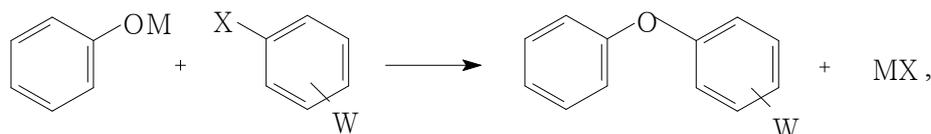


На второй стадии взаимодействием дифенолята с 4,4'-дихлордифенилсульфоном получают полисульфон:



На реакции синтеза ПС оказывают влияние много факторов, такие, как химическое строение исходных реагентов, их чистота, соотношение компонентов, температура проведения каждой стадии конденсации, концентрация реагирующих веществ, время реакции и другие.

Известно [2, 3], что взаимодействие фенолятов щелочных металлов с некоторыми «активированными» ароматическими галогенсодержащими соединениями в соответствующих растворителях протекает с образованием ариловых эфиров. Эту реакцию можно представить следующей схемой:



где М – K^+ , Na^+ и т.п.; X – галоген в орто- или пара-положении; W – электроотрицательная группа ($-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{R}$ и т.п.).

Механизм этой реакции отличается от других реакций нуклеофильного замещения и процессов образования ароматических простых эфиров, в частности – от катализируемой медью конденсации фенолятов с ароматическими галогенсодержащими соединениями в присутствии солей меди (реакция Ульмана) [4]. Поэтому вызывает интерес изучение влияния природы и положения активирующей группы в ароматическом галогенсоединении. Эта группа является электрооакцепторной и может быть расположена в орто- или пара-положении по отношению к атому галогена.

Установлено, что только очень немногие растворители можно применять для синтеза полиариловых эфиров взаимодействием фенолятов бисфенолов с ароматическими соединениями, содержащими подвижные атомы галогенов. Наиболее эффективны диполярные апротонные растворители, среди которых диметилсульфоксид (ДМСО) дает лучшие результаты.

Такие растворители, как диметилсульфон и сульфолан, применяют в реакции в тех случаях, когда требуется применение более высоких температур. В неполярных и менее полярных органических растворителях реакция вообще не имеет места. В таблице приведены результаты синтеза полисульфонов на основе дифенилолпропана в некоторых растворителях.

Таблица

Синтез полисульфона в различных растворителях

Фенолят дифенилолпропана	Растворитель	Условия реакции		$\eta_{\text{прив}}^a$	Степень завершенности реакции ^b , %
		Продолжительность, час	t, °C		
Na^+	ДМСО	1,0	160–165	1,3	>99
K^+	ДМСО	4,5	135–140	0,70	»
K^+	Сульфолан	4,0	195–200	0,65	»
Na^+	Сульфолан	3,0	200–210	0,75	»
Na^+	Дифенилсульфон	11,0	230–250	0,40	–
Na^+	Ди-n-пропилсульфоксид	3,5	200–210	0,08	97,6
K^+	Бензофенон	7,5	200–230	–	82
Na^+	»	8,5	220–230	–	53

^aВ хлороформе при 25 °C и концентрации раствора 0,20 г полимера/100 мл растворителя.

^bОпределяли по количеству израсходованного фенолята натрия.

Как видно из приведенных данных, для синтеза полимеров необходима относительно высокая температура, прежде всего для полного растворения бисфенолята. При такой высокой температуре в среде ДМСО скорость поликонденсации весьма высока. В дифенилсульфоне образующиеся полимеры

хуже растворяются, чем в ДМСО. Применение сульфолана дает хорошие результаты, однако реакцию необходимо проводить более быстро, так как сульфолан вступает в медленную побочную реакцию с участием основания. Такая реакция в случае применения пропилсульфоксида препятствует образованию полимера высокого молекулярного веса. Полярный растворитель, например, бензофенон, даже при высоких температурах и достаточной продолжительности реакции оказывается неэффективным. Применение сульфолана позволяет получать полиэферы высокого молекулярного веса из более кислых и поэтому менее реакционноспособных бисфенолов. Более высокая температура кипения растворителя позволяет значительно повысить температуру реакции и ее эффективность.

Выбор растворителя в значительной мере зависит от такого фактора, как плохая растворимость щелочных фенолятов в безводных растворителях, в которых одновременно растворяются галогенсодержащие соединения и образующийся полимер. Так, известно [5], что ДМСО хорошо растворяет различные неорганические и органические соединения и некоторые трудно растворимые полярные полимеры, например, полиакрилонитрил.

Так же существенно влияние растворителя на скорость реакции, которая значительно возрастает при использовании диполярных апротонных растворителей. Так, известно, что скорость рассматриваемой реакции бимолекулярного нуклеофильного замещения сильно возрастает в ДМСО и аналогичных растворителях [6]. Видимо, это связано с высокой сольватирующей способностью диметилсульфоксида по отношению к феноксидным анионам, что повышает их устойчивость, а следовательно, скорость реакции.

Таким образом, только диполярные апротонные растворители удовлетворяют всему комплексу требований: растворять оба исходных вещества в безводной среде, обеспечивать высокую скорость поликонденсации и растворять образующийся полимер.

Синтез полисульфона по реакции нуклеофильного замещения подчиняется общим закономерностям поликонденсации. Так, для достижения высокой молекулярной массы полимера необходимо стехиометрическое соотношение исходных веществ. На рис.1 приведена зависимость приведенной вязкости раствора полимера от соотношения 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) и натриевой соли дифенилпропана. Поликонденсацию проводили в смеси ДМСО-хлорбензол при 160–165 °С в течение 3 часов. Была получена симметричная кривая, на которой максимальное значение молекулярного веса соответствует эквимолярному соотношению исходных веществ. Приведенная вязкость раствора полимера при приближении к этой точке возрастает очень быстро (скачкообразно).

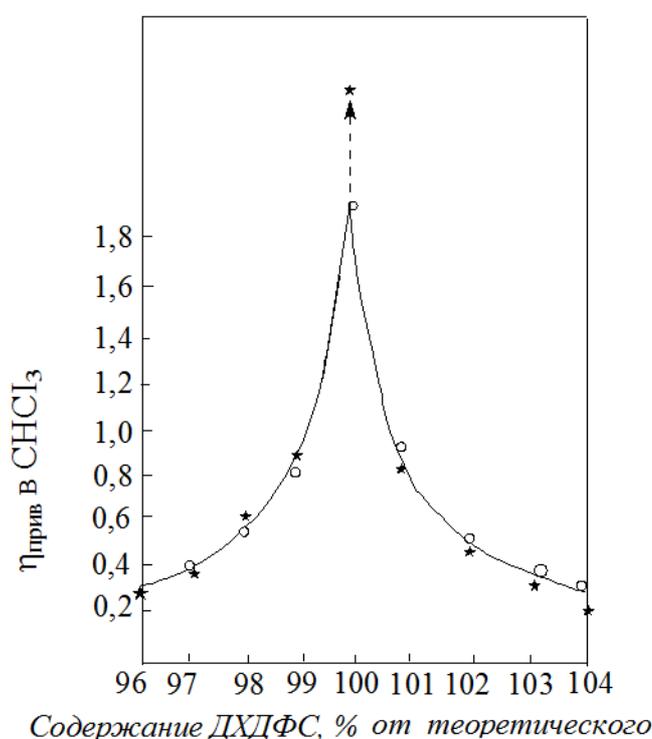


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы полисульфона от содержания ДХДФС при его получении

Исследованы зависимости приведенной вязкости полисульфонов от температуры, времени и концентрации реагирующих веществ.

Дифеноляты диолов обладают ограниченной растворимостью в диметилсульфоксиде. Концентрация дифенолята дифенилолпропана в растворе может варьироваться в интервале 0,5–1,1 моль/л. В более концентрированных растворах в условиях проведения процесса конденсации наблюдалась кристаллизация натриевой соли с образованием двух фаз. Данный факт, т.е. растворимость щелочной соли диоксисоединения, определяет выбор нижнего температурного предела проведения реакции. Минимальная температура проведения синтеза соответствовала величине, которая на 10 °С превышала температуру начала кристаллизации натриевой соли диоксисоединения.

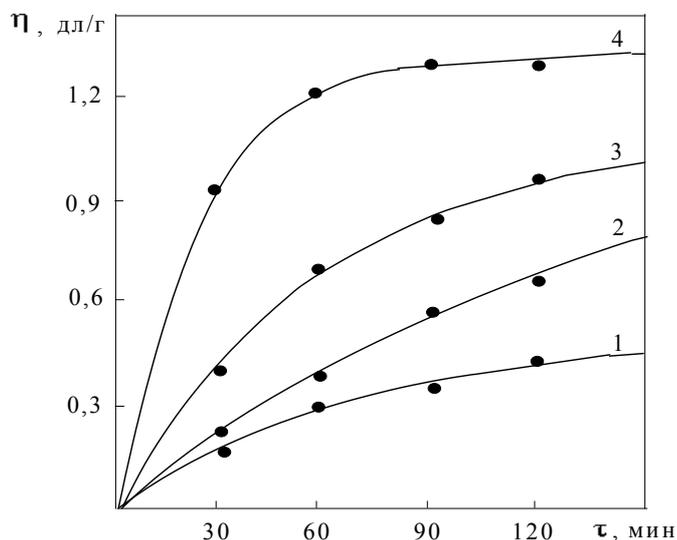


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полисульфона на основе ДФП от времени и температуры реакции: 1 – 130 °С; 2 – 140 °С; 3 – 150 °С; 4 – 160 °С. $C_{ДФП} = 0,8$ моль/л

Повышение температуры реакционной среды способствует увеличению выхода полимера и более быстрому завершению реакции. На рис. 2, 3 представлены кривые зависимости приведенной вязкости некоторых полимеров от времени взаимодействия дифенолята 4,4'-ДОФП с 4,4'-ДХДФС. Из характера кривых видно, что увеличение времени синтеза благоприятствует более глубокому протеканию реакции.

Особый интерес представляет влияние количества щелочи при ее взаимодействии с дифенолом с образованием дифенолята и при его реакции с ДХДФС. На рис. 4 приведены полученные зависимости. Как видно, оптимальным количеством является 2 моль щелочи на 1 моль бисфенола.

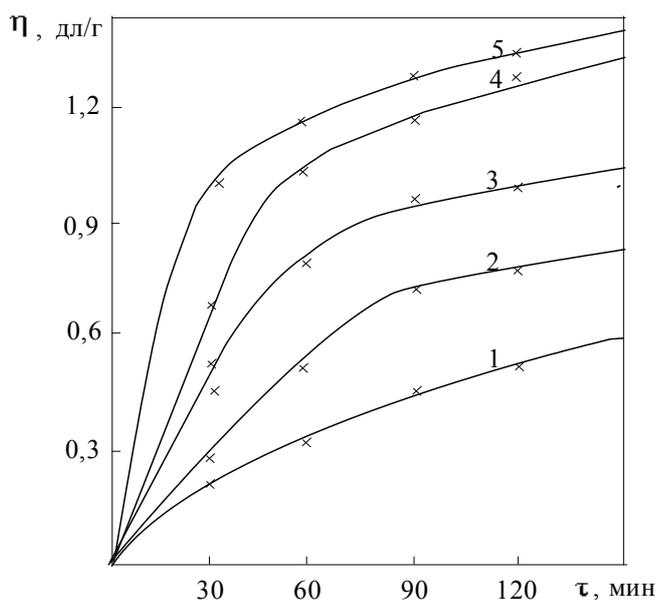


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полисульфона на основе ДФП от времени и концентрации ДФП: 1 – 0,6 моль/л; 2 – 0,7 моль/л; 3 – 0,8 моль/л; 4 – 0,9 моль/л; 5 – 1,0 моль/л. Температура проведения реакции – 150 °С

Если бы поликонденсация не сопровождалась реакцией гидролиза, тогда при изменении соотношения исходных веществ молекулярный вес (характеризуется значением приведенной вязкости) должен был бы постепенно возрастать и достигнуть максимальной величины при соотношении реагентов 1:1. Однако из анализа экспериментальной кривой (рис. 4) следует, что приведенная вязкость полимера выше при содержании едкого натра в большем количестве по сравнению с теоретическим количеством.

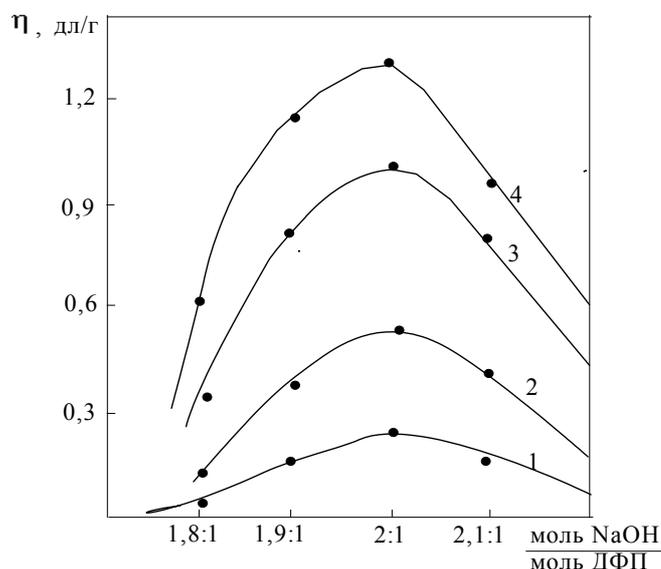
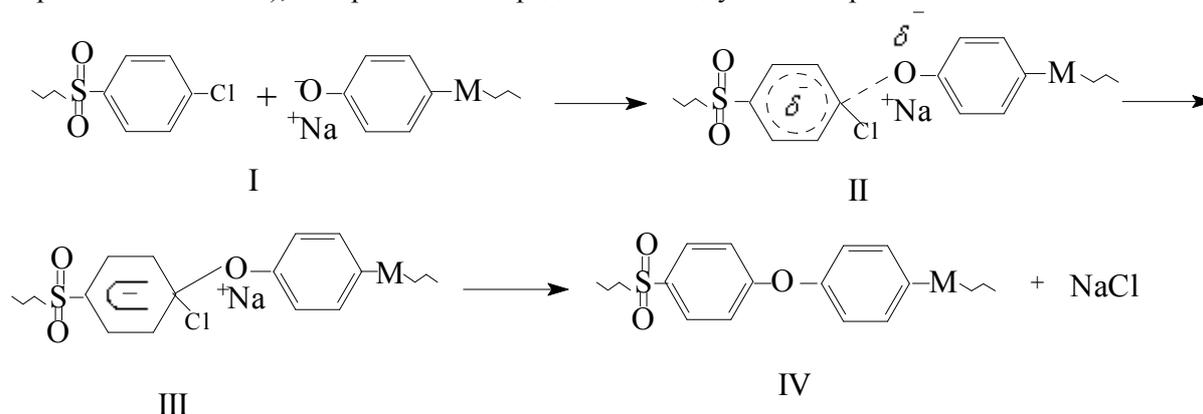


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости полисульфона на основе ДФП от мольного соотношения гидроксида натрия и дифенола: $C_{\text{ДФП}} = 0,9$ моль/л; 1 – 130 °С; 2 – 140 °С; 3 – 150 °С; 4 – 160 °С. Время реакции ДФП с ДХДФС – 180 минут

Микитаевым А.К. с сотрудниками было обнаружено [6], что в реакциях нуклеофильного замещения, к которым относятся и исследуемые нами реакции, структура диоксисоединения существенно влияет на его реакционную способность.

ДМСО значительно ускоряет процесс поликонденсации, что, по-видимому, обусловлено преимущественной сольватацией катиона. Подобное явление замечено в реакциях нуклеофильного замещения [7–9] и объясняется тем, что сольватация катиона переводит анион или нуклеофильный агент в несольватированное (или реакционноспособное, «активированное») состояние.

Кинетические исследования и корреляционный анализ показывают, что реакции замещения атомов хлора в ДХДФС диолами подчиняются закономерностям SN_2 -механизма (бимолекулярное нуклеофильное синхронное замещение), который можно представить следующим образом:



I – исходные соединения; II – переходное состояние;
III – промежуточный комплекс; IV – продукты реакции

На первой стадии реакции происходит межмолекулярная стабилизация феноксидного иона за счет передачи части заряда (возможно, одного электрона из свободной электронной пары нуклеофила) ароматическому субстрату. Такой анион-радикал предшествует образованию σ -комплекса. Дальнейшая стабилизация системы, осуществляемая за счет π - d -сопряжения бензольного кольца с атомами хлора и рас-

предела определенной доли заряда на последних, приводит к образованию промежуточного комплекса. При этом бензольное сопряжение заменяется сопряжением пентадиенатного аниона. С образованием промежуточного комплекса заканчивается стадия присоединения нуклеофила к ароматическому субстрату. Эта стадия реакции, по-видимому, является лимитирующей. Появление пентадиенатного сопряжения приводит к ослаблению за счет электростатических сил отталкивания связи углерод–галоген, что способствует распаду промежуточного комплекса с образованием продуктов реакции и снижению свободной энергии системы.

Вода и соединения с подвижным водородом, например, спирты, даже в относительно малых количествах способствуют протеканию конкурирующей побочной реакции, препятствующей образованию полимера высокой молекулярной массы.

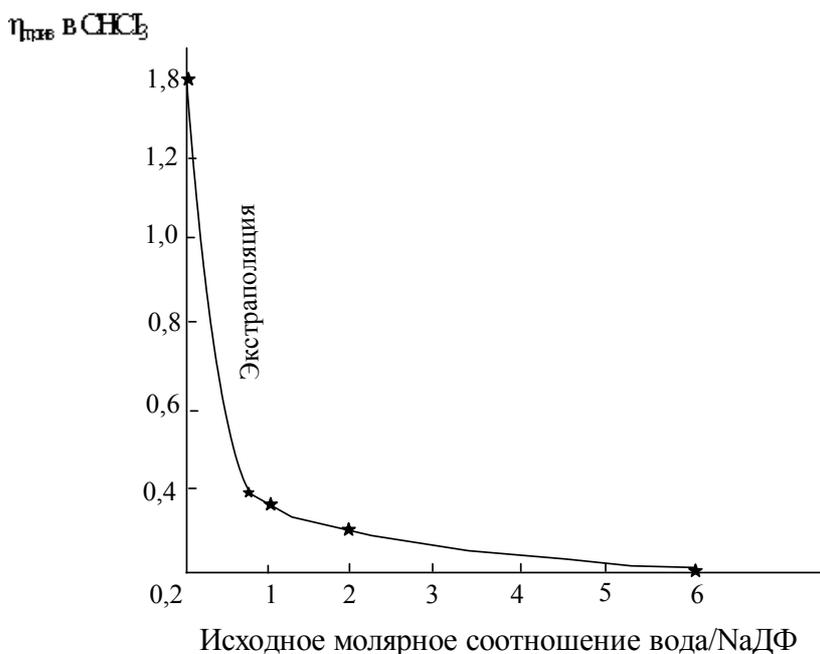
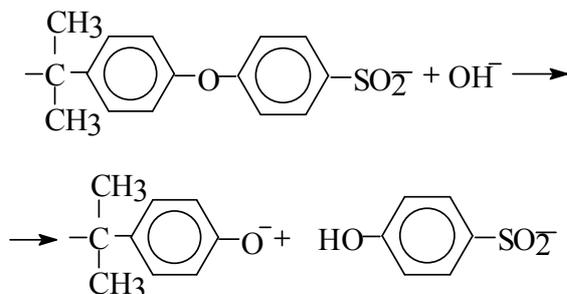


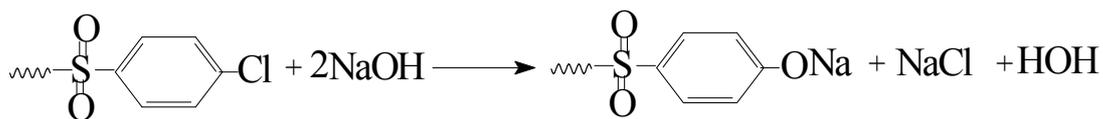
Рис. 5. Зависимость молекулярной массы полисульфона на основе натриевого дифенолята дифенилолпропана (Na-ДФ) от содержания воды в реакционной среде

Как видно (рис. 5), по мере уменьшения количества воды при поликонденсации в среде ДМСО молекулярный вес полисульфона возрастает. Можно предположить, что вода препятствует достижению высокого молекулярного веса, участвуя в побочных реакциях гидролиза с дигалогенсодержащими соединениями и с самим полимером. Предполагается, что некоторая доля побочных реакций протекает с участием гидроксида натрия, образующегося при гидролизе натриевых фенолятных групп [10].

Натриевый фенолят дифенилолпропана является солью слабой кислоты и в присутствии воды может подвергаться гидролизу по схеме:



Возможно, образующаяся при этом гидроокись натрия будет необратимо взаимодействовать с ДХДФС или концевыми атомами хлора в растущей цепи полимера:



При этом нарушается эквимольность соотношения реагентов, что приводит к понижению молекулярного веса продукта поликонденсации. Меньшую роль в реакциях обрыва цепи играет деструкция полимерной цепи за счет омыления простой эфирной группы гидроксидом натрия.

Феноляты щелочных металлов легко окисляются [11], что вызывает необходимость проведения реакции в отсутствии воздуха. Так как этот вопрос еще детально не был изучен, нет сомнения в том, что кроме сильного обесцвечивания полимера, безусловно, понижается способность исходных веществ реагировать с образованием полимера высокого молекулярного веса.

С целью предложений путей переработки была исследована растворимость полисульфона и полиэфира на основе диоксидифенилсульфона и ДХДФС. Полиэфиры не растворяются в водных растворах неорганических кислот и оснований. Они растворимы в полярных органических, хлорированных растворителях. Интересно отметить, что в ДМСО и сульфолане, которые используются в качестве среды для получения полимеров, последние не растворяются на холоде.

Библиография

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
2. Волков Е.М., Люткин А.С., Орлов В.Ю. Оксиды железа в процессах активации нуклеофильного ароматического замещения // Материалы XIV молодежной конференции по органической химии. Екатеринбург, 2011. С. 320–322.
3. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С., Копейкин В.В. Взаимодействие 4-нитрохлорбензола с замещенными фенолятами в среде апротонного полярного растворителя. Кинетические закономерности процесса // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 4. С. 518–522.
4. Гошаев М., Отрощенко О.С., Садыков А.С. Реакция Ульмана // Успехи химии. 1972. Т. XLI. Вып. 12. С. 2198–2223.
5. Колотыркин Я.М. Электрохимия металлов в неводных растворах. М.: Мир, 1974. 440 с.
6. Сторожук И.П., Микитаев А.К., Коршак В.В. Закономерности образования SN-полиарилсульфоноксидов // Поликонденсационные процессы и полимеры. Нальчик, 1976. С. 79–139.
7. Parker A.J. The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvents // Quart. Rev. 1962. V. 16, N 163. P. 163–187.
8. Parker A.J. Protic-dipolar aprotic solvent effects on rates of bimolecular reactions // Chem. Rev. 1969. V. 69(1), N 1. P. 1–32.
9. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 763 с.
10. Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Сторожук И.П., Федин Э.И. Влияние водородной связи на процесс образования полиарилсульфоноксидов // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19, № 8. С. 1800–1806.
11. Гольдберг М.М., Ермолаева Т.А., Лившиц М.Л. и др. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов: справ. пособие. М.: Химия, 1978. 512 с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ГАЗОФАЗНОГО ПЭВП И НОВОГО КЛАССА ПОЛИЭТИЛЕНОВ PERT ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТРУБ

*Алтуева А.М., Шустов Г.Б., Машуков Н.И.

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

*k-a.albina@mail.ru

В работе рассматривается новый класс сополимеров этилен – α -олефин – PERT (Polyethylene of Raised Temperature resistance), обладающих повышенными физико-химическими свойствами, в том числе: длительной термостабильностью в условиях гидростатических и гидродинамических давлений, механическими, диффузионными, технологическими и др. Уникальность данных материалов заключается в том, что необходимая прочность при высоких температурах достигается без структурирования (сшивки) макромолекул за счет особенностей кристаллической структуры. В силу своей универсальности полиэтилены типа PERT рекомендуются для производства любых труб холодного, горячего водоснабжения, отопления.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), сополимер этилен – α -олефин, PERT, макромолекула.

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF THE GAS PHASE AND THE NEW HDPE PERT CLASS POLYETHYLENE FOR PIPES

Altueva A.M., Shustov G.B., Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

This paper discusses a new class of copolymers of ethylene- α -olefin-PERT (Polyethylene of Raised Temperature resistance) with elevated physical-chemical properties including: long-term thermal stability under hydrostatic and hydrodynamic pressure, mechanical, diffusive, technological, etc. The uniqueness of these materials is that necessary strength at high temperatures without structuring (joining) of macromolecules by features of crystal structure. Due to its universality polyethylenes PERT type is recommended for the production of any hot-water pipes, heating.

Keywords: high density polyethylene (HDPE), copolymer of ethylene- α -olefin, PERT, macromolecule.

Новейшие достижения в области каталитической полимеризации и технологии привели к созданию ряда сополимеров этилен – α -олефинов с повышенными эксплуатационными характеристиками [1]. Новый класс полимеров на основе химически модифицированных со-мономерных полиэтиленов – PERT (Polyethylene of Raised Temperature resistance) обладает повышенными физико-химическими свойствами, в том числе: деформационно – прочностными, теплофизическими, термическими, диффузионными, технологическими. Высокий уровень исходных свойств (особенно термостойкость и термостабильность при статических, динамических, механических циклических нагрузках нового класса полиэтилена) формируется в результате удачного сочетания длины поперечных ответвлений, молекулярной массы, молекулярно-массового распределения – факторов, повышающих уровень исходного комплекса свойств путем регулирования соотношения «структура – свойства» [2]. Важным отличием данного класса полиэтиленов является то, что новый уровень свойств достигается без структурирования (сшивки) макромолекул. Направленное изменение свойств полиэтиленов структурированием (сшивкой), как правило, не обеспечивает долгосрочное упрочнение материала при повышенных температурах и затрудняет переработку из расплава из-за возможных конкурирующих реакций деструкции и структурирования [3]. Улучшенные свойства PERT позволяют, по сути, универсальное применение композитов на их основе для производства труб горячего и холодного водоснабжения и отопления, эксплуатируемых в условиях гидростатических и гидродинамических (в том числе циклических) давлениях до 10 кг/см² и 110 °С. Такие качества PERT позволяют им успешно конкурировать на рынке с доминирующими в настоящее время аналогами полиэтиленов и медными трубами. Трубы из PERT значительно превосходят медные по стойкости к растрескиванию, что обеспечивает повышенный ресурс эксплуатации, более коррозионностойки, легче в монтаже и эксплуатации. А по сравнению с другими полиэтиленовыми аналогами

PERT характеризуется длительной стабильностью свойств, в том числе при повышенных температурах и в агрессивных средах, лучшей перерабатываемостью из расплава и лучшими экономическими показателями.

Значительное повышение уровня взаимосвязи «структура – свойства» в PERT определяется в основном, статистически контролируемой морфологией в со-мономерах этилен – α -олефин по сравнению с линейными и шитыми структурами, то есть новым молекулярным дизайном и характером укладки формирующихся монокристаллитов (рис. 1).

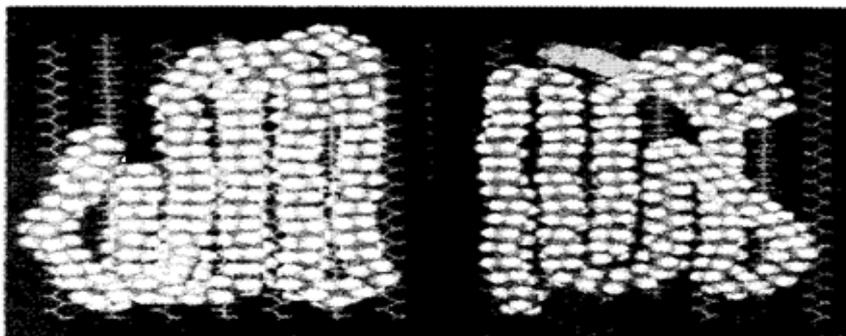


Рис. 1. Особенности кристаллизации линейного гомополиэтилена (слева) и PERT (справа)

В линейных полиэтиленах наблюдается формирование более совершенной слоистой кристаллической структуры – ламелярного монокристалла, тогда как в PERT, где в качестве боковых ответвлений применяется октен-1 (гексен), формируются центры несовершенства кристаллической структуры из-за стерических затруднений, что, очевидно, способствует увеличению свободных микрообъемов и конформационных возможностей. Последние обеспечивают лучшую термическую квазиравновесность структуры в целом в условиях статических и циклических динамических воздействий.

Другим важным фактором упрочнения матрицы в PERT является повышение концентрации проходных цепей и вклада межфазных областей в со-мономерах этилен – α -олефин (например октена-1 или гексена) в силу своей протяженности по сравнению с метильными группами. Очевидно, что более «разрыхленная» структура PERT из-за улучшенных конформационных возможностей обладает, по сравнению с линейными полиэтиленами, повышенным диссипативным потенциалом (рис. 2).

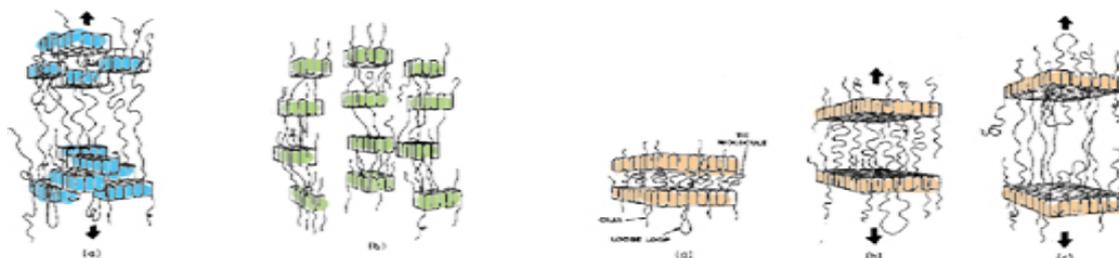


Рис. 2. Иллюстрация различия в механизмах деформирования линейного полиэтилена и PERT

Важным фактором также является повышенное влияние α -олефинов (C=5;6) на вероятность (P) получения макромолекул с разветвлениями.

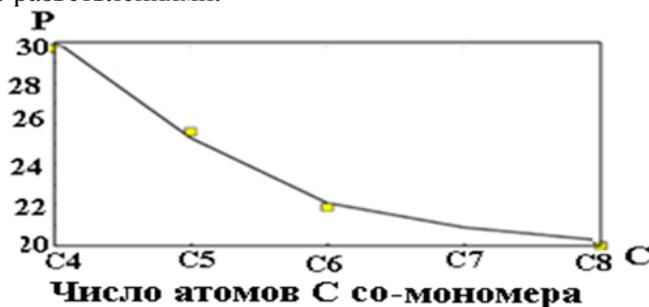


Рис. 3а. Зависимость вероятности формирования макромолекул с разветвлениями от числа атомов углерода

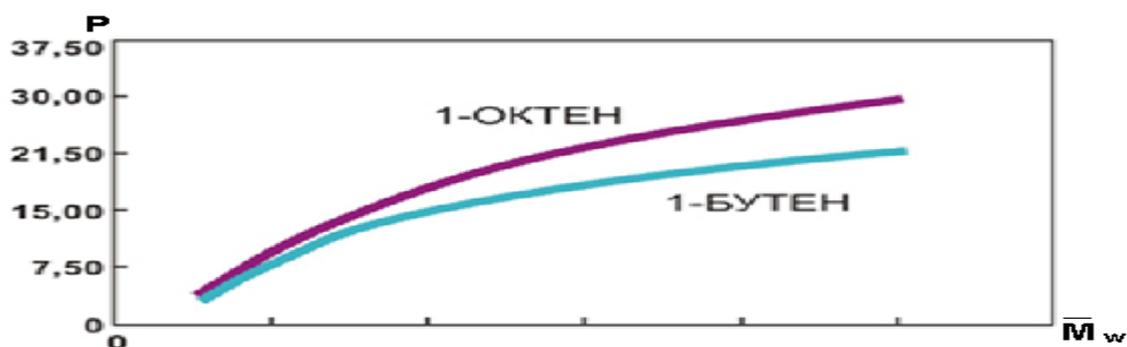


Рис. 3б. Зависимость вероятности Р формирования макромолекул с разветвлениями от M_w . (Данные фирмы «Dow Chemical»)

Статистически контролируемая концентрация со-мономеров (рис. 3) позволяет значительно расширить морфологический потенциал в PERT, что положительно сказывается на соотношении «структура – свойства».

Значительный интерес представляет сравнительный анализ некоторых свойств PERT с другими аналогами полиэтиленовых трубных марок, пользующихся значительным спросом на рынке полиэтиленов (таблица).

Таблица

Сравнительные свойства полиэтиленов трубных марок: газофазный полиэтилен низкого давления (ГПЭВД) и полиэтилен низкого давления марки PERT

№ п/п	Свойства	ГПЭВД	PERT
1	ПТР, 190 °С; 2,16 кгс, г/ 10 мин	0,3–0,5	0,85
2	Плотность, г/см ³	0,953–0,957	0,941
3	Кратковременное воздействие максимальной рабочей температуры, °С	105–110	124,56
4	Рабочая температура, °С	95–100	95–110
5	Теплопроводность ВТ (М·к) при 60 °С (ASTM 177)	0,4–0,5	0,4
6	Модуль эластичности (ISO 527)	~ 500	~ 650
7	Напряжение при растяжении, МПа (ГОСТ 11262-80)	21,0	21,0

Анализ свойств двух марок ПЭВД показывает, что при равных механических свойствах теплофизические свойства марки PERT значительно лучше. Кроме того, более низкая вязкость расплава марки PERT (в первом приближении ПТР ~ 1/ММ ~ 1/η; ММ – молекулярная масса, η – вязкость расплава) обеспечивает лучшую технологичность при переработке из расплава.

В перспективе значительный интерес, с экономической точки зрения, представляет замена ПЭВД марки PERT на газофазный ГПЭВД отечественного производства.

Проблемными направлениями дальнейшего улучшения свойств ПЭВД марки PERT и ГПЭВД являются: адгезия к металлам, термостойкость, огнестойкость и бактерицидность. С точки зрения реологических, теплофизических и механических свойств, ПЭВД марки PERT и ГПЭВД обладают хорошим потенциалом для последующей направленной модификации соответствующими ингредиентами. В этом направлении работы продолжаются, и уже получены обнадеживающие результаты, которые в настоящее время обрабатываются. Они будут изложены в последующих публикациях.

Библиография

1. Древаль В.Е., Артамонова С.Д., Боборов Б.Н., Клейнер В.И., Баранчеева В.В., Литвинов И.А., Кечекьян А.С. Влияние природы и содержания звеньев разветвленных α-олефинов на физико-химические характеристики линейного полиэтилена // Высокомолекулярные соединения. 1991. Т. 33, № 11А. С. 2461–2467.
2. Ozden S., Hattukova M.A., Mashukov N.I., Kozlov G.V. Mechanisms of stabilization of high density polyethylene against oxidation using highly dispersed Fe – FeO mixtures // Plastics, Rubber and Composites. 2000. V. 29, N 5. P. 212–215.
3. Архипова З.В., Григорьев В.А., Веселовская Е.В. Полиэтилен низкого давления. Л.: Химия, 1980. 240 с.

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ

* Саламов А.Х.¹, Шогенов В.Н.¹, Кумышева Ю.А.², Китиева Л.И.³, Арчакова Р.Д.³, Султыгова З.Х.³¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова²Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова³Ингушский государственный университет

* a.salamov2015@mail.ru

В статье рассмотрены синтез, структура, свойства и применение полиэфиркетонов, которые в настоящее время находят довольно широкое распространение, т.к. обладают многими эксплуатационными достоинствами.

Ключевые слова: полиэфиркетон, огнестойкость, вязкость, температура стеклования.

PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS OF POLYETHER KETONES

Salamov A.H.¹, Shogenov B.N.¹, Kumysheva Y.A.², Kitieva L.I.³, Archakova R.D.³, Sultygova Z.H.³¹Kabardino-Balkarian State University²Kabardino-Balkarian Agrarian University³Ingush State University

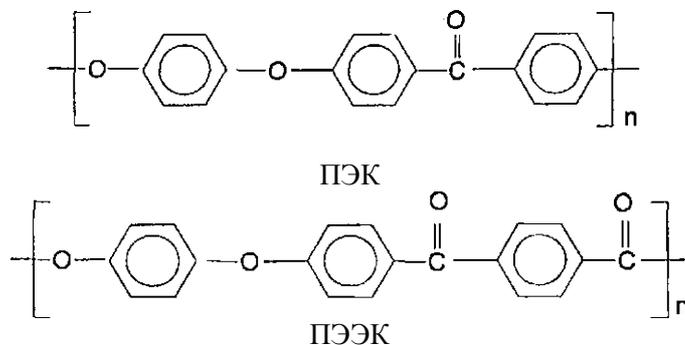
Polyetherketones are widely used in many fields of science and technology through performance. This article devoted to the laws of synthesis, structure, properties and applications of polyetherketones of various structures.

Keywords: polyetherketone, fire resistance, toughness, glass transition temperature.

Ароматическим полиэфиркетонам ввиду их значимого положения среди известных полимеров термопластичного ряда в последнее время уделяется самое пристальное внимание. Они обладают повышенной огнестойкостью, ударной вязкостью, термоокислительной стабильностью, способностью сохранять физико-химические свойства при высоких температурах [1].

Полиэфиркетоны находят широкое применение в различных областях техники, и некоторые из них производятся в промышленном масштабе во многих странах мира, например, в США, Англии, Китае. Среди этой группы полимеров видное место занимают полиэфиркетон (ПЭК, РЕК) и полиэфирэфиркетон (ПЭЭК, РЕЭК) [2–4].

Как известно, в элементарные звенья полиэфиркетона входят по одной простой и кетонной группе. Полиэфирэфиркетон, в свою очередь, содержит при двух простых эфирных группах одну кетонную:



ПЭЭК можно отнести к кристаллическим полимерам. Их теплостойкость зависит прежде всего от температуры стеклования (аморфности) и плавления (кристалличности). Именно кристалличность структуры позволяет говорить о них как о полимерах, стойких к органическим растворителям, к динамической усталости, обладающих высокой термической устойчивостью (если армировать их стекловолокном).

Интересен тот факт, что ПЭЭК имеют способность не изменять свою пластичность, будучи подвергнутыми термическому кратковременному старению [5]. Кроме того, отметим высокую химическую

стойкость указанных полимеров к щелочам, кислотам, растворителям, гидролитическую стойкость и деформационную теплостойкость.

Температура стеклования полиэфиркетонов в зависимости от их химического состава 141–165 °С, а температура плавления – в интервале 335–390 °С. В зависимости от производителя, полиэфиркетоны имеют высокую степень кристалличности, которая определяется содержанием чаще всего кетонных групп.

Содержание в структуре полиэфирэфиркетонов различных по своей природе функциональных групп дает возможность при их эксплуатации не добавлять модифицирующие компоненты. Большим плюсом применения таких материалов является низкое содержание экстрагируемых веществ, что говорит о высокой степени чистоты этих полимеров.

Получение ароматических полиэфиркетонов можно проводить, используя реакцию Фриделя–Крафтса (ацилирование), либо нуклеофильным замещением дифенолятами активных металлов предварительно активированных ароматических дигалогидных соединений [6, 7].

Существует также электрофильный способ, изученный к настоящему времени достаточно полно. В случае синтеза полиариленэфирсульфонов методом гетерополиконденсации предпочтительно используют хлорангидриды диарилсульфохлоридов [8]. Синтез полиариленэфиркетонов проводят при помощи хлорангидридов фталевых, дикарбоксидифенилоксидной, дикарбоксидифенилфталидной и других кислот. Вторым компонентом применяют дифенилоксид и его алкилпроизводные, дифенилоксибензофенон, дифенилсульфид, дибензофуран, многоядерные ароматические соединения и их алкилпроизводные [9] и др.

Простые ароматические полиэфирсы получают методом электрофильной поликонденсации при помощи таких растворителей, как диметилформамид, полифосфорная кислота, пара-бутиронитрил, трифторметансульфо кислота. В качестве катализаторов используют соединения Фриделя–Крафтса, кислот и оснований Льюиса – хлориды алюминия, лития, олова, трифторид бора, тетраметиламмонийбромид. Реакции проводят, как правило, при низких температурах или выше 423 К. Таким способом получают полиариленэфиркетоны [10–14].

Основными преимуществами получения простых ароматических полиэфиров в сравнении с другими методами электрофильным способом следует признать низкую стоимость исходных мономеров и низкие температуры проведения процессов синтеза (меньше 100 °С).

Уменьшить стоимость полимеров, содержащих в основной цепи простые эфирные группы при синтезе электрофильной поликонденсации, можно, используя дифениловый эфир (низкая стоимость), но получить из него продукты с высокой молекулярной массой весьма проблематично [5].

Основным недостатком электрофильного метода при получении ПЭК является то, что ПЭК легко кристаллизуются в процессе проведения реакции (особенно при низких температурах) в дихлорметане, 1,2-дихлорэтаноле, нитробензоле, дисульфиде углерода и т.п. Кристаллические ПЭК выпадают из реакционного раствора, имеют невысокие значения вязкости, не растворяются в органических растворителях [15–17]. В работе [18] было предложено использовать жидкий фтористый водород как растворитель, т.к. он протонирует мостиковую группу, уменьшая способность растущей цепи к кристаллизации [19]. При использовании этого растворителя в сочетании с молярными количествами трифторида бора как катализатора реакции можно синтезировать полиариленэфиркетоны, обладающие высокой молекулярной массой.

К недостаткам способа синтеза электрофильным методом относятся: необходимость утилизации хлороводорода, выделяющегося при разложении комплекса, трудность регулирования попадания металлических производных в полимер, нецелесообразность использования дорогостоящих дигалогенангидридов кислот [5].

При нуклеофильном способе получения простых ароматических и жирно-ароматических полиэфиров в растворе в процессе реакции поликонденсации образуется простая эфирная группа из дифенолятов с соответствующими дигалогенпроизводными. Эта реакция в зависимости от строения активированного дигалогенпроизводного протекает по механизму нуклеофильного ароматического замещения или нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода [5].

Наиболее приемлемые условия получения полимеров данным методом определяются рядом сходных факторов: химической природой функциональных групп, химическим строением нуклеофильного реагента, природой растворителя, концентрацией и соотношением реагирующих веществ, характером побочных реакций, природой добавок, катализатора, а также температурой.

Выгодным отличием синтеза полиэфиркетонов реакцией нуклеофильного замещения следует признать: применение ароматических бисфенолов различного химического строения, высокая избирательность, позволяющая в ряде случаев синтезировать продукты разного химического строения с регулируемыми свойствами. В свою очередь, метод синтеза полиэфиркетонов имеет свои недостатки: присутствие в полимере низкомолекулярных ионных примесей (фторидов и хлоридов щелочных металлов, остатков растворителя, особенно диметилсульфоксида), необходимость поддержки высоких температур во

время синтеза. В то же время отметим, что вопрос удаления примесей в конечных продуктах при синтезе полиэфиркетонов нуклеофильным замещением решается легче, чем в случае синтеза тех же продуктов электрофильным замещением.

Резюмируя все изложенное, будет справедливым сказать, что синтез полиэфиркетонов по реакциям нуклеофильного замещения, безусловно, является более перспективным по сравнению с нуклеофильным методом, для проведения поисковых работ как по разработке новых полимеров, так и по усовершенствованию метода получения существующих промышленных полиэфиров [5].

Синтез ПЭК и ПЭЭК можно провести также методом поликонденсации. Для этого в основном применяют высококипящие полярные органические растворители ДМСО, сульфолан, диметилсульфон, N,N-диметилацетамид, N-метилпирролидон, N,N-диметилформамид. Катализаторами реакции при этом служат обезвоженные гидроксиды, карбонаты и его кислые соли, фтористые и водородные соединения главной подгруппы первой группы периодической системы. Полимеры получают в инертной атмосфере (азот, гелий) при температурах от 50 до 450 °С. При использовании в качестве катализаторов карбонатов и фторидов металлов образуются олигомеры. Рост полимерной цепи регулируют при синтезе полиэфиркетонов с использованием дихлор-, дифторбензофенонов и дифенолятов активных металлов, используя одноатомные фенолы [20–22].

Синтез ПЭК и ПЭЭК по реакции Фриделя–Кафтса проводят в мягких условиях [23–25]. Так, отверждающиеся термостабильные ароматические полиэфиркетонсульфоны, применяемые в качестве связующих для изготовления слоистых пластиков, получают в присутствии хлорида алюминия взаимодействием 1,4-ди(п-бензоилхлорид)-бутадиена-1,3, дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот, дифенилоксида и 4,4'-дифеноксидифенилсульфона.

Ароматические ПЭК и их тиоаналоги синтезируют [26–29] поликонденсацией замещенных и незамещенных ароматических эфиров и тиоэфиров с хлорангидридами дикарбоновых кислот в среде апротонных растворителей при температурах от –10 до 100 °С в присутствии в качестве катализаторов оснований и кислот Льюиса.

Поликонденсацией по реакции Фриделя–Крафтса при участии хлорида алюминия получают [30] ароматические ПЭК и полиэфиркетонсульфонамиды на основе 4,4'-дихлорангидрида дифенилоксиддикарбоновой кислоты и 4-феноксидбензоилхлорида, приведенная вязкость раствора которых в серной кислоте при концентрации 0,5 %-го раствора составляет 0,07–1,98 дл/г. Также по реакции Фриделя–Крафтса из дифенилового эфира и ароматических дикарбоновых кислот или их галогенангидридов синтезируют сополиэфиркетоны. При использовании дифенилового эфира в избыточном количестве (2–8 %) молекулярная масса полимеров, оцениваемая по показателю текучести расплава, достигает максимума при избытке мономера 2,5–4,5%.

Взаимодействием дифенилсульфида, дибензофурана и дифенилоксида с мономерами электрофильной природы (фосген, терефталойлхлорид) или гомополиконденсацией 4-фенокси-4-хлоркарбонилбисфенила в среде дихлорэтана при 0–25 °С получают полиарилэфиркетоны. Ароматический ПЭК образуется при поликонденсации 4-феноксидбензоилхлорида с хлорангидридами тере- и изофталевого кислот, 4,4'-дикарбоксидифенилфталида и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида в среде нитробензола, метилхлорида и дихлорэтана при температуре от –70 до 40 °С в течение 16–24 ч по реакции Фриделя–Крафтса [31].

Возможен синтез ПЭК на основе ароматических диэфиров и ароматических дикислот, а также ароматических эфирокислот в среде трифторметансульфоново́й кислоты.

Ароматические ПЭК могут быть получены также поликонденсацией или гомополиконденсацией соединений типа галогенсодержащих арилкетонфенолов и арилендигалогенидов разной функциональности при высокой температуре и использовании в качестве катализаторов солей щелочных и щелочноземельных металлов в среде апротонных органических растворителей. К мономерам со смешанными функциональными группами относятся, в частности, 4-фторфенил-4-оксифенилкетон, 4-галоген-3'-фенил-4'-гидроксидбензофенон, 4-(п-галоидбензоил)-2,6-диметилфенол и др. [5].

Процесс поликонденсации при синтезе ПЭК и ПЭЭК можно проводить и в расплаве [32]. В этом случае ароматические ПЭК получают взаимодействием в расплаве триметилсилоксановых эфиров бисфенолов с различными мостиковыми группами с 4,4'-дифторбензофенона в присутствии катализатора – фторида цезия (0,1 % от суммарной массы обоих мономеров) при 220–270 °С. Если проводить реакцию без катализатора, мономеры при температуре до 350⁰ С не взаимодействуют.

Приведенная вязкость 2 %-го раствора полимеров в тетрагидроэтаноле при 30 °С составляет 0,13–1,13 дл/г; T_с = 151–186 °С; T_{пл} = 241–420 °С; молекулярная масса 3200–60000. По данным термogrавиметрического анализа на воздухе, при повышении температуры от 422 до 544 °С со скоростью 8 град/мин потеря массы полимера не превышает 10 % [5].

Для улучшения физико-механических характеристик и повышения перерабатываемости ПЭК и ПЭЭК предложено проводить сульфирование оксидом шестивалентной серы в дихлорэтаноле [33]. Такой

способ сульфирования позволяет избежать деструкции полимеров, имеющей место при сульфировании хлорсульфоновой и концентрированной серной кислотами.

Из сульфированных полимеров методом полива из раствора изготавливают прочные и гибкие пленочные материалы. Ароматические ПЭК можно получать также окислительной дегидрополиконденсацией (по реакции Сколла) 4,4'-ди(1-нафтокси)бензофенона при 20 °С в присутствии хлорида трехвалентного железа в среде нитробензола. При синтезе ароматических ПЭК на основе дифенилового эфира гидрохинона 4,4'-дифенилоксидикарбоновой кислоты, 1,4-бис(м-карбоксифенокси)- и 1,4,21 бис(п-карбоксифенокси)бензола, а также при гомополиконденсации 3- или 4-феноксифенольной кислоты при 80–140 °С в качестве растворителя и дегидратирующего агента используют смесь пентавалентного фосфора с метилсульфоновой кислотой в соотношении 1:10.

Серосодержащие аналоги ПЭК, т.е. политиоэфиркетоны и сополитиоэфиркетоны, синтезируют [34] поликонденсацией дигалогенбензофенонов с гидрокситиофенолом или другими бифункциональными серосодержащими соединениями, а также их смесями с различными бисфенолами в среде различных растворителей органического ряда. Как и в случае ПЭК, синтез их тиоаналогов рекомендуется проводить в инертной среде при температуре до 400 °С в присутствии катализаторов (гидроксидов, средних и кислых солей угольной кислоты).

Для разработки способа переработки ПЭК и ПЭЭК в растворе при одновременном повышении механических свойств предложено проводить [35] процесс в две стадии: 1) получение олигомерных соединений, имеющих реакционно-способные функциональные группы; 2) получение блок-сополиэфиркетонов взаимодействием синтезированных олигомеров с другими мономерами.

Большое количество исследований касается изучения эксплуатационных характеристик полиэфиркетонов и полимеров на их основе. Высокие эксплуатационные показатели материалов дают возможность использовать полиэфиркетоны во многих областях, например в медицине. Ценность полиэфиркетона здесь определяется высокой чистотой, отсутствием модифицирующих низкомолекулярных добавок.

Незаменимым является полиэфиркетон в самолето-, – и ракетостроении, в производстве материалов в электронике, оборонной промышленности. Композиционные материалы на основе олиэфирсульфонов и полиэфирэфиркетонов применяют с успехом в производстве плат, штекеров, сердечников, разъемов и многих других изделий. Стеклонаполненные композиционные материалы на основе ПЭС и ПЭЭК нашли применение при производстве тиристорной высокой мощности, диодов и изоляторов.

Высокая термическая устойчивость полиэфиркетонов позволяет использовать их в качестве связующих в материалах военного назначения: пиротехнических составах, активаторах, детонаторах и других. При этом отметим, что ПЭК и материалы на его основе совместимы с различными пиротехническими составами, и это позволяет расширить возможности их применения.

Широко используют полиэфиркетоны для получения многих деталей в автомобилестроении. Здесь важны такие их свойства, как высокая термостабильность, химическая устойчивость к воздействию различных агрессивных сред, упругопрочностные характеристики. Из полиэфиркетона производят детали ротора зубных насосов, регулировочные шайбы, в коробках передач автомобилей заменяющие металлические аналоги.

Достойное место полиэфиркетоны и композиции на их основе занимают в производстве разнообразных мембран. Здесь следует отметить метанольное производство, где важны такие свойства мембран из полиэфиркетонов, как низкая стоимость, низкая проницаемость по метанолу, высокая протонпроводимость. Протонные мембраны получают из полиэфиркетонов с сульфогруппами и могут быть использованы в водород-кислородных (воздушных) или чисто метанольных топливных элементах. Мембраны из полиэфиркетонов имеют хорошую размеростойкость, высокую протонпроводимость в различных направлениях и однородную структуру [1].

Все изложенное позволяет сделать вывод о том, что полиэфиркетоны – весьма перспективные полимеры, к которым интерес исследователей во всем мире неуклонно возрастает.

Библиография

1. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13–19.
2. Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н. Влияние условий конденсации на синтез полиарилэфиркетонов // ВМС. Серия Б. 2003. Т. 45, № 1. С. 113–116.
3. Заявка 2247221. Япония, МПК⁵ С 08 G 65/40. Идэмицу косан к.к. № 64-68168. Получение полиэфиркетона / Мацуо С., Мураката С., Каяно С. Заявл. 20.03.89. Опубл. 03.10.90.
4. Rigby R.V. Polyetheretherketone PEEK // Polymer news. 1984. V 9, N 11. P. 325.
5. Истепанов М.И. Ароматические олиго- и полиэфиркетоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена: дисс. ... канд. хим. наук. Нальчик, 2010.
6. Патент 4110314 (США). Process for preparing an aromatic polymer in the presence of an inert nonpolar aromatic reaction lubricant / Norio Yagi, Hideki Matsumura, Tatsuhiro Aoyagi Ikuji Kishi. 29.08.1978.

7. Syntheses von aromatischen Polyketonen durch Füllungspolykondensation. 1988. N 39. № 1. Заявка 63-120730 (Япония) / Gileva N.G., Solotuchin M.B., Salaskin S.N.
8. Gileva N.G., Solotuchin M.B., Galaskin S.N. Syntheses von aromatischen Polyketonen durch Füllungspolykondensation // Acta polym. 1988. V. 39, N 1. P. 452–455.
9. Song Caisheng, Cai Mingzhong, Zhou Liyun. Acta // Polym. sin. 1995. N 1. P. 99–103.
10. Oh- № М., Takata Т., Endo Т. Synthesis of α -Navel naphthalene – based poly (arylene ether ketone) with high sociability and thermal stability y macromolecules. 1994. V. 27, N 12. P. 3447–3448.
11. Патент 4332964 АI (Германия). Способ получения ароматических полиэфиркетонов / Hoffman U., Kiapper M., Mullen K.
12. Шаова.Х., Хараев А.М., Микитаев А.К., Карданов А.З., Хасбулатова З.С. Ароматические полиэфиркетоны и полиэфирэфиркетоны // Пласт. массы. 1990. № 1. С. 14–17.
13. Patent 3442857 США. Boron trifluoride-hydrogen fluoride catalyzed synthesis of poly(aromatic sulfone) and poly(aromatic ketone) polymers / Thornton R.L. 1969.
14. Yansons V., Gors H.S.-World Patent 8 403 891, 1984 // Chem. Abstr. 1985. P. 102, 204, 469.
15. Cao I.K., Su W.C., Wu Z.W.a.o. Crystallization behavior of poli(ete ketone) poli(eter sulfone) sutton copolymer // Polymer. 1996. V. 37, N 20. P. 4579–4584.
16. Bas C., Grillet A.C., Thimon F., Albekola N.D. Crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone): time-temperature-transformation and continuos-cooling-transformation diagrams // Eur. Polym. I. 1995. V. 31, N 10. С. 911–921.
17. Tregub A., Harel H., Marom G., Migliaresi C. The influence of thermal history on the mechanical properties of poly(ether ether ketone) matrix composite materials // Compos. Sci. Technol. 1993, V. 48, N 1–4. P. 185–190.
18. Bourgeois Y., Devaux G., Legras R., Parsons I.W. Synthesis of a soluble poly(ether ketone) prepolymer // Polymer. 1996. V. 37, N 14. P. 3171–3176.
19. Mehmetalkan A.A., Hay Y.N. The crystallinity of peercomposites // Polymer. 1993. V. 34, N. 16. P. 3531.
20. Colquhoun H.M., Lewis D.F. Aromatic polyetherketones viasuperacidcatalysis // Spec. Polym. 88: 3rd Int. Conf. New Poly. Mater. Guildford. 1988. P. 89.
21. Colquhoun H.M., Lewis D.F. Synthesis of sromatic polyether-ketones in triflouromethanesulphonic acid // Polymer. 1988. V. 29, N 10. P. 1902.
22. Ogawa T., Marvel C.S. J. Polyaromatic etherketones and ether- ketosulfones having various hydrophilic groups // Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23, N 4. P. 1231–1241.
23. Percec V., Nava H.J. Sunthesis of aromatic polyeters by Scholl reaction I, Poly(1,1-dinaphthyl ether phenyl ketones)// Polymer Sei. 1988. V. A. 26, N 3. P. 783–805.
24. Mitsuree U., Nasaki S. Synthesis of aromatic poly(ether ketones) // Macromolecules. 1987. V. 20, N 11. P. 2675–2677.
25. Patel H.G. e.a. Polykeiotheresters from 4,4-dichloroacetyldiphenylether and their characterization // Macrom. Sei. 1987. V. A24. N 7. P. 835–840.
26. Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman I.L. Synthesis and properties of polyaryletherketones // Amer, Chem, Soc. Polym. Prepr. 1979. V. 20, N 1. P. 191–194.
27. Kricheldorf H.R., Bier G. New polymer synthesis l l Preparation of aromatic poly(eter Ketones) from silylated bisphenols // Polymer. 1984. V. 25, N 8. P. 1151–1156.
28. Патент 4687833 (США). Chain-extended poly(arye ether ketones) / Robert A. Clendinning, George T. Kwiatkowski.//18.08.1987.
29. Патент 1541568 (Англия). Carbonates et urees cycligues et reactifs pour la modification de biomolecules polymers et surfaces/ Helmut Keul, Martin Moller, Nikolas Pasguier, Luc Ubaghs.//15.06.2005.
30. Corfield G.C., Wheatley G.W. The synthesis and properties of blok copolymers of polyetheretherketone and polydimethylsilohane // Spec. Polym. 88: 3rd Int. Conf. New Poly. Mater., Guildford. 1988. P. 68.
31. Заявка № 3700808 (ФРГ). Способ получения полиариленэфиркетонов.- РЖХ, 1989.
32. Ogawa T., Marvel C.S. J. Polyaromatic etherketones and ether- ketosulfones having various hydrophilic groups // Polymer Chem. Ed. 1985. V. 23, N 4. P. 1231–1241.
33. Патент 4774296 (США). Block polymerc containing a poly(aryl ether ketone) and methods for their production / Clendinning R.A., Harris J.E., Kelsey D.R., Matzner M., Robeson L.M., Winslow P.A., Maresca L.M. 1988.
34. Colquhoun H.M., Lewis D.F. Synthesis of sromatic polyether- ketones in triflourotethanesulphonic acid // Polymer. 1988. V. 29, N 10. P. 1902.
35. Хараев А.М. Ароматические полиэфиркетоны в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов: дисс. ... док. хим. наук. М., 1993. 317 с.

Авторский указатель Т. V, 2015 г.

А

- Абаев З.К.**
Система мониторинга коррозионного растрескивания под напряжением магистральных газопроводов № 4, с. 68-72
- Абазалиева Л.Р.**
Особенности ислама в политических процессах республик Северного Кавказа № 4, с. 80-83
- Аверченков А.В., Леонов Е.А.**
Поиск конструкторско-технологической документации в сети интернет с использованием семантической классификации изображений № 5, с. 34-38
- Аксененко А.Ю., см. Верещака А.А.**
- Акталиева А.Г., см. Шустов Г.Б.**
- Алленов Д.Г., см. Козочкин М.П.**
- Алокова М.Х., Иванова Д.М.**
Вынужденные изгибные колебания вертикальной стойки переменного сечения № 3, с. 74-78
- Алокова М.Х., см. Культербаев Х.П.**
- Алтуева А.М., Шустов Г.Б., Машуков Н.И.**
Сравнительный анализ свойств газозаполненных ПЭВП и нового класса полиэтиленов PERT для производства труб № 6, с. 79-81
- Анаева Л.А., Жетишев Р.А.**
Динамика частоты и структура тяжести асфиксии новорожденных в Кабардино-Балкарии № 3, с. 43-48
- Анаева Л.А., см. Жетишев Р.А.**
- Аникеев А.И., см. Верещака А.С.**
- Анищенко Е.А., см. Карашева А.Г.**
- Антонов Д.В., Шурпо А.Н.**
Сетевая безопасность в среде виртуализации. Контроль и изоляция сетевого трафика между виртуальными машинами на одном физическом сервере № 5, с. 52-53
- Арамисова Р.М., Агтаева М.Ж., Керимов М.Б., Теммоева Л.А.**
Динамика сердечно-сосудистой заболеваемости и смертности среди населения Кабардино-Балкарской Республики № 1, с. 5-11
- Арахова Ф.М., см. Пшукова Р.З.**
- Архестова Д.Р., Жетишев Р.А., Камышова Е.А., Керимов М.Б.**
Железододефицитная анемия у детей раннего возраста № 1, с. 20-23
- Архестова Д.Р., см. Жетишев Р.А.**
- Арчакова Р.Д., см. Саламов А.Х.**
- Асланов А.Д., Сахтуева Л.М., Жириков А.В.**
Кишечные свищи в практике хирурга № 1, с. 99-101
- Асланов А.Д., Сахтуева Л.М., Исхак Л.Н., Жириков А.В.**
Непрерывный процесс обучения по европейскому стандарту № 1, с. 15-16
- Атаев П.Л., см. Батыров У.Д.**
- Агтаева М.Ж., см. Арамисова Р.М.**
- Ахкубеков Р.А., см. Мизиев И.А.**
- Ашнокова Л.М.**
Роль синергетики в решении проблемы происхождения жизни № 2, с. 75-77

Б

- Бажев А.З., см. Бажева Р.Ч.**
- Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Бажев А.З., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л., Бидов И.Т.**
Огнестойкие галогенсодержащие сополикарбонаты № 6, с. 21-26
- Байрамкулова М.А., см. Тхазаплизева М.Т.**
- Байсиев А.Х., Захохов Р.М., Давыденко В.В., Лапшин А.С., Хаиров А.М.**
Влияние изоляции протеза на результаты хирургического лечения у пациентов с послеоперационными вентральными грыжами после различных способов ненатяжной герниопластики № 4, с. 20-23
- Байсиев А.Х., см. Хаиров А.М.**

Балаева М.О., см. Мусаев Ю.И.		
Балкаров А.О., см. Тхазаплижева М.Т.		
Балкаров Б.Б. Некоторые концепции разработки иллюстративных компьютерных материалов	№ 1,	с. 88-89
Барагунов Т.М., см. Барагунова Л.А.		
Барагунова Л.А., Тилова З.А., Барагунов Т.М. Об устойчивости вертикальной стойки переменного сечения с оттяжками	№ 3,	с. 79-84
Барсуков В.Г., см. Масляков В.В., Суханов С.А., Куркин К.Г.		
Батыров У.Д., Атаев П.Л., Карданов Т.Х., Токов А.З. Некоторые аспекты воплощения принципов ресурсосбережения в конструкциях узлов измельчителей пищевых продуктов	№ 5,	с. 77-79
Батыров У.Д., см. Яхутлов М.М.		
Бауаев К.К. Генезис советской традиции и апперцептивная специфика как основа этнического стиля поэзии балкарского народа	№ 4,	с. 54-57
Башоров М.Т., см. Беева Д.А.		
Бегиева М.Б., Губжокова М.Ю., Чеченова З.Р., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Пахомов С.И., Лигидов М.Х. Комплексообразующие свойства полимеров и сополимеров на основе N,N-диаллиламинокарбоновых кислот	№ 6,	с. 27-33
Беев А.А., Микитаев А.К., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Черкесова Р.А., Цурова А.Т., Кушхов Х.Б. Синтез полисульфонов в условиях гомогенной поликонденсации	№ 6,	с. 72-78
Беева Д.А., Саламов А.Х., Башоров М.Т., Якокутова А.А. Глобулярный наноглерод и полимерная композиция на его основе	№ 6,	с. 34-38
Бекмешов А.Ю., см. Воробьев И.В.		
Бекмешев А.Ю., см. Гурьев А.Т.		
Беломоина Н.М., Булычева Е.Г., Эльманович И.В., Хсу С.Л.-Ч. Способы получения и свойства полифенилхиноксалинов с реакционноспособными группами	№ 6,	с. 6-13
Беров А.З., см. Беров З.Ж.		
Беров З.Ж., Хапачев Б.С., Нартыжев Р.М., Беров А.З. Анализ влияния металлизации алмазов на эффективность использования инструментов	№ 1,	с. 38-41
Беров З.Ж., см. Хапачев Б.С.		
Бесланеева А.Н., Шаов А.Х., Шетов Р.А. Исследование характера влияния циклогексилфосфоната кальция на показатель текучести расплава ПЭВП	№ 6,	с. 39-42
Бесланеева З.Л., см. Бажева Р.Ч.		
Бидов И.Т., см. Бажева Р.Ч.		
Бичекуева Ф.Х., см. Узденова А.А.		
Бжихатлов Х.Г., Езаова А.Г. Задача Дирихле для некоторых уравнений эллиптического типа	№ 3,	с. 18-22
Бжихатлов К.Ч., см. Сергеев И.Н., Шебзухов А.А.		
Богатиков О.А., Гурбанов А.Г., Карамурзов Б.С., Винокуров С.Ф., Шевченко А.В., Газеев В.М., Лексин А.Б., Докучаев А.Я., Долов С.М., Дударов З.И., Боготов Н.Х., Хатуев З.А., Цуканова Л.Е., Лолаев А.Б., Оганесян А.Х., Дзобоев С.О. Экологические и технологические аспекты комплексной переработки промышленных отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината. Часть 1	№ 3,	с. 27-33
Богатиков О.А., Гурбанов А.Г., Карамурзов Б.С., Винокуров С.Ф., Шевченко А.В., Газеев В.М., Лексин А.Б., Докучаев А.Я., Долов С.М., Дударов З.И., Боготов Н.Х., Хатуев З.А., Цуканова Л.Е., Лолаев А.Б., Оганесян А.Х., Дзобоев С.О. Экологические и технологические аспекты комплексной переработки промышленных отходов Тырныаузского вольфрамо-молибденового комбината. Часть 2	№ 3,	с. 34-42
Боготов Н.Х., см. Богатиков О.А.		
Бозиев О.Х., см. Хапачев Б.С.		
Бокова Л.М., Султыгова З.Х., Инаркиева З.И., Дидигова Л.А., Темирханов Б.А. Использование кинетического метода в определении молибдена в кукурузе	№ 4,	с. 114-116
Борисова Н.В., см. Моругова О.А.		

- Борукаев Т.А., Орлов А.В., Ошроева Р.З., Хасанов В.В.**
Исследование термических свойств и определение
кинетиических параметров деструкции полиазометинэфиров,
содержащих трифенилметановые фрагменты в основной цепи № 6, с. 43-46
Борукаев Т.А., см. Мурзаканова М.М.
Бочаров А.А., см. Куликов М.Ю.
Бубликов Ю.И., см. Верещака А.А.
Булычева Е.Г., см. Беломоина Н.М.

В

- Вавилова О.Г.**, см. Хаиров А.М.
Верещака А.А.
Оборудование и технологии процесса ассилируемого № 5, с. 20-23
фильтруемого вакуумно-дугового осаждения
Верещака А.А., Верещака А.С., Бубликов Ю.И.,
Аксененко А.Ю., Ситников Н.Н.
Сравнительный анализ и оценка свойств наноструктурированных № 5, с. 16-19
многослойно-композиционных покрытий Ti-TiN-(TiCrAl)N
и Zr-ZrN-(ZrNbCrAl)N
Верещака А.С., см. Верещака А.А.
Верещака А.С., Дачева А.В., Анисеев А.И.
Повышение эффективности резания труднообрабатываемых материалов № 5, с. 11-15
путем применения инструмента, оснащенного пластинами из твердого сплава
оптимального состава с наноструктурированным износостойким покрытием
Волошин Ю.Н., Нагоев М.М., Ланина Т.И.
Математическая модель процесса экстрагирования растительного сырья № 4, с. 73-75
Вондимтека Т.Д., Шаов М.Т., Пшикова О.В.
Влияние физических упражнений на частоту сердечных сокращений № 1, с. 102-104
в условиях горного климата Эфиопии
Вондимтека Т.Д., Шаов М.Т., Пшикова О.В.
Изменение кислородного режима и адаптационного потенциала организма № 1, с. 105-107
в условиях высокогорной гипоксии и субтропического климата
Эфиопии под воздействием дозированной физической нагрузки
Воробьев И.В., Михайлова М.В., Бекмешов А.Ю., Запольская А.Н.
Электронные каналы распространения научной информации: № 5, с. 83-89
преимущества и недостатки телевидения и интернета
Винокуров С.Ф., см. Богатиков О.А.
Ву Дж.Р., см. Очков В.Ф.

Г

- Газеев В.М.**, см. Богатиков О.А.
Гамидова Н.В. Молодежь как социальная группа № 2, с. 81-83
Гамидова Н.В. Проблема молодежной ментальности в античной философии № 2, с. 84-87
Грибов А.И., Шептунов С.А.
Технология и методология решения острых социально значимых проблем № 5, с. 80-82
на примере проекта «Нанотермотерапия»
Губжокова М.Ю., см. Бегиева М.Б.,
Гукешоков М.В., см. Казгериева Э.В.
Гурбанов А.Г., см. Богатиков О.А.
Гурьев А.Т., Шошина К.В., Бекмешев А.Ю.
Анализ жизненного цикла лесных дорог № 5, с. 100-102
Гурьев А.Т., см. Шошина К.В.
Гутов А.А., см. Яхутлов М.М.

Д

- Дабагов О.Ю.**, см. Мизиев И.А.
Давыденко В.В., см. Байсиев А.Х.
Дачева А.В., см. Верещака А.С.

Деунежев З.Н., см. Яхутлов М.М.
Джанкулаева М.А., см. Ошхунов М.М.

Дзагова Л.Н.

Роль немецких переселенцев в экономической жизни
Нальчикского округа Терской области в последней трети XIX–начале XX вв.

№ 2, с. 54-57

Дзэбоев С.О., см. Богатиков О.А.

Дидигова Л.А., см. Бокова Л.М.

Докучаев А.Я., см. Богатиков О.А.

Долов С.М., см. Богатиков О.А.

Дударов З.И., см. Богатиков О.А.

Дышеков М.В., см. Казгериева Э.В.

Е

Евдокимов С.А., Рыбаков А.В., Краснов А.А., Шурпо А.Н.

Формализация знаний в машиностроении
с использованием блоков принятия решений

№ 5, с. 39-46

Ежак Е.В.

Представления педагогов о роли самовоспитания
в контексте профессионального роста

№ 3, с. 96-101

Езаова А.Г., см. Бжихатлов Х.Г.

Елеева М.М., Тайсаев Д.М.

Механизм маргинализации

№ 2, с. 66-68

Ж

Жетишев Р.А., см. Анаева Л.А.

Жетишев Р.А., см. Архестова Д.Р.

Жетишев Р.А., Анаева Л.А.

Роль реабилитационного отделения КБР в структуре оказания помощи детям
с заболеваниями нервной системы и костно-мышечного аппарата

№ 4, с. 28-30

Жетишев Р.А., Архестова Д.Р.

Железодефицитные состояния и основные факторы риска
их развития у детей одного года жизни в г. Нальчике

№ 4, с. 31-32

Жир Н.А., см. Керницкий В.И.

Жиров Р.М.

Роль и место криминалистической характеристики преступлений
в системе частных криминалистических методик

№ 1, с. 75-77

Жириков А.В., см. Асланов А.Д.

Жириков А.В., см. Асланов А.Д.

Жириков А.В., см. Сахтуева Л.М.

Жугов А.А.

К вопросу о правовой природе защиты гражданских прав

№ 4, с. 93-94

Жугов А.А., Литягина А.С.

К вопросу о правовой природе франчайзинга

№ 1, с. 111-112

Жургова А.А.

Проблема взаимоотношений Кабарды и Балкарии с Россией

№ 2, с. 16-21

в XVI–начале XIX вв. в современной отечественной историографии

З

Запольская А.Н., Михайлова М.В.

Социодинамический подход к инфокоммуникациям

№ 5, с. 93-95

Запольская А.Н., см. Воробьев И.В.

Захохов Р.М., см. Байсиев А.Х.

Захохов Р.М., Федоров В.Э., Толстокоров А.С., Кумьков В.К.

Оптимизация диагностического обследования заболеваний
щитовидной железы на госпитальном этапе

№ 4, с. 119-122

И

- Ивазов А.М., Маремшаова И.И.**
К вопросу о распространении чая у кабардинцев (конец XIX–нач. XX вв.) № 4, с. 76-79
- Иванова Д.М.,** см. Алокова М.Х.
- Иванова Д.М.,** см. Хапачев Б.С.
- Иванова М.Р.,** см. Шакова Х.Х.
- Инаркиева З.И.,** см. Бажева Р.Ч.
- Инаркиева З.И.,** см. Бокова Л.М.
- Иноземцев В.Е.,** см. Куликов М.Ю.
- Ислемисова Р.М.**
Образовательная политика Министерства внутренних дел Российской империи в первой половине XIX в. по отношению к татарскому населению Астраханской губернии № 2, с. 22-27
- Исхак Л.Н.,** см. Асланов А.Д.
- Исхак Л.Н.,** см. Сахтуева Л.М.

К

- Кажаров А.Г.**
Политика Советской власти на Северном Кавказе и образование Горской АССР в 1920–1921 гг. № 2, с. 5-10
- Казгериева Э.В., Гукешкоков М.В., Хачеритлов М.Х., Дышеков М.В.**
Теоретический анализ правовой конструкции «утрата доверия» № 4, с. 89-92
- Камышова Е.А.,** см. Архестова Д.Р.
- Карамурзов Б.С.,** см. Богатиков О.А.
- Каранашев А.Х., Целых Л.А., Причина О.С.**
Теоретическое обоснование использования положений нечеткой логики в моделях выбора корпоративной культуры с учетом внешних и внутренних факторов ее функционирования № 4, с. 33-37
- Каранашев А.Х.,** см. Причина О.С.
- Карашева А.Г., Анищенко Е.А.**
Организационные аспекты системы управления человеческими ресурсами на предприятиях ресторанного сервиса № 4, с. 38-40
- Карашева А.Г.,** см. Причина О.С.
- Карданец Л.Ю.,** см. Мустафаев М.Ш.
- Карданов Т.Х.,** см. Батыров У.Д.
- Карданова М.Р.**
Нелинейная математическая модель нестационарного температурного поля структуры алмазного инструмента № 5, с. 71-74
- Карданова М.Р.,** см. Яхуглов М.М.
- Карлова Т.В.,** см. Романова Е.Ю.
- Карлова Т.В.,** см. Шошина К.В.
- Касумова У.**
Деятельность Организации Объединённых Наций и развитие внешнеторговых связей государств № 1, с. 78-83
- Керимов М.Б.,** см. Арамисова Р.М.
- Керимов М.Б.,** см. Архестова Д.Р.
- Керимов М.Б.,** см. Шакова Х.Х.
- Керницкий В.И., Жир Н.А.**
Отходы полиэтилентерефталата (ПЭТ) и перспективные направления их переработки № 6, с. 47-50
- Китиева Л.И.,** см. Саламов А.Х.
- Кожеева З.Т.,** см. Мамхегов Р.М.
- Козлов Г.В.,** см. Микитаев М.А.
- Козочкин М.П., Алленов Д.Г.**
Сравнительный анализ экспериментальной и расчетной методик оценки деформаций поверхностного слоя деталей при резании № 5, с. 54-58
- Кокаев С.Б.**
Методические аспекты формирования устойчивого развития туризма № 4, с. 41-44
- Коков Дж.Н.,** см. Кокова Б.Дж.

Кокова Б.Дж., Коков Дж.Н., Кокова Л.Дж. Зоофорные онимы с семантикой «коза» в славянских и адыгских языках (лингвокультурологический аспект)	№ 4,	с. 62-64
Кокова Л.Дж. , см. Кокова Б.Дж.		
Кокова Б.Дж., Коков Дж.Н., Кокова Л.Дж. Начальная йотация как коррелятива у славян и адыгов	№ 2,	с. 105-106
Колмыков В.И. , см. Эльбаев Р.А.		
Коновалов А.А., Кумахова З.Х. Фольклор и феномены сознания черкешенки XIX–начала XX вв.	№ 2,	с. 58-60
Кочинев Н.А. , см. Сабиров Ф.С.		
Краснов А.А. , см. Евдокимов С.А.		
Кузамышев В.М. , см. Шустов Г.Б.		
Кузьминов П.А. Проблемы права XIX в. в современном историографическом дискурсе адыговедения	№ 2,	с. 61-65
Кулиев Р.С. , см. Шогенова З.А.		
Куликов М.Ю., Иноземцев В.Е., Бочаров А.А. Исследование качества поверхности при фрезеровании алюминия комплексными методами	№ 5,	с. 59-60
Куликов М.Ю., Ягодкин М.В. Исследования надёжности процесса резбонарезания в отверстиях сверхмалого диаметра	№ 5,	с. 61-62
Культурбаев Х.П., Алокова М.Х. Спектральная задача об изгибных колебаниях вертикальной стойки	№ 1,	с. 42-48
Культурбаева Л.М. Традиции в социальной эволюции	№ 2,	с. 69-70
Культурбаева Л.М. Традиции в социокультурном дискурсе возрождения этничности	№ 4,	с. 117-118
Кумахова З.Х. , см. Коновалов А.А.		
Кумыков В.К. , см. Захохов Р.М.		
Кумыков В.К. , см. Ошхунов М.М.		
Кумыков В.К. , см. Ошхунов М.М.		
Кумыкова А.Х. Ненормативная лексика как компонент языкового портрета современных СМИ (на материале российских газетных публикаций)	№ 4,	с. 50-53
Кумыкова А.Х. Роль вопросительных конструкций в создании газетных заголовков (на материале региональных, республиканских и районных газет)	№ 4,	с. 108-109
Кумышева Ю.А. , см. Саламов А.Х.		
Курданова Ж.И. , см. Беев А.А.		
Куркин К.Г. , см. Масляков В.В.		
Кучерова В.Ю. Применение синергетического подхода в решении задачи модификации аттрактора системы Ресслера	№ 3,	с. 65-70
Кучукова З.А. , см. Муратова Е.Г.		
Кушхов Х.Б. , см. Беев А.А.		

Л

Лампежев А.С. Институт постпенитенциарного контроля в России	№ 1,	с. 84-87
Ланина Т.И. , см. Волошин Ю.Н.		
Лапшин А.С. , см. Байсиев А.Х.		
Лексин А.Б. , см. Богатиков О.А.		
Леонов Е.А. , см. Аверченков А.В.		
Лигидов М.Х. , см. Бегиева М.Б.		
Лигидова М.М. , см. Мурзаканова М.М.		
Литягина А.С. , см. Жугов А.А.		
Лобанов М.Ю. , см. Хаиров А.М.		
Логвин В.А. , см. Шептунов С.А.		
Лолаев А.Б. , см. Богатиков О.А.		
Лурье А.Г. Постановка и актуализация проблемы социальной критики в социально-гуманитарном знании	№ 2,	с. 91-95

М

- Магомедова А.Н., Магдилова Р.А.**
Особенности аварских паремиологических единиц, представленных простым предложением № 2, с. 107-108
- Магдилова Р.А.**, см. Магомедова А.Н.
- Макоева М.М.**, см. Мусаев Ю.И.
- Маламатов А.Х.**, см. Мусаев Ю.И.
- Малкандуев Ю.А.**, см. Бегиева М.Б.
- Мамсиров Х.Б., Татаров А.А.**
Роль оборонительных сооружений на территории Кабардино-Балкарии в битве за Кавказ в 1942–1943 гг. № 2, с. 28-33
- Мамхегов Р.М., Кожаева З.Т., Мамхегова Р.М., Мдиванова И.Р.**
Химико-минералогический состав и строение бентонитовых глин Герпегежского месторождения № 6, с. 51-54
- Мамхегова Р.М.**, см. Мамхегов Р.М.
- Маремшаова И.И.**, см. Ивазов А.М.
- Масляков В.В., Барсуков В.Г., Суханов С.А., Куркин К.Г.**
Особенности тромбозитарного звена системы гемостаза в ближайшем послеоперационном периоде у пациентов с различными травмами грудной клетки № 4, с. 24-27
- Мафедзова Л.М.**
Женский образ в цикле стихотворений Р. Семенова «Скрипка нашей любви» № 2, с. 102-104
- Махов М.Х.**, см. Мизиев И.А.
- Машезова Л.Р.**
Социокультурный облик современной молодежи КБР № 2, с. 71-74
- Машезова Л.Р.**
Учитель как нравственный идеал для подрастающего поколения (на примере советских фильмов) № 4, с. 84-86
- Машезова Л.Р.**
Эволюция читательских предпочтений и ее отражение на формирование ценностных ориентиров молодежи № 4, с. 87-88
- Машуков Н.И.**, см. Алтуева А.М.
- Машуков Н.И.**, см. Шустов Г.Б.
- Мдиванова И.Р.**, см. Мамхегов Р.М.
- Мизиев И.А., Махов М.Х., Хатшуков А.Х., Дабагов О.Ю., Ахкубеков Р.А.**
Роль цистатина С в прогнозировании преклинической болезни почек и субклинического острого повреждения почек у больных с сочетанной травмой № 3, с. 49-52
- Мизиев И.А.**, см. Назранов Б.М.
- Микитаев М.А., Козлов Г.В., Микитаев А.К.**
Влияние реакции трансэтерификации в смесях полиэтилентерефталат/полибутилентерефталат на их прочность № 5, с. 14-17
- Микитаев А.К.**, см. Беев А.А.
- Микитаев А.К.**, см. Микитаев М.А.
- Миляева З.Р.**, см. Мусаев Ю.И.
- Михайленко О.И.**
Подготовка школьного учителя в рамках классического университета в национально-культурном регионе № 3, с. 105-108
- Михайлова М.В.**, см. Воробьев И.В., Бекмешов А.Ю., Запольская А.Н.
- Михайлова М.В.**, см. Запольская А.Н.
- Мокаев А.М.**
Использование экономического планирования и межбюджетного регулирования в качестве инструментов управления социально-экономическим развитием муниципальных образований региона (по материалам Черекского муниципального района КБР) № 1, с. 65-70
- Моругова О.А., Борисова Н.В., Устинова Т.П.**
Перспективы использования отходов окси-Пан в технологии РТИ № 6, с. 55-57
- Муратова Е.Г., Кучукова З.А.**
Балкароеведение – одно из научных направлений исторических исследований в Кабардино-Балкарском государственном университете № 2, с. 38-42

- Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Лигидова М.М.**
Полифениленсульфид – высокоэффективный полимер современной промышленности № 6, с. 58-62
- Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Миляева З.Р., Маламатов А.Х., Макоева М.М.**
Синтез и свойства дикетоксимного мономера (НДКО), содержащего бензофеноновый фрагмент № 6, с. 63-65
- Мусаева Э.Б., см. Мусаев Ю.И.**
- Мустафаев М.Ш., Карданец Л.Ю.**
Сравнительная характеристика распространенности и интенсивности кариеса и его осложнений у юношей 18-летнего возраста по муниципальным образованиям КБР в 2014 г. № 4, с. 7-12
- Мустафаев М.Ш., Хараева З.Ф., Мустафаева Ф.М.**
Особенности системного и локального медиаторного ответа у пациентов с различным количеством дентальных имплантатов № 4, с. 99-101
- Мустафаева Ф.М., см. Мустафаев М.Ш.**

Н

- Нагоев М.М., см. Волошин Ю.Н.**
- Назранов Б.М., Мизиев И.А., Хараева З.Ф.**
Прогнозирование воспалительных осложнений в раннем послеоперационном периоде у больных с доброкачественной гиперплазией предстательной железы № 1, с. 97-98
- Нартыжев Р.М., см. Беров З.Ж.**
- Нартыжев Р.М., см. Эльбаева Р.И.**
- Нахушева Ф.М., см. Ошхунов М.М.**
- Никитин Л.Н., см. Пестрикова А.А.**
- Николаев А.Ю., см. Пестрикова А.А.**
- Николушкин А.Ю., Рыбаков А.В.**
Архитектура многоагентной системы управления распределения энергопотоков № 5, с. 47-51

О

- Оганесян А.Х., см. Богатиков О.А.**
- Орёл В.И., см. Хаиров А.М.**
- Орлов А.В., см. Борукаев Т.А.**
- Очков В.Ф., Устюжанин Е.Е., Хуснуллин А.Ш., Шишаков В.В., Ву Дж.Р.**
Методы и Интернет-ресурсы для расчета теплофизических свойств ионных жидкостей № 3, с. 10-17
- Ошроева Р.З., см. Борукаев Т.А.**
- Ошхунов М.М., Кумыков В.К., Хатукаев Х.М., Нахушева Ф.М., Джанкулаева М.А.**
Моделирование перехвата движущейся по баллистической траектории цели № 5, с. 75-76
- Ошхунов М.М., Хацуков Б.Х., Кумыков В.К., Рубаев Ю.А., Темботова М.М.**
Модель деформации глазного яблока в случае уменьшения толщины склеры в области заднего полюса № 1, с. 34-37

П

- Павелец К.В., см. Хаиров А.М.**
- Пахомов С.И., см. Бегиева М.Б.**
- Пестрикова А.А., Тузова С.Ю., Николаев А.Ю., Никитин Л.Н.**
Получение релаксационных в воде полимеров с помощью сверхкритического диоксида углерода № 6, с. 18-20
- Плиев А.М., см. Шебзухов О.А.**
- Плотников Н.В.**
Риски развития системы высшего образования на современном этапе № 1, с. 58-61
- Плотников Н.В.**
Риски реформирования высшего образования на современном этапе № 1, с. 62-64

- Причина О.С., Каранашев А.Х., Карашева А.Г.**
Корпоративная культура в инновационном механизме совершенствования стратегического менеджмента № 1, с. 54-57
- Причина О.С.**, см. Каранашев А.Х.
- Пшикова О.В.**, см. Вондимтека Т.Д.
- Пшикова О.В.**, см. Пшукова Р.З.
- Пшукова Р.З., Арахова Ф.М., Шаов М.Т., Пшикова О.В.**
Динамика функциональных резервов организма под влиянием электроакустических сигналов сердца и пульса № 1, с. 108-110

Р

- Романова Е.Ю., Карлова Т.В.**
Анализ понятия «Информационное общество» в современном контексте № 5, с. 90-92
- Рубаев Ю.А.**, см. Ошхунов М.М.
- Рустамова Л.Р.**
Аналог задачи Бицадзе – Самарского для уравнения смешанного типа третьего порядка с кратными характеристиками № 1, с. 90-92
- Рыбаков А.В.**, см. Евдокимов С.А.
- Рыбаков А.В.**, см. Николушкин А.Ю.

С

- Сабиров Ф.С., Кочинев Н.А., Шемякин С.С.**
Влияние технологической оснастки на динамические характеристики шпиндельного узла № 5, с. 30-33
- Савинцев А.П.**
Расчет порогов лазерного разрушения хлорида натрия импульсами длительностью 30–50 фс ... № 4, с. 95-96
- Саламов А.Х.**, см. Беева Д.А.
- Саламов А.Х., Шогенов В.Н., Кумышева Ю.А., Китиева Л.И., Арчакова Р.Д., Султыгова З.Х.**
Получение, свойства и применение полиэфиркетонов (обзор) № 6, с. 82-86
- Сатушиева Л.Х.**
Христианский вопрос в российской политике на Кавказе во второй половине XIX–начале XX вв. № 4, с. 125-127
- Сахтуева Л.М.**, см. Асланов А.Д.
- Сахтуева Л.М.**, см. Асланов А.Д.
- Сахтуева Л.М., Исхак Л.Н., Жириков А.В.**
Релапаротомия: показания, тактика, результаты № 1, с. 12-14
- Сергеев И.Н., Бжихатлов К.Ч., Шебзухов А.А.**
Поверхностная сегрегация и поверхностное натяжение грани (100) монокристаллов Cu–Al и Cu–Mn при различных температурах № 3, с. 5-9
- Сижажева С.Х.**, см. Хоконова Т.М.
- Ситников Н.Н.**, см. Верещака А.А.
- Слепушкин В.Д.**, см. Шебзухов О.А.
- Ставицкая А.Н.**
Концептуальные основы изучения языческого дискурса: славянский обряд как лингвориторико-этнокультурный конструкт № 4, с. 65-67
- Султыгова З.Х.**, см. Бокова Л.М.
- Султыгова З.Х.**, см. Саламов А.Х.
- Суханов С.А.**, см. Масляков В.В.

Т

- Татаров А.А.**
Налоговая политика немецко-фашистских оккупантов в Кабардино-Балкарии в 1942–1943 гг. № 2, с. 34-37
- Татаров А.А.**, см. Мамсиоров Х.Б.
- Темботова М.М.**, см. Ошхунов М.М.
- Темираев К.Б.**, см. Шустов Г.Б.
- Темирханов Б.А.**, см. Бокова Л.М.

Темноева Л.А. , см. Арамисова Р.М. Темукуев Т.Б. Экономические аспекты установки автоматизированных систем контроля и учета электроэнергии и мощности	№ 1,	с. 49-53
Тилова З.А. , см. Барагунова Л.А. Тлапшокова Л.Б., Чудопал С.М. Течение острого периода инфаркта мозга у больных с нарушением углеводного обмена	№ 4,	с. 105-107
Тлибеков А.Х., Яхутлов М.М. Выбор оборудования для изготовления деталей из листа и расчет его оптимального количества	№ 5,	с. 24-29
Тлибеков А.Х. , см. Яхутлов М.М. Токов А.З. , см. Батыров У.Д. Толстокоров А.С. , см. Захохов Р.М. Тузова С.Ю. , см. Пестрикова А.А. Тхазаплижева М.Т., Балкаров А.О., Хулаев И.В., Шогенова Ж.Л., Байрамкулова М.А. Распространенность кариеса и его осложнений у детей дошкольного возраста г. Нальчика	№ 4,	с. 102-104
Тхазаплижева М.Т. , см. Узденова А.А. Тхамитлокова Ю.О. Механизм информационного обеспечения как важнейший элемент эффективной системы управления сферой туризма в регионе	№ 3,	с. 85-92

У

Узденова А.А., Тхазаплижева М.Т., Узденова З.Х., Бичекуева Ф.Х. Частота заболеваний пародонта и экстрагенитальной патологии у беременных Кабардино-Балкарии	№ 3,	с. 62-64
Узденова З.Х. , см. Узденова А.А. Уметов М.А. , см. Хоконова Т.М. Устинова Т.П. , см. Моругова О.А. Устюжанин Е.Е. , см. Очков В.Ф.		

Ф

Федоров В.Э., см. Захохов Р.М.

Х

Хаиров А.М. , см. Байсиев А.Х. Хаиров А.М., Павелец К.В., Орёл В.И., Байсиев А.Х., Вавилова О.Г., Лобанов М.Ю. Социально-гигиеническая характеристика больных старшей возрастной группы, страдающих обширными и гигантскими послеоперационными вентральными грыжами	№ 4,	с. 13-15
Хапачев Б.С. , см. Беров З.Ж. Хапачев Б.С., Беров З.Ж., Бозиев О.Х. Устройство для классификации зерен алмазно-абразивных шлифпорошков по высоте	№ 1,	с. 30-33
Хапачев Б.С., Иванова Д.М. Определение контактной температуры при использовании инструментов из сверхтвердых материалов	№ 5,	с. 63-65
Хараев А.М. , см. Бажева Р.Ч. Хараев А.М. , см. Бегиева М.Б. Хараева З.Ф. , см. Назранов Б.М. Хараева З.Ф. , см. Мустафаев М.Ш. Хасанов В.В. , см. Борукаев Т.А. Хатуев З.А. , см. Богатиков О.А. Хатукаев Х.М. , см. Ошхунов М.М. Хаупшева М.Х. Результаты анализа метеопараметров на основе данных метеонаблюдений с использованием информационных технологий	№ 1,	с. 93-96

Хацуков Б.Х. , см. Ошхунов М.М.		
Хачеритлов М.Х. , см. Казгериева Э.В.		
Хашпакова Р.Р.		
Исследование рынка банковского кредитования: текущая ситуация и прогнозы	№ 1,	с. 71-74
Хатшуков А.Х. , см. Мизиев И.А.		
Хеймашева М.С.		
Акмеология полиэтнической компетентности преподавателя вуза	№ 3,	с. 102-104
Хеймашева М.С.		
Семья как важный акмеологический фактор развития полиэтнической компетентности студентов вуза	№ 4,	с. 123-124
Хоконова Т.М., Уметов М.А., Сижажева С.Х.		
Исследование параметров центрального аортального давления и жесткости сосудов у больных с сахарным диабетом 2 типа и артериальной гипертонией	№ 4,	с. 16-19
Хсу С.Л.-Ч. , см. Беломоина Н.М.		
Хуболов С.М.		
Структура и семантика предложений с предикатами, выраженными фразеологическими единицами с соматизмом кёз «глаз» в карачаево-балкарском языке	№ 4,	с. 58-61
Хулаев И.В. , см. Тхазаплижева М.Т.		
Хуснуллин А.Ш. , см. Очков В.Ф.		

Ц

Целых Л.А. , см. Каранашев А.Х.		
Цуканова Л.Е. , см. Богатиков О.А.		
Цурова А.Т. , см. Беев А.А.		

Ч

Черкесова Р.А. , см. Беев А.А.		
Чеченова З.Р. , см. Бегиева М.Б.		
Чудопал С.М. , см. Тлапшокова Л.Б.		

Ш

Шаваева О.А.		
Ценностные ориентации современной северокавказской семьи	№ 2,	с. 78-80
Шакова Х.Х., Иванова М.Р., Керимов М.Б.		
Анализ распространенности хронических вирусных гепатитов у женщин репродуктивного возраста КБР	№ 1,	с. 17-19
Шамеев А.М.		
Интеллигенция как составляющая социальной структуры российского общества. Ее трансформация (вторая половина 1980-х гг.–начало XXI в.)	№ 2,	с. 11-15
Шаов А.Х. , см. Бесланеева А.Н.		
Шаов М.Т. , см. Вондимтека Т.Д.		
Шаов М.Т. , см. Пшукова Р.З.		
Шахалиева Ф.Б.		
Кабарда и Балкария в революционно-демократических процессах на Северном Кавказе (февраль–декабрь 1917 г.)	№ 2,	с. 43-47
Шахалиева Ф.Б.		
Предпосылки Гражданской войны в Кабарде и Балкарии	№ 2,	с. 48-53
Шахмурзова К.Т. , см. Беев А.А.		
Шебзухов А.А. , см. Сергеев И.Н.		
Шебзухов О.А., Слепушкин В.Д., Плиев А.М.		
Диагностика повреждений органов брюшной полости на догоспитальном этапе	№ 3,	с. 53-55
Шевлокова Т.А.		
Управление развитием интеграции как ведущей формы межрегиональных экономических связей	№ 3,	с. 93-95
Шевченко А.В. , см. Богатиков О.А.		
Шемякин С.С. , см. Сабиров Ф.С.		
Шептунов С.А. , см. Грибов А.И.		

Шептунов С.А., Логвин В.А. Возможности и условия использования тлеющего разряда для создания автоматизированной технологической среды по упрочнению инструментов	№ 5,	с. 5-10
Шетов Р.А., см. Бесланеева А.Н.		
Шетов Р.А., см. Шустов Г.Б.		
Шишаков В.В., см. Очков В.Ф.		
Шогенов В.Н., см. Саламов А.Х.		
Шогенова Ж.Л., см. Тхазапlicheва М.Т .		
Шогенова З.А. Диагностика заболевания щитовидной железы на основе математических моделей в Кабардино-Балкарской Республике	№ 4,	с. 112-113
Шогенова З.А. Математическая модель динамики заболеваемости щитовидной железы на примере Кабардино-Балкарской Республики	№ 4,	с. 110-111
Шогенова З.А., Кулиев Р.С. Разработка математической модели эндокринных заболеваний в Северо-Кавказском регионе	№ 3,	с. 23-26
Шогенова М.Ч. Корреляция этнокультуры и этнического языка как фактор определения специфики «образа жизни» языковой личности	№ 4,	с. 97-98
Шогенова М.Ч. Прецедентные высказывания в этнокультурной парадигме современной билингвальной личности как средство ее моделирования (результаты эксперимента)	№ 2,	с. 96-101
Шогенова М.Ч. Этнокультурные стереотипы в языковом сознании личности	№ 4,	с. 45-49
Шокалова А.Х. Проблема этноса и этничности в постнеклассической парадигме науки	№ 2,	с. 88-90
Шошина К.В., см. Гурьев А.Т.		
Шурпо А.Н., см. Антонов Д.В.		
Шошина К.В., Гурьев А.Т., Карлова Т.В. Создание методики определения доступности лесных ресурсов	№ 5,	с. 96-99
Шурпо А.Н., см. Евдокимов С.А.		
Шустов Г.Б., см. Алтуева А.М.		
Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Акталиева А.Г., Шетов Р.А., Машуков Н.И., Кузамышев В.М. Блок-сополиэфирформали	№ 6,	с. 66-71

Ә

Эльбаев А.Д., Эльбаева А.Д. Неинвазивный способ диагностики гликемии на основе взаимосвязи параметров гемодинамики и уровня глюкозы в крови	№ 3,	с. 56-61
Эльбаева А.Д., см. Эльбаев А.Д.		
Эльбаев Р.А., Колмыков В.И., Эльбаева Р.И. Влияние технологических режимов на качество биметаллических подшипников скольжения	№ 5,	с. 103-108
Эльбаев Р.А., см. Эльбаева Р.И.		
Эльбаева Р.И., Нартыжев Р.М. Повышение качества изготовления алмазных буровых коронок	№ 3,	с. 71-73
Эльбаева Р.И., Эльбаев Р.А. Исследование технологии изготовления биметаллических подшипников сталь-бронза	№ 1,	с. 24-29
Эльбаева Р.И., см. Эльбаев Р.А.,		
Эльманович И.В., см. Беломоина Н.М.		

Я

Ягодкин М.В., см. Куликов М.Ю.

Якокутова А.А., см. Беева Д.А.

Яхутлов М.М., Батыров У.Д., Тлибеков А.Х.,

Карданова М.Р., Гутов А.А., Деунезев З.Н.

Моделирование напряженно-деформированного состояния
алмазного инструмента при действии сил резания

№ 5, с. 66-70

Яхутлов М.М., см. Тлибеков А.Х.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

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

- подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления библиографии:

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 редакции – **Шогенова Марина Чашифовна**.

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 500 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 250 руб. (в т.ч. НДС) за один экземпляр журнала с назначением платежа: редакционно-издательские услуги (за журнал «Известия КБГУ»), код дохода 07430201010010000130, разрешение № 0732069510 от 30.03.05 г. пункт 1.

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

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

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ V, № 6, 2015

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

В печать 27.11.2015. Формат 60x84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная. 13.02 усл.п.л. 13.0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 7381.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Полиграфическое подразделение КБГУ.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.