

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ XI, № 4, 2021

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

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

Редакционная коллегия

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

Свидетельство Роскомнадзора о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-76623 от 15.08.2019 г.*

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» ф 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313
E-mail: rio@kbsu.ru, <http://izvestia.kbsu.ru>

© Авторы, 2021

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2021

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

Registration certificate Roskomnadzora *PI № FS 77-76623* from 15.08.2019

Subscription index in the catalog «Russian Press» F 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313
E-mail: rio@kbsu.ru , <http://izvestia.kbsu.ru>

© Authors, 2021

© Kabardino-Balkarian State University, 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИКА

Жирикова З.М., Алоев В.З. Взаимосвязь фрактальных характеристик и степени кристалличности для аморфно-кристаллических полиэтиленов	4
Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Мдиванова И.Р., Мусов И.В., Хаширов А.А., Башоров М.Т. Исследование физико-механических свойств композиционных материалов на основе полибутилентерефталата, суперконцентратов слоистосиликатных наночастиц и углеродных нанотрубок в циклическом бутилентерефталате	12

ХИМИЯ

Байказиев А.Э., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.Ю. Синтез нового блок-сополимера, содержащего кетоксиматные группы, и модификация им промышленного полифениленэфирсульфона	16
Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., Кушхов Х.Б., Тхамков А.М. Полиэфиримидные полимерные композиты, наполненные аппретированными углеродными волокнами	20
Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Маламатов А.Х., Машуков Н.И. Сложные полиэфиры на основе адипиновой кислоты и различных диолов	29
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Хаширов А.А., Микитаев М.А., Данилова-Волковская Г.М. Полифениленсульфид – перспективный конструкционный материал: синтез и свойства	42
Цурова А.Т., Хаширова С.С., Микитаев М.А., Дубовицкая Л.Л., Крамаренко Г.В., Ошхунов М.М. Структура и методы получения слоистосиликатных нанокомпозитов	54
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	58

CONTENTS

PHYSICS

Zhirikova Z.M., Aloev V.Z. Relationship of fractal characteristics and degree of crystallinity for amorphous crystalline polyethylene	4
Musov Kh.V., Tlupov A.F., Mdivanova I.R., Musov I.V., Khashirov A.A., Bashorov M.T. Investigation of physical and mechanical properties of composite materials based on polybutylene terephthalate, superconcentrates of layered silicate nanoparticles and carbon nanotubes in cyclic butylene terephthalate	12

CHEMISTRY

Baykaziev A.E., Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Khashirova S.Yu. Synthesis of a new block copolymer containing ketoxymate groups and its modification of industrial polyphenylene ether sulfone	16
Beev A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Musov I.V., Beeva D.A., Kushkhov Kh.B., Tkhamokov A.M. Polyesterimide polymer composites filled with finished carbon fibers	20
Borukaev T.A., Salamov A.Kh., Malamatov A.Kh., Mashukhov N.I. Polyesters based on adipic acid and various diols	29
Murzakhanova M.M., Mamkhegov R.M., Khashirov A.A., Mikitaev M.A., Danilova-Volkovskaya G.M. Polyphenylenesulfide is a prospective construction material: synthesis and properties	42
Turova A.T., Khashirova S.S., Mikitaev M.A., Dubovitskaya L.L., Kramarenko G.V., Oshkhunov M.M. Structure and fabrication methods layered silicate nanocomposites	54
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceedings of the Kabardino-Balkarian State University»	58

ФИЗИКА

УДК 541.6

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФРАКТАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ДЛЯ АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

***Жирикова З.М., Алоев В.З.**

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

***zaira.dumaeva@mail.ru**

Исследована структура и механические свойства композитов на основе сверхмолекулярного полиэтилена и дисперсного наполнителя. Предложена корреляция между фрактальной размерностью и степенью кристалличности для исследованных полиэтиленов. В рамках кластерной модели показано, что в аморфно-кристаллических полимерах аморфная фаза состоит из кластеров и рыхлоупакованной матрицы. Получено, что фрактальная размерность структуры аморфно-кристаллических полиэтиленов понижается с увеличением степени локального порядка и повышается с увеличением степени дальнего порядка, т.е. степени кристалличности.

Ключевые слова: полиэтилен, степень кристалличности, фрактальная размерность, степень вытяжки, локальный порядок, кластеры, ориентационная кристаллизация, аморфная и кристаллическая фаза.

RELATIONSHIP OF FRACTAL CHARACTERISTICS AND DEGREE OF CRYSTALLINITY FOR AMORPHOUS CRYSTALLINE POLYETHYLENE

Zhirikova Z.M., Aloev V.Z.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

Structure and mechanical properties of composites based on supermolecular polyethylene and dispersed filler are investigated. Correlation between fractal dimension and degree of crystallinity for tested polyethylene is proposed. Within the framework of the cluster model, it is shown that in amorphous crystal polymers, the amorphous phase consists of clusters and a loose-packed matrix. Fractal dimension of structure of amorphous-crystalline polyethylene decreases with increasing degree of local order and increases with increasing degree of far order, i.e. degree of crystallinity.

Keywords: polyethylene, degree of crystallinity, fractal dimension, degree of draw, local order, clusters, orientation crystallization, amorphous and crystalline phase.

Введение

В настоящее время в физике конденсированных сред широко используются современные физические концепции (кластерная модель аморфного состояния, фрактальный анализ, модель необратимой агрегации, синергетика деформируемого тела). Сочетание указанных концепций с традиционными экспериментальными методами исследования позволяет получить количественные соотношения между молекулярными характеристиками и структурой кристаллических и аморфных твердых тел [1, 2]. Использование фракталь-

ного анализа позволило авторам работ [2, 3] получить зависимость фрактальной размерности d_f структуры аморфных сплавов от концентрации C_ϕ аморфной фазы согласно уравнению:

$$d_f = 2 + \ln \left(\frac{nC_\phi}{\ln n} \right), \quad (1)$$

где n – число элементов, формирующих структуру.

Применение фрактальных концепций к полимерам имеет особое значение в силу того, что его структура является фрактальной [4, 5] и характеризуется всегда локальным порядком [6]. Следует отметить также, что кристаллизующиеся полимеры обладают сложной структурой, состоящей из аморфной и кристаллической фаз. В рамках кластерной модели аморфного состояния полимеров [7, 8] структура аморфной фазы представляет собой области локального порядка (кластеры), погруженные в рыхлоупакованную матрицу [9, 10].

Указанная структура характерна для большого числа широко используемых аморфно-кристаллических полимеров (полиэтилен, полипропилен) при температуре испытаний, равной комнатной. Таким образом, указанные обстоятельства определяют важность описания сложной структуры кристаллизующихся полимеров с помощью фрактальной размерности. Поэтому целью настоящей работы является выяснение взаимосвязи фрактальной размерности и структурного состояния наполненного сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) с молекулярной массой $\sim 1,5 \times 10^6$, а в качестве дисперсного наполнителя – боксит. Размер частиц наполнителя составлял ~ 10 мкм, содержание (по массе) 45 %. Кроме того, использованы результаты исследования полиэтиленов высокой плотности (ПЭВП) различных марок (273, 276 и 277 согласно ГОСТ 16338-85) и полиэтилена низкой плотности ПЭНП [11].

Образцы для испытаний получали методом твердофазной экструзии по той же схеме, что и в работе [12], при температуре 393 К. Экструзионную степень вытяжки λ изменяли за счет использования фильер различного диаметра и рассчитывали по формуле: $\lambda = d_3^2/d_\phi^2$, где d_3 , d_ϕ – соответственно диаметры заготовки и калибрующего пояска фильеры. Методика расчета молекулярной степени вытяжки $\lambda_{\text{мол}}^{\text{кор}}$, скорректированной на наличие наполнителя, приведена в работе [13].

Относительную долю рыхлоупакованной матрицы $\phi_{\text{р.м.}}$ и степень кристалличности по плотности K_p определяли аналогично методикам, приведенным в работах [12, 13].

Механические свойства изучали при трехточечном изгибе на образцах цилиндрической формы диаметром 4,5 мм с базовой длиной 30 мм. Испытания выполняли при температуре 293 К и скорости ползуна 5 мм/мин, что соответствовало максимальной скорости деформации $\sim 2,5 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Рентгеноструктурные исследования выполняли на приборе ДРОН-3 по методу Брэгга – Брентано в интервале углов $2\theta = 10...28^\circ$. Использовали медное излучение, фильтрованное никелевым фильтром. Для коррекции положения рентгеновских линий съемки проводили с использованием эталона из порошка никеля. Рентгенографическую степень кристалличности $K_{\text{рн}}$ определяли по отношению площадей, занимаемых пиками и аморфным гало на кривой рентгеновского рассеяния с последующим уточнением по методике [14]. Размер кристаллитов L_{200} определяли по формуле Шеррера, а большой период L – по данным малоугловой рентгенографии [14]. Для исключения влияния текстуры измерения на экструдатах выполняли после их измельчения.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 показано соотношение степени кристалличности K_p и фрактальной размерности d_f структуры для ряда полиэтиленов. Величина d_f может быть определена из уравнения [1]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (2)$$

где d – эвклидова размерность объемлющего пространства, в рассматриваемом случае равная 3; ν – коэффициент Пуассона, определяемый, в свою очередь, по результатам механических испытаний согласно соотношению [15]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{(1-2\nu)}{6(1+\nu)}, \quad (3)$$

где σ_T – предел текучести; E – модуль упругости.

На первый взгляд, полученные для 6 полиэтиленов данные превосходно согласуются с концепцией работы [16] – полностью разупорядоченный полимер ($K_p = 0$) имеет фрактальную размерность 2, а полностью упорядоченный полимер ($K_p = 1$) – $d_f = 3$.

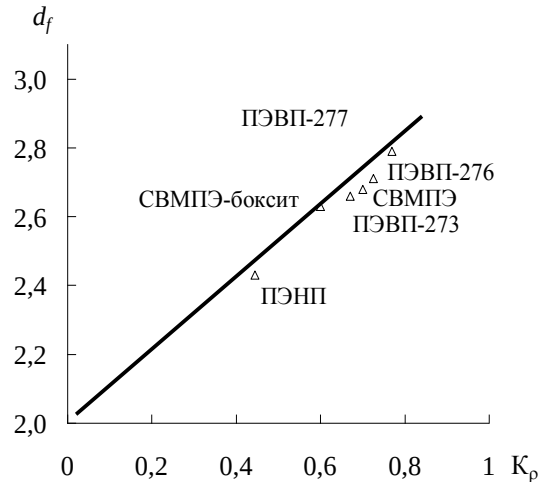


Рис. 1. Соотношение между фрактальной размерностью d_f и степенью кристалличности K_p для исследуемых полиэтиленов

Однако по поводу приведенной корреляции следует сделать ряд замечаний. Во-первых, для построения графика на рис. 1 использована величина K_p , которая учитывает не только области дальнего порядка (кристаллиты), но и наличие областей промежуточного (локального) порядка [10, 15, 17]. Использование $K_{рн}$ может привести к существенному ухудшению этой корреляции. Так, для СВМПЭ $K_p \cong 0,72$, а $K_{рн} \cong 0,53$ при одинаковых значениях d_f . Во-вторых, было обнаружено несимбатное изменение K_p и d_f .

Например, в ударных испытаниях образцов ПЭВП-273 с варьируемой длиной острого надреза наблюдалось снижение d_f при очевидном условии $K_p = \text{const}$ [11, 18]. В третьих, для экструдатов СВМПЭ и СВМПЭ-боксит наблюдался рост K_p при практически неизменной величине d_f [12,13]. Все эти наблюдения предполагают, что фрактальная размерность структуры аморфно-кристаллических полимеров зависит не только от степени дальнего порядка, т.е., степени кристалличности $K_{рн}$, но и от структуры аморфной фазы полимера, т.е., степени локального порядка.

На рис. 2 приведена зависимость d_f , рассчитанной по уравнению (2), от приведенной доли рыхлоупакованной матрицы $\Phi_{р.м.}^п$, рассчитанной следующим образом. Как известно [11, 19], в рамках кластерной модели предполагается, что аморфно-кристаллический полимер состоит из двух фаз – аморфной и кристаллической (относительные доли которых ϕ_a и $\phi_{кр} = K_{рн}$ соответственно, причем $\phi_a = 1 - \phi_{кр} = 1 - K_{рн}$). В свою очередь, аморфная фаза состоит из двух структурных компонент – кластеров и рыхлоупакованной матрицы, относительные доли которых $\phi_{кл}$ и $\phi_{р.м.}$ связаны соотношением [19]:

$$\phi_{р.м.} = \phi_a - \phi_{кл} = 1 - K_{рн} - \phi_{кл}. \quad (4)$$

При построении графика на рис. 2 предполагалось, что относительная доля рыхлоупакованной матрицы должна приниматься в расчете на весь полимер, а не только на аморфную фазу, т.е.,

$$\Phi_{р.м.}^п = \frac{\phi_{р.м.}}{1 - K_{рн}}. \quad (5)$$

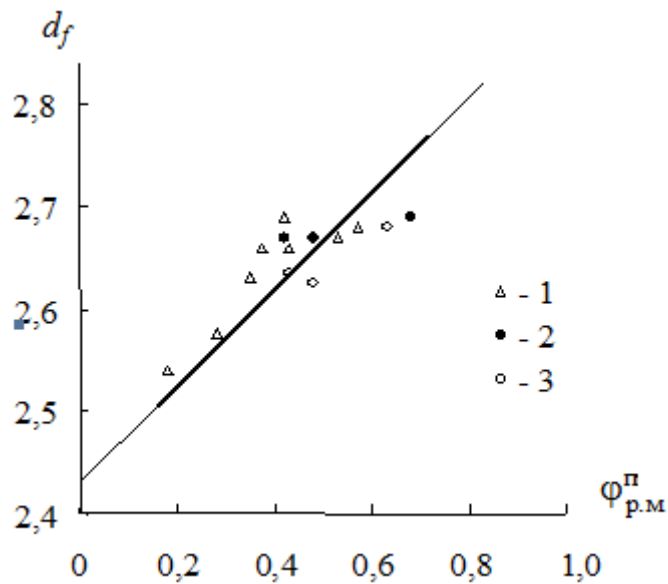


Рис. 2. Соотношение между фрактальной размерностью d_f и приведенной долей рыхлоупакованной матрицы $\varphi_{р.м.}^п$.

для полиэтиленов при разных видах испытаний: 1,2 – ударные испытания (1 – образцы с надрезом, 2 – без надреза); 3 – растяжение пленочных образцов

Зависимость $d_f(\varphi_{р.м.}^п)$ построена в основном по результатам испытаний образцов ПЭВП-273 с надрезами разной длины при $T = 293\text{ К}$ [11], но на ней также приведены по три точки данных испытаний образцов без надреза и пленочных образцов на растяжение при $T = 293, 313$ и 333 К для проверки общности предполагаемой корреляции. Аналитически эту зависимость можно описать так:

$$d_f = 2,44 + 0,45\varphi_{р.м.}^п = 2,44 + \frac{0,45\varphi_{р.м.}^п}{1 - K_{р.н.}} \quad (6)$$

Приведенная на рис. 2 зависимость $d_f(\varphi_{р.м.}^п)$ имеет ряд характерных особенностей. Во-первых, она демонстрирует, что величина $d_f = 2$ для полиэтиленов недостижима, что легко объяснимо. Величина $d_f = 2$ дана для идеального линейного неупорядоченного полимера, т.е. чисто гипотетического. Эта размерность соответствует спектральной размерности отдельной изолированной цепи, равной 1 [20], а не блочному полимеру.

Во-вторых, при $\varphi_{р.м.}^п = 1$ величина d_f равна $\sim 2,92$, т.е. не достигает 3. Как следует из уравнения (2), это соответствует $\nu = 0,46$, что очень близко к максимальному значению коэффициента Пуассона для реальных твердых тел, $0,475$ [1]. И, в третьих, что самое важное, уравнение (6) демонстрирует разный вид зависимости d_f от степени локального и дальнего порядка – увеличение степени первого снижает d_f , а увеличение степени кристалличности увеличивает фрактальную размерность структуры аморфно-кристаллических полиэтиленов, что согласуется с данными рис. 1.

Используя полученные общие закономерности, можно выполнить анализ структурных изменений, происходящих в процессе твердофазной экструзии СВМПЭ и композита СВМПЭ-боксит. На рис. 3 приведена зависимость $\varphi_{р.м.}$ от экструзионной степени вытяжки λ для указанных систем. Можно видеть, что зависимость $\varphi_{р.м.}$ от степени вытяжки λ не является монотонной, достигая максимума при $\lambda = 5$ для СВМПЭ и $\lambda = 3$ для СВМПЭ-боксит. Такие зависимости предполагают быстрое разрушение областей локального порядка (кластеров) уже при небольших значениях λ . Приведенное на вставке рис. 3 соотношение приращения определенной рентгенографической степени кристалличности $\Delta K_{рн}$ и снижения уровня локального порядка $\Delta\varphi_{кл}$ показывает, что первый процесс на ранних стадиях экструзии протекает медленнее второго. Иначе говоря, непосредственного преобразования кластеров в кристаллиты не происходит, и последние формируются в основном из рыхлоупакованных областей аморфной фазы. Спад зависимостей $\varphi_{р.м.}(\lambda)$ после максимума является отражением указанного процесса.

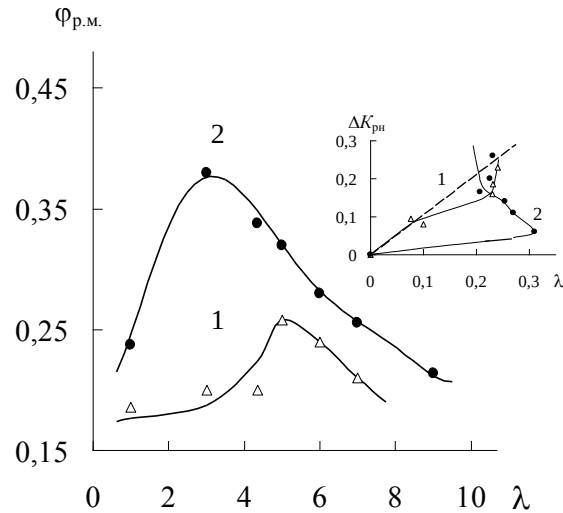


Рис. 3. Зависимости доли рыхлоупакованной матрицы $\Phi_{p.m.}$ от экструзионной степени вытяжки λ для СВМПЭ (1) и композита СВМПЭ-боксит (2). На вставке: соотношение прироста степени кристалличности ΔK_{ph} и снижения относительной доли кластеров $\Delta \Phi_{кл}$

Разное расположение максимумов $\Phi_{p.m.}$ по оси λ на рис. 3 не означает разную скорость снижения $\Phi_{кл}$. На рис. 4 приведена зависимость $\Phi_{кл}$ от молекулярной степени вытяжки λ_{mol} , которая гораздо точнее отражает ориентационные процессы для исследуемых систем, чем λ [13, 21]. Как можно видеть из графика (рис. 4), наблюдается быстрый спад $\Phi_{кл}$ в интервале $\lambda_{mol} \cong 1 \div 4$, после чего величина $\Phi_{кл}$ практически не меняется и имеет небольшое абсолютное значение ($\sim 0,05$). Можно сказать, что при $\lambda_{mol} \cong 4$ распад локального порядка, обусловленный ориентационными процессами, практически завершается. Величина $\lambda_{mol} \cong 4$ не является случайной и определяется следующими факторами. Как известно [22], максимальная молекулярная степень вытяжки λ_{max} может быть определена так:

$$\lambda_{max} = \frac{L_c}{R_c}, \quad (7)$$

где L_c и R_c – длина участка цепи и расстояние между молекулярными зацеплениями соответственно.

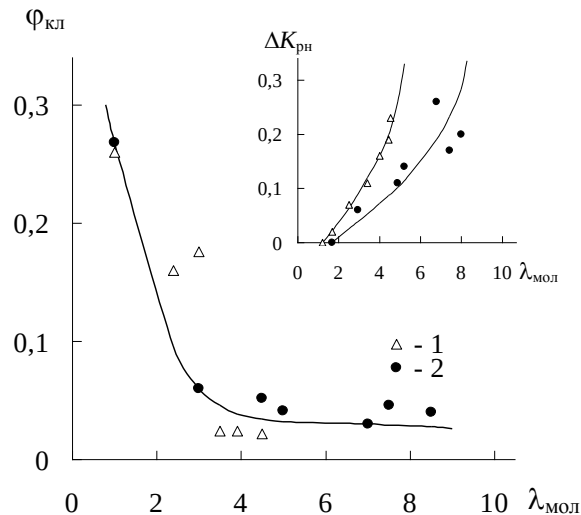


Рис. 4. Зависимость относительной доли кластеров $\Phi_{кл}$ от молекулярной степени вытяжки λ_{mol} для СВМПЭ (1) и СВМПЭ-боксит (2). На вставке: зависимости $\Delta K_{ph}(\lambda_{mol})$ для этих же материалов

Для СВМПЭ молекулярная масса участка цепи между зацеплениями $M_c \cong 1,39$ [23], что соответствует плотности V_c сетки зацеплений [8]:

$$V_c = \frac{\rho N_A}{M_c}, \quad (8)$$

ρ – плотность полимера; N_A – число Авогадро.

Полагая $\rho \cong 10^3$ кг/м³ и $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ моль⁻¹, получим $V_c \cong 0,433 \times 10^{-27}$ м⁻³. Величина L_c оценивается так [8]:

$$L_c = \frac{1}{SV_c}, \quad (9)$$

где S – площадь поперечного сечения макромолекулы (для полиэтиленов $S = 18,9$ Å² [24]), а R_c – из уравнения [8]:

$$R_c = 18 \left(\frac{F}{2V_c} \right)^{1/3}, \text{ Å} \quad (10)$$

где F – функциональность узла зацепления («захлеста»), равная 4 [23].

Оценки по уравнениям (7) ÷ (10) дали величину $\lambda_{\max} \cong 4,2$. Это означает, что при $\lambda_{\text{мол}} = \lambda_{\max}$ цепь между зацеплениями полностью вытянута, что соответствует минимальной величине $\phi_{\text{кл}}$. Другой метод оценки может быть выполнен с помощью фрактального соотношения [24]:

$$D = \frac{\ln n_{\text{ст}}}{\ln(4 - d_f) - \ln(3 - d_f)}, \quad (11)$$

где D – фрактальная размерность участка цепи между зацеплениями; $n_{\text{ст}}$ – число статистических сегментов, приходящееся на указанный участок цепи, равное:

$$n_{\text{ст}} = \frac{L_c}{l_{\text{ст}}}, \quad (12)$$

где $l_{\text{ст}}$ – длина статистического сегмента, в свою очередь определяемая так [23]:

$$l_{\text{ст}} = l_0 C_{\infty} \quad (13)$$

В уравнении (13) C_{∞} – характеристическое отношение (для полиэтиленов $C_{\infty} \cong 6,8$ [23]); l_0 – длина реальной связи основной цепи (для полиэтиленов $l_0 = 1,54$ Å [15]).

Оценки по уравнениям (11) ÷ (13) дают величину $D \cong 1,06$ при $d_f = 2,9$, что соответствует вытяжке цепи, очень близкой к максимальной (при $D = 1$) [24].

Приведенные выше оценки демонстрируют, что максимальный (более 80 %) распад кластеров соответствует полностью вытянутым макромолекулам в аморфной фазе полиэтиленов. Отметим также, что хотя наличие наполнителя и не влияет на распад локального порядка в процессе ориентации, но оно тормозит процесс ориентационной кристаллизации, что следует из графика $\Delta K_{\text{рн}}(\lambda_{\text{мол}})$ (вставка на рис. 4).

Следовательно, предлагаемая модель позволяет дать следующую трактовку структурных изменений СВМПЭ и композита СВМПЭ-боксит в процессе твердофазной экструзии. По мере роста λ происходит увеличение ориентации макромолекул, отражаемое увеличением $\lambda_{\text{мол}}$, что приводит к двум параллельно протекающим процессам – распаду областей локального порядка (кластеров) и ориентационной кристаллизации. Однако скорости этих процессов различны. В интервале $\lambda_{\text{мол}} \cong 1 \div 4$ происходит быстрый распад кластеров, после чего их количество остается практически неизменным.

Можно предположить, что не распадаются кластеры с наиболее благоприятной относительно направления экструзии ориентацией. Увеличение кристалличности происходит монотонно во всем интервале значений λ . Это позволяет предположить, что кристаллиты формируются из рыхлоупакованных областей, в том числе и сформированных в результате распада кластеров, а не непосредственно из последних. Наличие наполнителя прямо не влияет на процесс распада кластеров, но косвенно ускоряет его, поскольку величина $\lambda_{\text{мол}}$ для композитов выше, чем для СВМПЭ, при равных λ [13]. В то же время наличие наполнителя тормозит процесс ориентационной кристаллизации.

Выводы

В настоящей работе показано, что фрактальная размерность d_f структуры аморфно-кристаллических полиэтиленов зависит от степени и локального, и дальнего порядка. Вариация d_f для реального полимера меньше ее теоретического изменения (от 2 до 3). Влияние локального и дальнего порядка на величину d_f противоположно – если рост степени локального порядка снижает d_f , то увеличение степени дальнего порядка повышает фрактальную размерность структуры аморфно-кристаллических полиэтиленов.

Библиография

1. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. Ч. 1. М.: МО СССР. 1991, 404 с.
2. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука, 1994. 383 с.
3. Иванова В.С., Баланкин А.С., Банных О.А. Синергизм механических свойств и экстремальных технологий управления структурой материала // Изв. РАН. Металлы. 1992. № 2. С. 11–20.
4. Багрянский В.А., Малиновский В.К., Новиков В.Н., Пущаева Л.Н., Соколов А.П. Неупругое рассеяние света на фрактальных колебательных модах в полимерах // Физика твердого тела. 1988. Т. 30, № 8. С. 2360–2366.
5. Землянов М.Г., Малиновский В.К., Новиков Н., Паршин П.П., Соколов А.П. Исследование фракталов в полимерах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 1992. Т. 101, № 1. С. 284–293.
6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 256 с.
7. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Микитаев А.К., Липатов Ю.С. Зацепления в стеклообразном состоянии линейных аморфных полимеров // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313, № 3. С. 630–633.
8. Sanditov D.S., Kozlov G.V., Belousov V.N., Lipatov Yu.S. The model of fluctuation, free volume and cluster model of amorphous polymers // Ukrain. Polymer J. 1992. V. 1, N 3-4. P. 241–258.
9. Белоусов В.Н., Козлов Г.В., Машуков Н.И., Липатов Ю.С. Применение дислокационных аналогий для описания процесса текучести в кристаллизующихся полимерах // Докл. РАН. 1993. Т. 328, № 6. С. 706–708.
10. Kozlov G.V., Beloshenko V.A., Varyukhin V.N., Lipatov Yu.S. Application of cluster model for the description of epoxy polymer structure and properties // Polymer. 1999. V. 40, N 6. P. 1045–1051.
11. Машуков Н.И., Сердюк В.Д., Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Гладышев Г.П., Водахов А.Б. Стабилизация и модификация полиэтилена акцепторами кислорода (Препринт). М.: ИХФ АН СССР, 1990. 64 с.
12. Белошенко В.А., Гринев В.Г., Кузнецов Э.Н., Новокшенова Л.А., Слободина В.Г., Кудинова О.И., Рудаков В.М., Тарасова Г.М. Твердофазная экструзия композиций на основе полиэтилена // Физика и техника высоких давлений. 1994. Т. 4, № 1. С. 91–94.
13. Белошенко В.А., Козлов Г.В., Слободина В.Г., Прут Э.В., Гринев В.Г. Термоусадка экструдатов сверхвысокомолекулярного полиэтилена и полимеризационно наполненных композиций на его основе // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37, № 6. С. 1089–1092.
14. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. 242 с.
15. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Анггармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
16. Alexander S., Orbach R. Density of states on fractals: «fractons» // J. Physiq. Lettr. 1982. V. 43, N 17. P. L625–L631.
17. Mandelkem L. The relation between structure and properties of crystalline polymers // Polymer. J. 1985. V. 17, N 1. P. 337–350.
18. Машуков Н.И., Гладышев Г.П., Козлов Г.В. Структура и свойства полиэтилена высокой плотности, модифицированного высокодисперсной смесью Fe и FeO // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33, № 12. С. 2538–2546.
19. Машуков Н.И., Васнецова О.А., Маламатов АХ., Козлов Г.В. Полимерные покрытия на основе полиэтилена с пониженной газопроницаемостью // Лакокрасочные материалы и их применение. 1992. № 1. С. 16–17.
20. Vildis T.A. Flory theory of polymeric fractals-intersection, saturation and condensation. // Physica A. 1988. V. 153, N 2. P. 341–354.
21. Watts M.P.C., Zachariades A.E., Porter R.S. Shrinkage as a measure of the deformation efficiency of ultra-oriented high density polyethylene // J. Mater. Sci. 1980. V. 15, N 2. P. 426–430.
22. Kramer E.J. Craze fibril formation and breakdown // Polymer Engng. Sci. 1984. V. 24, N 10. P. 741–769.
23. Wu S. Chain structure and entanglement. // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27, N 4. P. 723–741.
24. Козлов Г.В., Белошенко В.А., Газаев М.А., Варюхин В.Н. Текучесть и фрактальность разных структурных уровней сетчатых полимеров. Физика и техника высоких давлений. 1995. Т. 5, № 1. С. 74–80.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА,
СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОЧАСТИЦ
И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЦИКЛИЧЕСКОМ БУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЕ**

***Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Мдиванова И.Р., Мусов И.В., Хаширов А.А., Башоров М.Т.**

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

***xmusov@gmail.com**

В работе приведены результаты исследования нанокомпозитов на основе полибутилентерефталата (ПБТ) с добавлением суперконцентратов циклического бутилентерефталата (ЦБТ) и монтмориллонита (ММТ), углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что при добавлении суперконцентрата ММТ происходит повышение модуля упругости при изгибе, однако модуль упругости при растяжении остаётся на уровне исходного ПБТ, а в случае добавления суперконцентрата УНТ наблюдается повышение модуля упругости как при растяжении, так и при изгибе.

Ключевые слова: композитные материалы, циклический бутилентерефталат, наночастицы, слоистые силикаты, углеродные нанотрубки, полибутилентерефталат.

**INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES
OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE,
SUPERCONCENTRATES OF LAYERED SILICATE NANOPARTICLES
AND CARBON NANOTUBES IN CYCLIC BUTYLENE TEREPHTHALATE**

Musov Kh.V., Tlupov A.F., Mdivanova I.R., Musov I.V., Khashirov A.A., Bashorov M.T.

Kabardino-Balkarian State University

The paper presents the results of the study of nanocomposites based on polybutylene terephthalate (PBT) with the addition of superconcentrates of cyclic butylene terephthalate (CBT) and montmorillonite (MMT), carbon nanotubes (CNT). It is shown that when adding MMT superconcentrate, there is an increase in the modulus of elasticity during bending, but the modulus of elasticity during stretching remains at the level of the original PBT. In the case of adding CNT superconcentrate, there is an increase in the elastic modulus during both stretching and bending.

Keywords: composite materials, cyclic butylene terephthalate, nanoparticles, layered silicates, carbon nanotubes, polybutylene terephthalate.

Введение

Одним из наиболее перспективных направлений исследований последних лет является создание полимерных композитов, наполненных наночастицами. При этом достижение высоких эксплуатационных показателей композитов возможно при малых степенях наполнения.

Однако, превосходя по многим свойствам традиционные материалы, нанокомпозиты требуют тщательных разработок методов диспергирования наночастиц в объеме полимера. Использование суперконцентратов значительно упрощает процесс введения наноразмерного наполнителя и улучшает его распределение в полимерной матрице [1]

В расплавленном состоянии материалы на основе олигомерного циклического бутилентерефталата обладают очень низкой вязкостью, что дает возможность создания высоконаполненных концентратов наночастиц [2].

Известны некоторые исследования относительно возможности получения графенсодержащих нанокомпозитов с применением циклического олигомерного бутилентерефталата (ЦБТ) [3,4]. Также композиты на

основе наноглин получены в работе [5] при полимеризации циклического бутилентерфталата при 205 °С в присутствии монтмориллонита.

Показано, что низкая вязкость расплава ЦБТ обеспечивает хорошую дисперсию наноглины. Перспективность циклического бутилентерфталата для получения полимер-слоистосиликатных нанокомпозитов показана и в работе [6]. Авторами этой работы были получены полимерные нанокомпозиты на основе полиметиленидифенилдиизоцианата (ПМДИ) с повышенными физико-механическими свойствами.

Цель данной работы состояла в исследовании композитных материалов на основе полибутилентерфталата с добавлением суперконцентратов слоистосиликатных наночастиц и углеродных нанотрубок на основе циклического бутилентерфталата.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбрана экспериментальная марка ПБТ, монтмориллонит (ММТ) герпегежского месторождения (КБР), углеродные нанотрубки (Таунит). Углеродный наноматериал «Таунит-М» (Россия) представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка черного цвета. Гранулы наноматериала микрометрических размеров имеют структуру спутанных пучков многостенных трубок.

Суперконцентраты готовили путем предварительного растворения циклического бутилентерфталата в хлористом метиле и смешивании с монтмориллонитом и таунитом (содержание ММТ и Таунита составляло 20 масс. %). Композиционные материалы получали смешиванием в высокоскоростном смесителе с последующим смешением в расплаве на двухшнековом экструдере PJSZ от Haitai Machinery (Китай) с L/D=30 при максимальной температуре 215 °С. Полученный материал был гранулирован.

Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине SZS-20 фирмы Haitai Machinery (Китай) при температуре материального цилиндра 215° С и температуре формы 60 °С.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли на приборе ПТР-ЛАБ-02 компании ЛОИП (Россия) при температуре 240 °С и нагрузке 2,16 кг с использованием капилляра диаметром 2,095 мм.

Определение модуля упругости при изгибе проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) по ГОСТ 4648-71.

Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение определяли на стандартизированных образцах в виде лопаток длиной 115 мм, шириной рабочей части 6 мм, толщиной 2 мм, полученных методом литья под давлением на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань) в соответствии с ГОСТ 11262-80.

Результаты и обсуждения

Результаты исследований физико-механических свойств полимерных композитов ПБТ+(ЦБТ/ММТ) показаны в *табл. 1*. Видно, что модуль упругости при растяжении и относительное удлинение сохраняются на уровне значения исходного ПБТ. Наблюдается небольшое повышение модуля упругости при изгибе при введении концентратов наноглин. Наибольшее значение жёсткости имеет композит с содержанием 1 % концентрата ММТ, который превосходит значение модуля изгиба исходной полимерной матрицы примерно на 10 %.

Таблица 1

Основные физико-механические характеристики полученных композитов на основе ПБТ и суперконцентрата (ЦБТ/ММТ)

Свойства	ПБТ экс.	ПБТ+0,5 % (ЦБТ/ММТ)	ПБТ+1 % (ЦБТ/ММТ)	ПБТ+3 % (ЦБТ/ММТ)
Усадка, %	1,4	1,4	1,5	1,6
Модуль упругости при растяжении, МПа	80	82	82	81
Модуль упругости при изгибе, МПа	78,6	84,2	86,5	84,3
Прочность при изгибе, МПа	2,7	2,9	2,8	3,4
Прочность при разрыве, МПа	17,7	17,5	18,3	16,7
Относительное удлинение, %	1017,5	995,6	1051	968
ПТР, г/10 мин	120	139	161	378

Из табл. 1 видно, что при 1 % концентрации добавки на основе ММТ происходит незначительное повышение прочности при растяжении (на 3, 4 %), однако наиболее высокое значение прочности при изгибе достигается при 3 % содержании суперконцентрата. В данном случае прочность при изгибе превосходит соответствующее значение исходного ПБТ на 26 %.

ПТР также возрастает при добавлении суперконцентрата в ПБТ соответственно увеличению его содержания со 120 до 378 г/10 мин. В целом не наблюдается большого влияния наноглины на ПБТ.

Также были исследованы физико-механические свойства полимерных композитов ПБТ+(ЦБТ/УНТ). Как видно из табл. 2, модуль упругости при растяжении возрастает на 12,5 %, относительно исходного ПБТ при 3 % содержании суперконцентрата. Также на 15 % увеличивается модуль упругости при изгибе. Однако с увеличением содержания концентрата происходит постепенное снижение прочности при разрыве и относительного удлинения на 23 и 44 % соответственно при максимальном содержании добавки.

Введение концентрата на основе УНТ приводит к существенной пластификации ПБТ: ПТР возрастает со 120 до ≈ 1500 г/10 мин при содержании 3 % концентрата. По-видимому, углеродные наночастицы облегчают движение макромолекул ПБТ относительно друг друга в расплаве.

Таблица 2

Основные физико-механические характеристики полученных композитов на основе ПБТ и суперконцентрата (ЦБТ/Таунит-М)

Свойства	ПБТ экс	ПБТ+0,5 % (ЦБТ/ УНТ)	ПБТ+1 % (ЦБТ/ УНТ)	ПБТ+3 % (ЦБТ/УНТ)
Усадка, %	1,4	1,6	1,4	1,5
Модуль упругости при растяжении, МПа	80	86	87	90
Модуль упругости при изгибе, МПа	78,6	88,7	89,9	90,1
Прочность при изгибе, МПа	2,7	2,8	3,1	2,6
Прочность при разрыве, МПа	17,7	17,7	15,6	13,6
Относительное удлинение, %	1017,5	989,7	892	674,1
ПТР, г/10 мин	120	288	538	≈ 1500

Заключение

При добавлении суперконцентрата ММТ происходит повышение модуля упругости при изгибе, однако модуль упругости при растяжении остаётся на уровне исходного ПБТ. В случае же добавления суперконцентрата УНТ наблюдается повышение модуля упругости как при растяжении, так и при изгибе. Введение суперконцентрата ММТ приводит к значительному повышению прочности при изгибе, при этом наблюдается небольшое снижение прочности при разрыве, тогда как добавление концентрата УНТ приводит к более значительному снижению прочностных свойств.

Существенная разница обнаруживается во влиянии наноглины и УНТ на относительное удлинение – в первом случае показатели остаются на уровне исходной матрицы, а во втором происходит постепенное понижение относительного удлинения. Также при добавлении суперконцентратов ММТ и УНТ наблюдается повышение ПТР, однако в случае добавления УНТ происходит существенное увеличение пластификации исходного ПБТ.

Библиография

- Мдиванова И.Р. Хакулова Д.М., Абазова О.А., Мамхегов Р.М., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Исследование термических и теплофизических свойств композиционных материалов на основе полиэтилентерефталата и суперконцентратов слоистосиликатных наночастиц в циклическом бутилентерефталате // Пластические массы. 2015. № 5-6. С. 61–63.
- Brunelle D.J. Cyclic oligomer chemistry // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2008. V. 46, N 4. P. 1151–1164.

3. Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S. Graphene-based polymer nanocomposites // *Polymer*. 2011. № 52. P. 5–25.
4. Kim H., Abdala A.A., Macosko C.W. Graphene/Polymer Nanocomposites // *Macromolecule*. 2010. N 43. P. 6515–6530.
5. Abt T., Bou J.J., Sánchez-Soto M. Express Isocyanate toughening of pCBT/organoclay nanocomposites with exfoliated structure and enhanced mechanical properties // *Polymer Letters*. 2014. V. 8, N 12. P. 953–966.
6. Tripathy A.R., Burgaz E., Kukureka S.N., MacKnight W.J. Melting and crystallization of in-situ polymerized cyclic butylene terephthalates with and without organoclay: a modulated DSC study // *Macromolecules*. 2003. N 36. P. 8593–8595.

ХИМИЯ

УДК 678.6

СИНТЕЗ НОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА, СОДЕРЖАЩЕГО КЕТОКСИМАТНЫЕ ГРУППЫ, И МОДИФИКАЦИЯ ИМ ПРОМЫШЛЕННОГО ПОЛИФЕНИЛЕНЭФИРСУЛЬФОНА

***Байказиев А.Э., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.Ю.**

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

***a_baykaziev@mail.ru**

Синтезирован новый универсальный модификатор (УМ) – блок-сополиэфироксимат с сочетанием различных химических структурных фрагментов. Установлено, что 5 %-ная по массе добавка УМ к промышленному ароматическому простому полиэфирсульфону марки Radel R приводит к улучшению его тепло-, термостойкости и физико-механических свойств.

Ключевые слова: полиэфирсульфон, полифениленоксимат (содержащий простые эфирные связи, кето-, оксиматные и сульфоновые мостиковые группы), термостабилизация.

SYNTHESIS OF A NEW BLOCK COPOLYMER CONTAINING KETOXYMATE GROUPS AND ITS MODIFICATION OF INDUSTRIAL POLYPHENYLENE ETHER SULFONE

Baykaziev A.E., Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

A new universal modifier (UM) – block copolyesteroximate with a combination of various chemical structural fragments has been synthesized. It was found that the 5 % by weight addition of UM to the industrial aromatic polyethersulfone of the Radel R brand leads to an improvement in its heat and heat resistance and physical and mechanical properties.

Keywords: polyethersulfone, polyphenylenoximate (containing simple ether bonds, keto -, oxymate and sulfone bridge groups), thermal stabilization.

Химия и технология высокомолекулярных соединений позволяют за счет направленного синтеза блок-сополимеров получать материалы с новым комплексом полезных свойств [1]. В связи с этим в настоящее время ведутся работы в области синтеза простых ароматических блок-сополиэфиров, обладающих новым сочетанием химических структурных фрагментов. Такой направленный дизайн основной цепи макромолекулы может придать полимерам требуемый, заранее прогнозируемый комплекс полезных свойств.

Меняя количество, длину, последовательность чередования и химическую природу блоков, можно получать полимерные материалы с заранее заданной структурой и свойствами, существенно отличающимися от свойств полимеров со структурой каждого блока. Возможность разного сочетания различных блоков в макромолекулах позволяет синтезировать множество разнообразных блок-сополимеров, в которых в широких пределах целенаправленно меняются эксплуатационные характеристики [2].

Ароматические простые полиэфирсы и композиты на их основе обладают высокими тепло- и термостойкостью, механическими, оптическими и диэлектрическими свойствами [3–7]. С учетом перечисленного

комплекса положительных свойств этот класс полимеров продолжает находиться в центре внимания синтетической полимерной химии и промышленной технологии композиционных полимерных материалов [1].

Ранее в научно-исследовательской лаборатории «Мономеры-нанокмозиты» при научно-образовательном центре «Полимеры и композиты» КБГУ была разработана методика получения полимеров, содержащих в основной полимерной цепи кетоксиматные группировки [8]. Было установлено, что эти полимеры являются хорошими модифицирующими добавками к получаемым в промышленных масштабах [9].

С этой целью был синтезирован блок-сополиэфирсульфонкетонксимат (БсПЭСнКО) со степенью поликонденсации блоков $n=5$, который содержал в своем составе фениленэфирсульфоновые и фениленэфиркетоксиматные блоки. БсПЭСнКО был получен реакцией нуклеофильного замещения в среде апротонного диполярного растворителя диметилсульфоксида (ДМСО) [6] вследствие взаимодействия блоков ($n=5$) с концевыми дифтор-группами и блоков ($n=5$) с концевыми калиевыми диоксиматными группами, которые были взяты в эквимольном соотношении.

Структура и состав полученного блок-сополиэфирсульфонкетонксимата была подтверждена элементным анализом (табл. 1) и ИК-спектроскопией (рисунок).

Таблица 1

Данные элементного анализа

Сокращенное название	Элементный анализ*				
Элементарное звено	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
БсПФЭСнКО $C_{293}H_{212}N_{12}S_{11}O_{55}$	<u>68,72</u>	<u>4,21</u>	<u>3,33</u>	<u>6,76</u>	<u>—</u>
	68,56	4,13	3,28	6,86	17,17

*В числителе – найдено, в знаменателе – вычислено

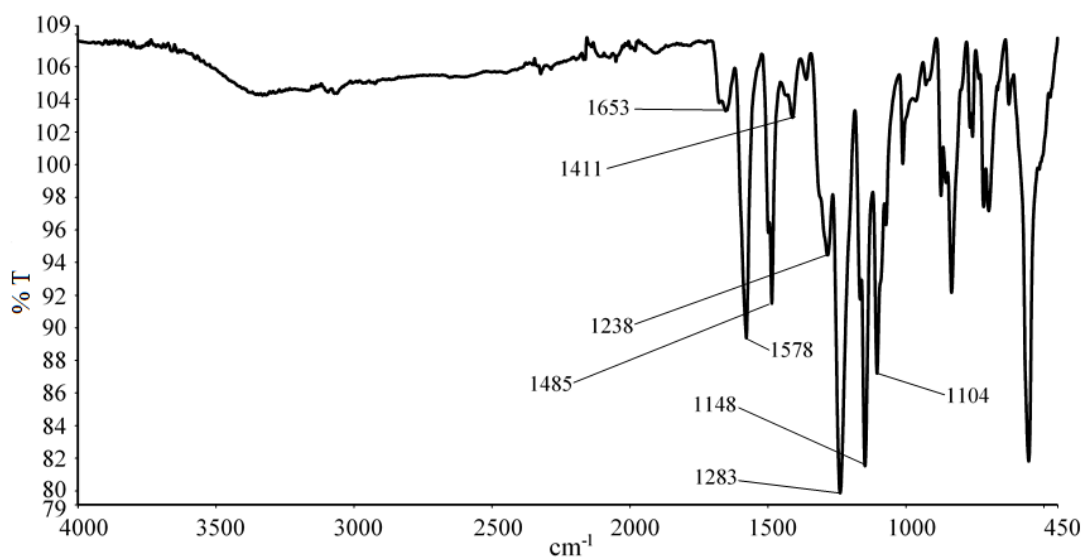


Рисунок. ИК-спектр блок-сополифениленэфирсульфонкетонксимата (БсПФЭСО)

На ИК-спектрах БсПФЭСнКО в областях 1578 , 1485 и 1283 см^{-1} присутствуют полосы поглощения скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей. Характерные полосы поглощения в области 1238 см^{-1} свидетельствуют о наличии простой эфирной связи (Ph-O-Ph). Кетоксиматная группировка ($>\text{C=N-O-}$) проявляется в области 1411 см^{-1} . Полосы поглощения в области 1104 и 1148 см^{-1} свидетельствуют о наличии SO_2 -группы. Также характерная полоса поглощения появляется в области 1653 см^{-1} , характерная для кето-группы в ароматических соединениях.

Оптимальные значения выхода ($\eta \sim 98\%$) и приведенная вязкость синтезированного БсПЭСнКО, представленная в табл. 2, говорит о полноте протекания реакции блок-сополиконденсации в выбранных условиях синтеза.

Таблица 2

Значения приведенной вязкости и результаты термического анализа синтезированного блок-сополимера

Образец	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	$T_{2\%}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{\text{ст}}$, °C
БсПФЭСнКО	0,37	284	396	475	182

С целью исследования возможности применения синтезированного блок-сополимера в качестве модифицирующей добавки к полиэфирсульфону марки Radel R для оптимизации его физико-механических и эксплуатационных характеристик была получена полимерная композиция Radel R + 5 % БсПФЭСнКО.

Таблица 3

Физико-механические свойства полиэфирсульфона Radel R и Radel R + 5 % БсПФЭСнКО

Параметр	Radel R	Radel R + 5 % БсПФЭСнКО
Модуль упругости при изгибе, МПа	2559	2564
Прочность при изгибе, МПа	74	79,3
Модуль упругости при растяжении 1 мм в минуту, МПа	1954	2107
Модуль упругости при растяжении 10 мм в минуту, МПа	2079	2208
Прочность при растяжении, МПа	71,3	78,6
Прочность при разрыве, МПа	59	62
Относительное удлинение, %	11,0	12,9

Для полиэфирсульфона марки Radel R и композиций 5 % БсПФЭСнКО были исследованы основные физико-механические свойства, такие, как термическая усадка, предел текучести при растяжении, модули упругости при растяжении и изгибе, прочность при растяжении, изгибе и разрыве, относительные деформация и удлинение. Было установлено, что при сохранении основных физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, при добавлении 5 % по массе модификатора увеличиваются прочностные, физико-механические показатели композитов, что свидетельствует о положительном влиянии модификаторов (табл. 3).

Таблица 4

Результаты ТГА полиэфирсульфона Radel R и Radel R + 5 % БсПФЭСнКО

Типы образцов	Температуры развития процесса деструкции					
	$T_{2\%}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{10\%}$, °C	$T_{30\%}$, °C	$T_{50\%}$, °C	$T_{70\%}$, °C
Radel R	475	495	525	575	635	680
Radel R + 5 % БсПФЭСнКО	430	495	520	575	650	705

Результаты, полученные в ходе проведенных нами исследований, свидетельствуют о том, что композиции на основе полифениленэфирсульфона (Radel R), содержащие в качестве модифицирующей добавки блок-сополимер с кетоксиматными группами, имеет ряд положительных характеристик – увеличение физико-механических параметров с сохранением и улучшением термических показателей. БсПФЭСнКО в малых количествах может использоваться как универсальную модифицирующую добавку к ароматическим простым полиэфирам родственной химической структуры для улучшения комплекса их вышеуказанных свойств.

Библиография

1. Жанситов А.А., Мусов И.В., Слонов А.Л., Байказиев А.Э., Шахмурзова К.Т., Хаширова С.Ю. Исследование термических свойств суперконструкционных термопластов для применения в аддитивных технологиях // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: материалы III Всероссийской научно-технической конференции. 2018. С. 123–135.

2. Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Baikaziev A.E., Khashirov A.A., Danilova-Volkovskaya G.M. Modification of industrial polyphenylene ether sulfone by new block copolymers containing oxime groups // Key engineering materials. 2020. KEM 869. P. 556–561.
3. Шахмурзова К.Т., Жанситов А.А., Курданова Ж.И., Байказиев А.Э., Гучинов В.А., Хаширова С.Ю. Исследование влияния молекулярной массы на физико-химические свойства полифениленсульфонов // Известия КБГУ. 2016. Т. 6, № 3. С. 64–66.
4. Kurdanova Z., Zhansitov A., Khashirova S., Shakhmurzova K., Slonov A., Baykaziev A., Khashirova S.Yu. Synthesis and properties of copolyphenylene sulphones with cardo fragments // Polymers. 2021. V. 13, N 21.
5. Shakhmurzova K., Kurdanova Z., Zhansitov A., Balagova M., Khashirova S. Synthesis of aromatic polyether ketones by electrophilic substitution // Key Engineering Materials. 2020. V. 869. KEM. P. 456–465.
6. Kurdanova Z.I., Zhansitov A.A., Slonov A.L., Shakhmurzova K.T., Baykaziev A.E., Khashirova S.Y. Synthesis and research of properties of polyether ether ketone // Key Engineering Materials. 2019. V. 816. KEM. P. 55–60.
7. Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Baikaziev A.E., Teunova K.Kh., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu. Methods for the synthesis of polyethereketone // Materials Science Forum. 2018. Т. 935. P. 27–30.
8. Патент № 2223977 (РФ). Полиформали и полиэфирформали и способ их получения / Ю.И. Мусаев, Э.Б. Мусаева, А.К. Микитаев, О.С. Хамукова. Бюл. Изобр. 2004. № 5.
9. Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Balaeva M.O., Mashukov N.I., Malamatov A.Kh., Malkanduev Yu.A. Modification of polybutyleneterephthalate and polycarbonate blockcopolymers containing pyrrole rings // Fibre Chemistry. 2018. V. 49, N 6. P. 428–430.

ПОЛИЭФИРИМИДНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ АППРЕТИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

*Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., Кушхов Х.Б., Тхамоков А.М.

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

*d.beeva@mail.ru

В настоящей работе исследованы процессы активации поверхности углеродного волокна и их влияние на свойства полиэфиримидных композиций. Выявлено, что предварительной температурной обработкой углеродных волокон и последующей обработкой аппретом – смесью 4,4'-диоксидифенилпропана и 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола можно получать полиэфирэфиримидные композиционные углероднаполненные полимерные композиты с улучшенными физико-механическими свойствами.

Ключевые слова: углеродное волокно, активация поверхности, 4,4'-диоксидифенилпропан, хлороформ, 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол, полиэфиримид, аппретирование, физико-механические свойства.

POLYESTERIMIDE POLYMER COMPOSITES FILLED WITH FINISHED CARBON FIBERS

Beev A.A., Khashirova S.Yu., Slonov A.L., Musov I.V., Beeva D.A., Kushkhov Kh.B., Tkhamokov A.M.

Kabardino-Balkarian State University

In the presented work the processes of activation of the carbon fiber surface and their influence on the properties of polyetherimide compositions are studied. It was revealed that preliminary thermal treatment of carbon fibers and subsequent treatment with a finishing agent – a mixture of 4,4'-dioxydiphenylpropane and 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, can be used to obtain polyether-etherimide composite carbon-filled polymer composites with improved physical and mechanical properties.

Keywords: carbon fiber, surface activation, 4,4'-dioxydiphenylpropane, chloroform, 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl)phenol, polyetherimide, appretition, physical and mechanical properties.

Введение

Развитие современных передовых технологий, например, аддитивных, немислимо без применения композиционных материалов с высокими теплофизическими и физико-механическими характеристиками. В ряде случаев невысокие прочностные показатели многих полимерных композиционных материалов (ПКМ) определяются низкими уровнями межграницных взаимодействий на границах раздела органический полимер–неорганический наполнитель. Повысить граничные взаимодействия между органической полимерной матрицей и неорганической составляющей, в частности углеродным волокном, можно с помощью различных видов активации и обработки аппретами наполнителей.

Благодаря превосходным теплофизическим и механическим характеристикам углеродные волокна (УВ) находят широкое применение [1, 2] во многих отраслях современной техники. Автомобильная, авиационная промышленности, атомная и космическая техники, аддитивная и многие другие технологии используют конструкционные инженерные пластики, наполнителями в которых являются неорганические волокна. Полученные таким образом ПКМ обладают многими полезными свойствами, такими, как высокие значения термической стойкости, теплопроводности, электропроводности, механической прочности, радиационной и химической стойкости и многих других.

К сожалению, некоторые нашедшие широкое применение в 3D-печати материалы, например ABS, PLA и другие, не обладают высокими механическими, в частности прочностными свойствами, что ограничивает их использование в аддитивных технологиях [3].

Аппретированное волокно сушат в сушильном шкафу под вакуумом при 80–90 °С в течение 2 часов. 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол и 4,4'-диоксидифенилпропан использовали марки «ХЧ».

Поверхности волокон исследовали методами оптической и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Композиционные полиэфиримидные материалы получают путем предварительного смешения полимерной матрицы и активированного и аппретированного углеродного волокна с использованием высокоскоростного гомогенизатора Multi function disintegrator VLM-40B. Затем полимерная смесь подвергается экструзии с использованием лабораторного двухшнекового экструдера с тремя зонами нагрева при температурных режимах переработки 200 °С, 315 °С, 355 °С.

Механические испытания композитов на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80, на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000 (Тайвань). Определение предела прочности при изгибе проведено на образцах с размерами 80×10×4 мм по ГОСТ 4648-2014.

Обсуждение результатов

Предварительную температурную активацию поверхности углеродных волокон проводили термической обработкой. В работе [12] получены высокопрочные композиты с использованием в качестве наполнителя обработанных термическим отжигом углеродных волокон. Перед термической обработкой с поверхности УВ удаляли защитное покрытие. Согласно результатам термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии, защитное покрытие УВ является веществом неотвержденной эпоксидной природы, температура начала разложения которого составляет 175–225 °С.

На рис. 1–4 показаны снимки сканирующей электронной микроскопии и элементные составы поверхности исходного, термически не обработанного УВ и подвергнутых отжигу при разных температурах дискретных углеродных волокон.

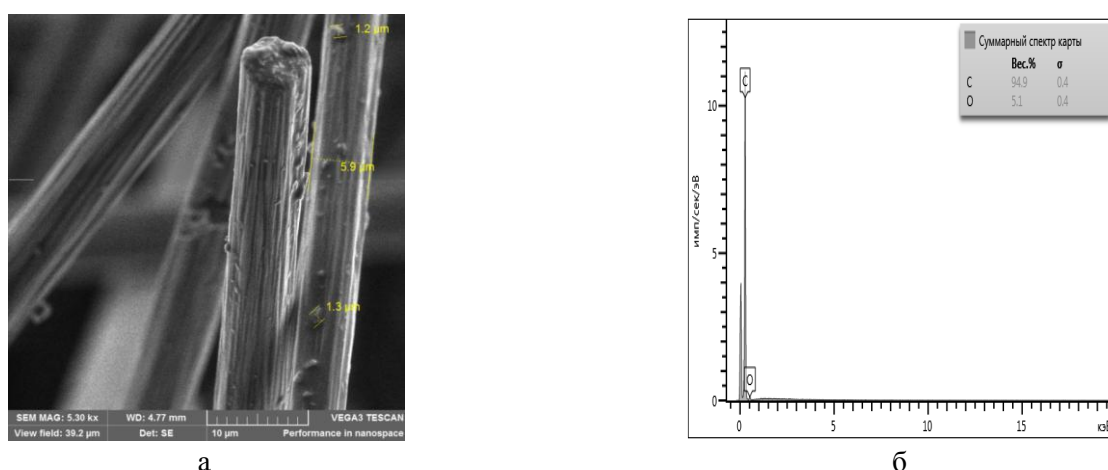


Рис. 1. Снимок СЭМ (а) и элементный состав (б) нетермообработанного УВ 5300×

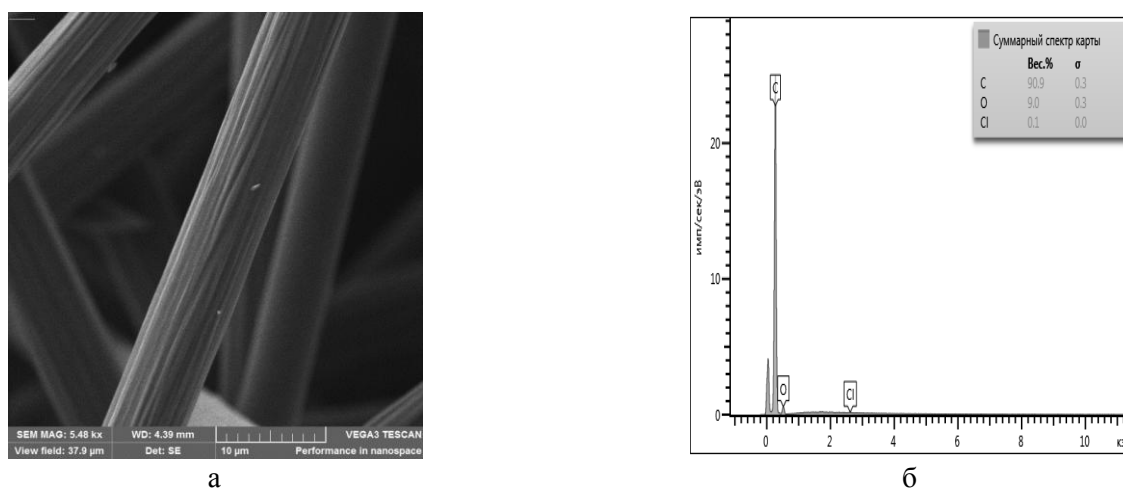


Рис. 2. Электронномикроскопический снимок (а) и элементный состав (б) термообработанного при 450 °С 4 часа УВ 5480×

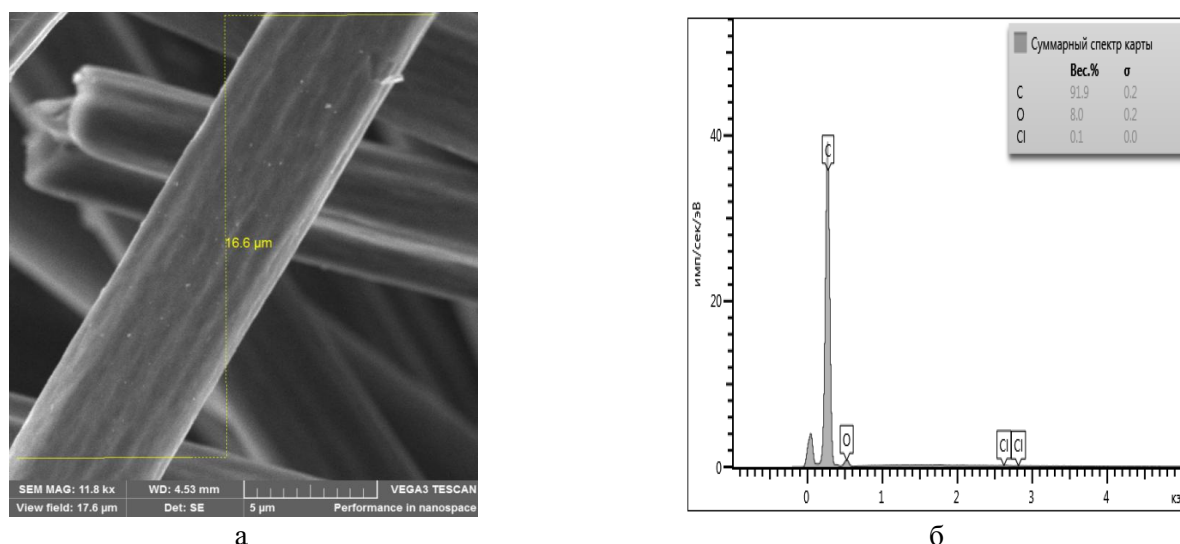


Рис. 3. Электронномикроскопический снимок (а) и элементный состав (б) термообработанного при 650 °С 5 часов УВ 11800×

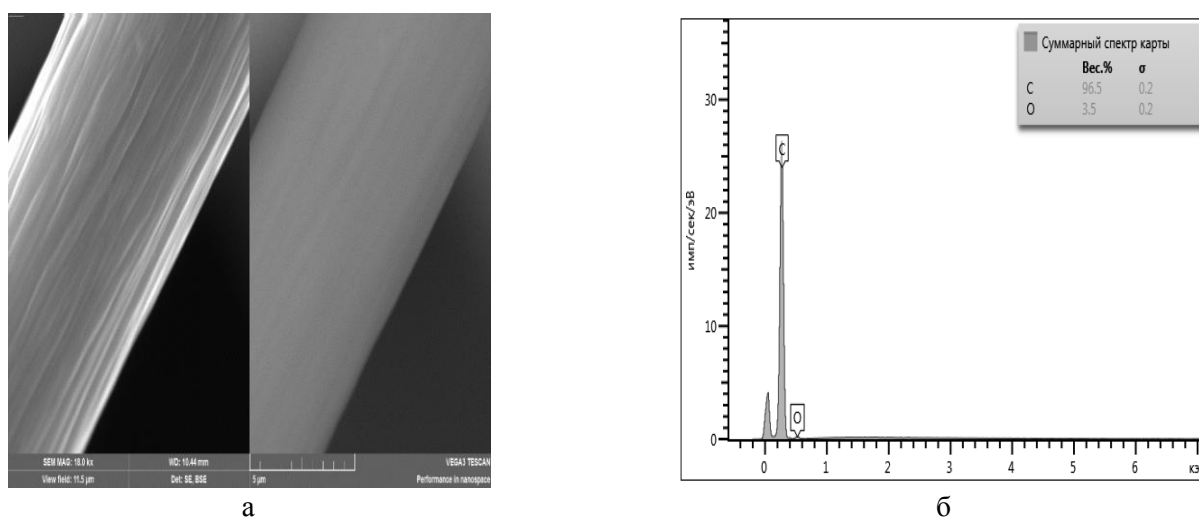


Рис. 4. Электронномикроскопический снимок (а) и элементный состав (б) термообработанного при 750 °С 1 час УВ 17900×

На рис. 1 можно увидеть, что поверхность исходного, термически необработанного углеродного волокна покрыта неравномерным слоем эпоксидного олигомера с натеками. Его низкая термическая стойкость (≈ 200 °С) не дает возможности формировать из полимера и УВ композиционные материалы, пригодные к применению при воздействии высоких температур и других экстремальных факторов. Следовательно, удаление слоя защитного эпоксидного соединения с поверхности УВ – одно из необходимых условий для получения полимерных углероднаполненных композиционных материалов, где составные компоненты должны быть связаны как можно более прочными межмолекулярными связями.

Сравнение рис. 1–4 показывает, что при удалении эпоксидного покрытия термическим отжигом на поверхности УВ формируются канавки травления. Это можно объяснить удалением эпоксидного олигомера из неорганического волокна и слабосвязанного, аморфного углерода, локализованного на границах фибриллярных лент.

Интересен характер изменения количества кислорода на поверхности углеволокна при температурной обработке. Исходное волокно содержит 94,9 вес. % углерода и 5,1 вес. % кислорода (рис. 1). При термической обработке при 450 °С в течение 4 часов (рис. 2) массовая доля углерода понижается до 90,9 вес. % с одновременным повышением массовой доли кислорода до 9 вес. %. С повышением температуры термической обработки УВ до 650 °С (рис. 3) и 750 °С (рис. 4) происходит понижение содержания кислорода и увеличение содержания углерода на поверхности УВ.

Из полученных экспериментальных результатов можно сделать заключение о том, что целесообразно проводить термическую активацию поверхности углеродного волокна при температуре не выше 450 °С.

Основными позитивными результатами температурной активации поверхности углеродных волокон являются:

- рост количества кислородсодержащих полярных функциональных групп, обеспечивающих функциональное строение поверхности углеродных наполнителей, и их способность к межмолекулярным взаимодействиям с противоположно заряженными группами макромолекул полимерной матрицы или аппрета;
- увеличение удельной поверхности углеродных волокон;
- повышение активности углеродных волокон из-за увеличения количества так называемых углеродных «торцевых» атомов.

Рис. 5 показывает изменение содержания углерода и кислорода на поверхности УВ при отжиге при температуре 450 °С.

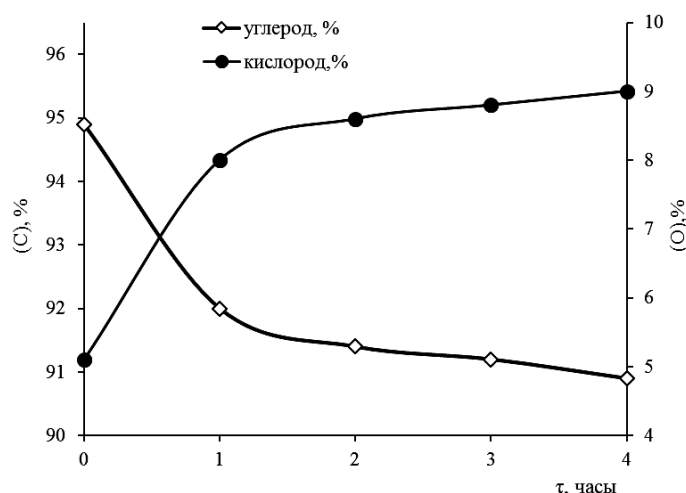


Рис. 5. Динамика содержания углерода (1) и кислорода (2) на поверхности УВ со временем при отжиге при температуре 450 °С

При температурной обработке поверхность углеродного волокна активируется – образуются активные полярные функциональные группы (рис. 6), которые обеспечивают повышение уровня межмолекулярных взаимодействий между полимерной матрицей – в данном случае между полиэфиримидом и неорганическим наполнителем.

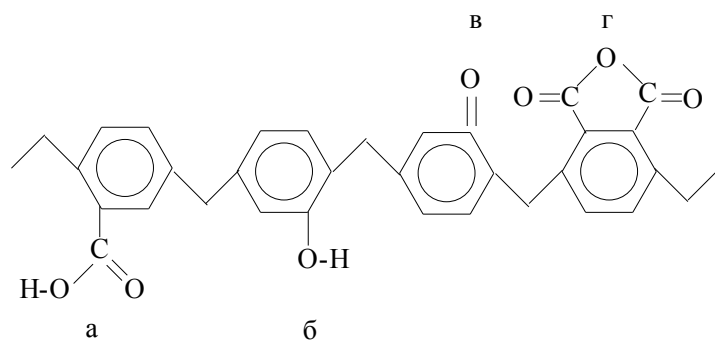


Рис. 6. Кислородосодержащие полярные группы на поверхности углеродного волокна: а) карбоксильная; б) гидроксильная (фенольная); в) хинойдная; г) ангидридная

Такие полярные кислородосодержащие группы на поверхности углеродных волокон, связанные прочными ковалентными связями, обеспечивают образование межмолекулярных водородных связей между активированным наполнителем и полимерной матрицей, что, в свою очередь, способствует получению композиционных материалов с более высокими эксплуатационными характеристиками.

Из активированных УВ и полиэфиримида ULTEM-1010 получены углеволокнистые композиты, содержащие 20 масс. % УВ (табл. 1).

Таблица 1

Физико-механические свойства полиэфиримидных композитов
с активированным, неаппретированным УВ 3 мм

Состав	ПТР, г/10 мин	$E_{изг}$, ГПа	$\sigma_{изг}$, МПа	$E_{раст}$, ГПа	$\sigma_{разр}$, МПа	ϵ , %
ULTEM-1010	13,2	3,63	112,4	2,85	88	22,7
ULTEM-1010 + 20 % УВ неаппретированный	3,4	8,48	207,1	6,45	142	4,4

В таблице $\sigma_{изг}$ и $E_{изг}$ – разрушающее напряжение и модуль упругости при изгибе; $\sigma_{раст}$ и $E_{раст}$ – разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении; ϵ – относительное удлинение при растяжении; ПТР – показатель текучести расплава.

С целью создания полиэфиримидных углеволокнистых композитов с более высокими значениями приведенных механических показателей были проведены исследования по процессам аппретирования активированных термической обработкой волокон. В качестве аппрета в данной работе использована смесь приведенных выше ДОДФП и ДМАМФ.

Проведенной серией экспериментов выяснено влияние природы растворителя, концентрации аппретирующего вещества, температурно-временных режимов проведения процесса аппретирования на механические показатели композитов. Оптимальным растворителем для осуществления аппретирования признан ацетон. На следующем рисунке (рис. 7) приведен снимок СЭМ активированного, аппретированного углеродного волокна.

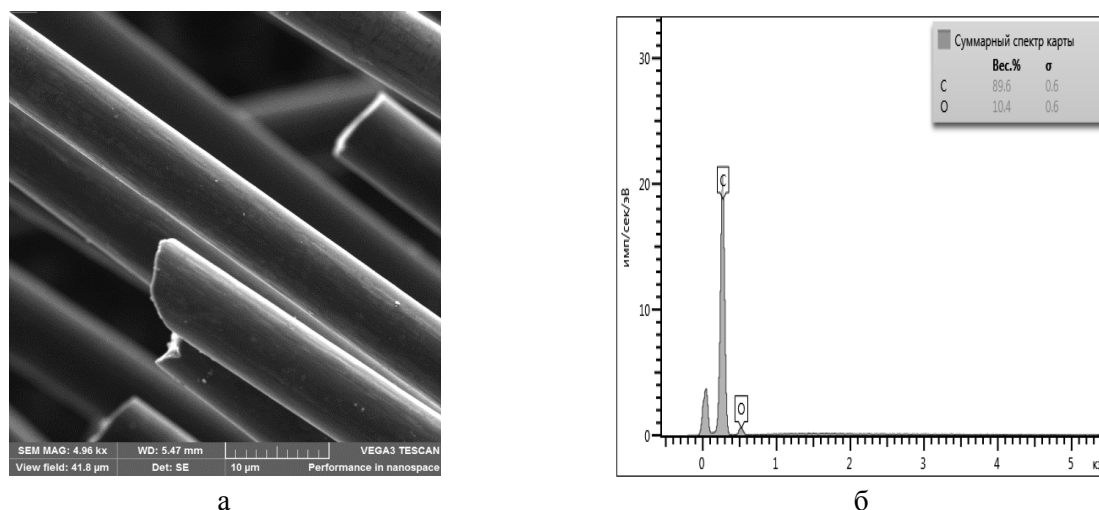


Рис. 7. Электронномикроскопический снимок (а) и элементный состав (б) активированного УВ 3 мм, аппретированного смесью ДОДФП и ДМАМФ 4960×

Обработка УВ смесью ДОДФП и ДМАМФ позволяет уменьшить количество микронеоднородностей на поверхности УВ при одновременном незначительном повышении массовой доли кислорода и понижении массовой доли углерода на ее поверхности.

Из рис. 7 можно заметить, что рельеф канавок травления по сравнению с рис. 2–4, стал более гладким. В табл. 2 приводятся некоторые физико-механические свойства полиэфиримидных углеволокнистых композиций, содержащих 20 % активированного и аппретированного углеродного волокна в различных концентрациях.

Из сравнения результатов определения механических свойств, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что при примерной одинаковости относительного удлинения при растяжении по другим характеристикам аппретированные образцы имеют более высокие физико-механические показатели. Использование аппретированного смесью ДОДФП и ДМАМФ углеволокна увеличивает свойства полиэфиримидных композитов: показатель текучести расплава на 126,5 %; разрушающее напряжение и модуль упругости при изгибе на 31 % и 46,2 % соответственно; разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении на 22 % и 18,5 % соответственно.

Таблица 2

Физико-механические свойства полиэфиримидных композитов
с активированным и аппретированным УВ 3 мм

Состав, масс. %		ПТР, г/10 мин	Е _{изг} , ГПа	σ _{изг} , МПа	Е _{раст} , ГПа	σ _{разр} , МПа	ε, %
УВ – 97,5							
ДОДФП	ДМАМФ						
2,46	0,04	7,1	10,1	252,1	7,05	159,3	4,2
2,38	0,12	7,4	10,6	255,3	7,16	162,3	4,3
2,29	0,21	7,5	11,8	264,4	7,38	165,2	4,5
2,21	0,29	7,7	12,4	271,4	7,64	173,4	4,6
2,12	0,38	7,9	11,7	268,5	7,62	171,5	4,6
2,08	0,42	8,2	11,3	265,5	7,51	166,5	4,4

На основании полученных в работе результатов по процессам температурной активации поверхности и аппретированию УВ, исследованию физико-механических свойств полиэфиримидных угленаполненных композитов и с учетом химического строения активированных поверхностей УВ и аппретов можно предположить, что наиболее вероятными механизмами граничных взаимодействий являются следующие (рис. 8):

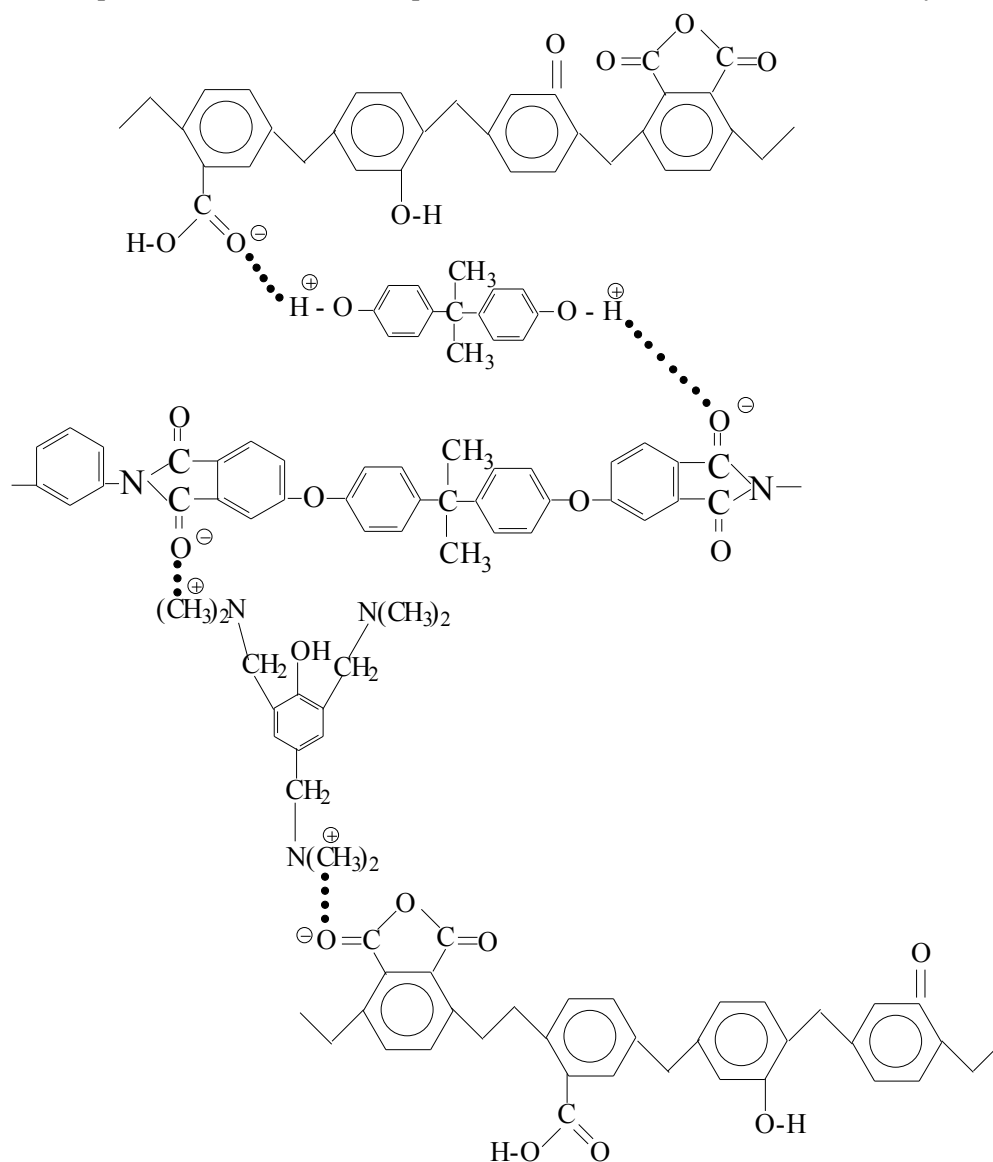


Рис. 8. Вероятные межмолекулярные взаимодействия между составными частями
в угленаполненных полиэфиримидных композитах

Образование приведенных межмолекулярных водородных связей между полярными функциональными группами полиэфиримида, молекулами аппретата и активированными углеродными волокнами по такому вероятному механизму, безусловно, будет способствовать формированию композиционных материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

Кроме этого, не исключается вероятность образования полноценной химической связи между содержащими третичный амин диметиламинометильными группами ДМАМФ и ангидридными группами на поверхности активированного УВ по схеме (рис. 9):

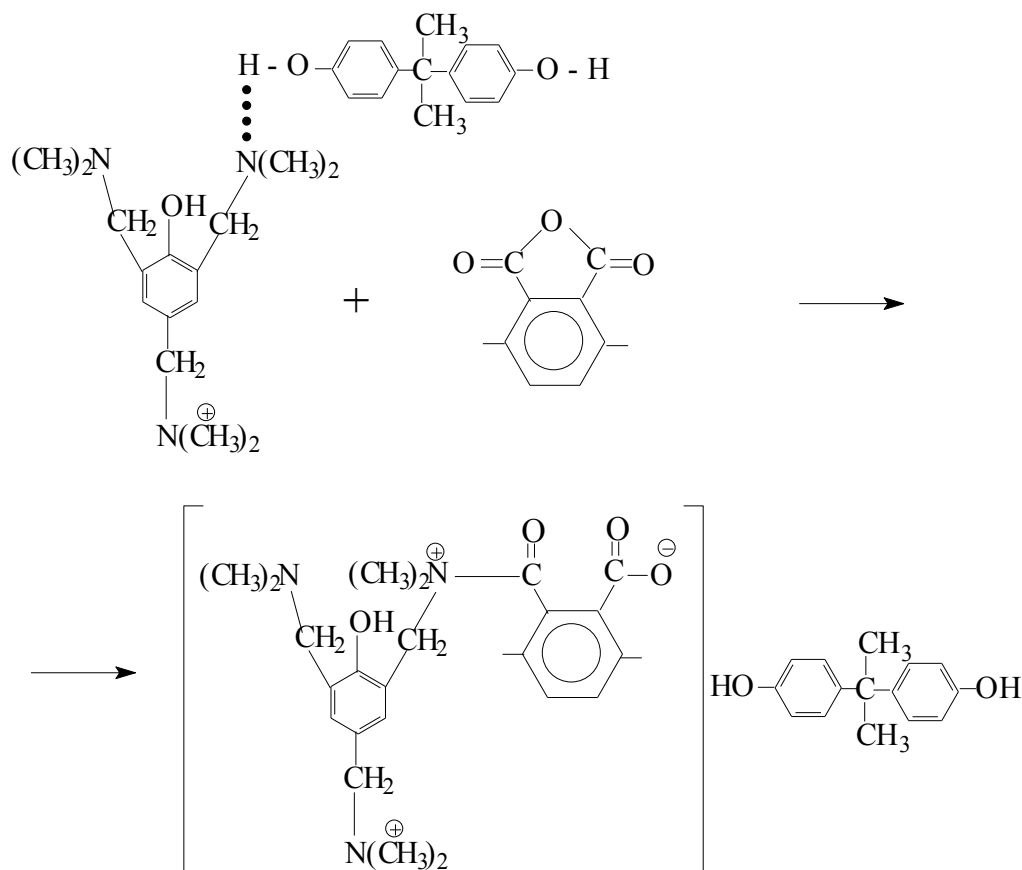


Рис. 9. Возможные межмолекулярные взаимодействия между ДМАМФ, ДОДФП и ангидридными группами на поверхности активированного УВ

Выводы

Все приведенные в работе сведения позволяют сделать вывод, что при комплексной, грамотной обработке углеродного волокна (термической, или другой активации и аппретировании) вкупе с удачным подбором химической природы аппретата можно формировать полимерные композиционные материалы с высоким комплексом эксплуатационных показателей.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по соглашению № 14.577.21.0240 от 26 сентября 2017 года. Идентификатор проекта: RFMEFI57717X0240.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Полимеры и композиты» Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Библиография

1. Симамура С. Углеродные волокна. М.: Мир, 1987. 278 с.
2. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: ФГУП ПИК ВИНТИ, 2005. 500 с.
3. <http://www.rec3d.ru/products/filament>.
4. Chua C.K., Leong K.F., Lim C.S. Rapid Prototyping: principles and applications // 3rd Edition, World Scientific. New York, 2010. 540 p.

5. Постников П.С., Петунин П.В., Гусельникова О.А., Прохоренко Б.М. Синтез структурированных композитов для аддитивных технологий // Высокие технологии в современной науке и технике: сборник научных трудов IV Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск. Томск: ТПУ, 2015. С. 262–266.
6. Бейдер Э.Я., Петрова Г.Н., Дыкун М.И. Аппретирование углеродных волокон-наполнителей термопластичных карбопластиков // Труды ВИАМ. 2014. № 10(03). С. 3–12.
7. Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. Разработка и исследование аппретирующих составов для термопластичных углепластиков // Труды ВИАМ. 2016. № 12(48). С. 65–73.
8. Dwain M. White. Polyetherimide composites. Pat. US4049613A. Filling date 1976-09-07.
9. Беев А.А., Хаширова С.Ю., Гучинов В.А., Беева Д.А., Макоева М.В., Шокумова М.У. Исследование процессов аппретирования углеродных волокон различных марок олигомерами и полимерами различного химического строения // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: сб. статей XIV Международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт Центр, 2019. С. 76–81.
10. Беев А.А., Беева Д.А., Мусов И.В., Ржевская Е.В., Хаширова С.Ю. Угленаполненные полимерные композиты на основе высокотемпературного термопластичного связующего // Химические волокна. 2018. № 6. С. 66–68.
11. Патент РФ № 2712612, опубл. 29.01.2020. Бюлл. № 4. Способ получения аппретированных углеродных волокон и композиционные материалы на их основе / Хаширова С.Ю., Беев А.А., Беева Д.А.
12. Чуков Д.И. Формирование структуры и свойств композиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, армированных углеродными волокнами: дисс. ... канд. технич. наук. М.: ФГАОУ ВПУ НИТУ «МИСИС», 2014.

СЛОЖНЫЕ ПОЛИЭФИРЫ НА ОСНОВЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ И РАЗЛИЧНЫХ ДИОЛОВ

*Борукаев Т.А.¹, Саламов А.Х.², Маламатов А.Х.¹, Машуков Н.И.¹

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

²Ингушский государственный университет

*boruk-chemical@mail.ru

Рассмотрены способы получения сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты и различных диолов для полиуретанов. Проанализировано влияние деструктивных реакций и катализаторов на реакции и образование сложных полиэфиров. Показано, что процесс получения полиэфиров с заданными характеристиками контролируют таким показателем, как кислотное число. Особое внимание уделено способам получения сложных полиэфиров и проблемам, связанным с ними.

Ключевые слова: сложные полиэфиры, синтез, свойства, кислотное число, молекулярная масса.

POLYESTERS BASED ON ADIPIC ACID AND VARIOUS DIOLS

Borukaev T.A.¹, Salamov A.Kh.², Malamatov A.Kh.¹, Mashukhov N.I.¹

¹ Kabardino-Balkarian State University

²Ingush State University

Methods for obtaining polyesters based on adipic acid and various diols for polyurethanes are considered. The influence of destructive reactions and catalysts on the reactions and formation of polyesters is analyzed. It has been shown that the process of obtaining polyesters with desired characteristics is controlled by such an indicator as acid number. Particular attention is paid to the methods of obtaining polyesters, and the problems associated with them.

Keywords: polyesters, synthesis, properties, acid number, molecular weight.

Введение

Разработка регулируемого синтеза и необходимость установления молекулярных характеристик сложных полиэфиров играет важную роль в дальнейших превращениях при получении полиуретанов (ПУ) [1].

В литературе описано множество методов получения полиэфиров (ПЭ), однако в этой области существует ряд проблем, решение которых является актуальным [2, 3]. Длительность процесса, которая даже при использовании катализаторов измеряется многими часами и даже сутками, повышает энергоемкость производства.

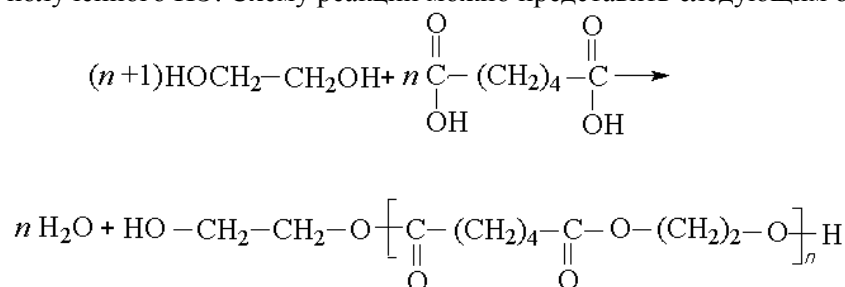
Многочисленные попытки преодоления этого недостатка за счет совершенствования каталитических систем в ряде случаев превращают очистку полиэфира от катализатора в отдельную технологическую стадию, что ведет к усложнению технологической схемы производства и удорожанию продукции.

Реакция уретанообразования довольно подробно изучается с середины прошлого века [4–6], однако исследования, связанные с определением влияния различных катализаторов [7–10], строения исходных реагентов [11, 12], условий проведения реакций на кинетику процесса и свойства ПУ [13–15], актуальны и по сей день. Не так давно были разработаны сложные ПЭ повышенной функциональности, полученные из жирных дикарбоновых кислот.

Как описывается в работах [16–19], данные сложные ПЭ получают в результате конденсации полигидроксильного инициатора с определенными гидроксиметилированными жирными кислотами. Данные ПЭ находят применение в качестве гибкого пеноматериала и в других сферах промышленности. Однако для получения данных ПЭ требуется несколько технологических стадий.

В дополнение к этому данные ПЭ в основном имеют первичные гидроксильные группы, которые достаточно реакционноспособны, что сужает сферы применения ПУ. Также для получения пенопродукта с требуемыми характеристиками необходимо в малых концентрациях вводить оловосодержащий катализатор. Во многих коммерческих средах для пенообразования трудно добиться такого точного контролируемого выдерживания уровней содержания катализатора [20].

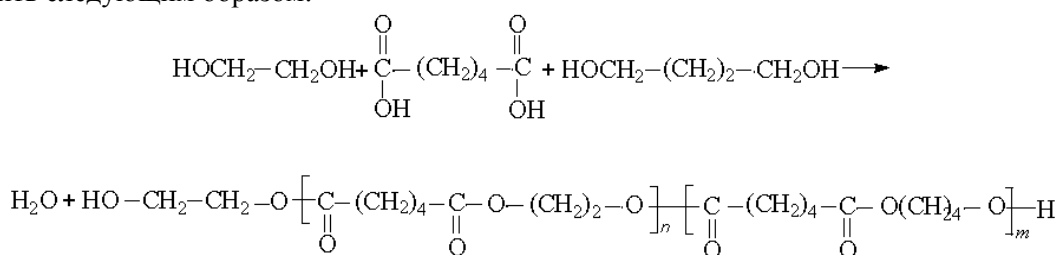
Одними из промышленно получаемых сложных ПЭ являются полиэтиленгликольадипинат и полиэтиленбутиленгликольадипинат. Полиэтиленгликольадипинат синтезируется методом термической или каталитической поликонденсации этиленгликоля и адипиновой кислоты. Процесс ведется в избытке этиленгликоля с целью получения концевых гидроксильных групп с последующей вакуумной отгонкой избытка этиленгликоля от полученного ПЭ. Схему реакции можно представить следующим образом:



Полиэтиленгликольадипинат выпускается под торговой маркой П-6.

Полиэтиленбутиленгликольадипинат получают термической или каталитической поликонденсацией этиленгликоля, 1,4-бутандиола и адипиновой кислоты. При этом 1,4-бутандиол вводится в макромолекулу для нарушения регулярного строения цепи, что позволяет уменьшить степень кристаллизации ПЭ и улучшить морозостойкость изделий из ПУ на основе такого материала.

Следует отметить, что изменяя соотношение диолов – этиленгликоля и 1,4-бутандиола – можно получить различные по свойствам ПЭ. Схему реакции получения полиэтиленбутиленгликольадипината можно представить следующим образом:



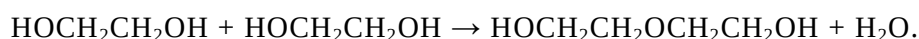
Полиэтиленбутиленгликольадипинат выпускается под торговой маркой П-6БА. В работах [21, 22] подробно описаны свойства полибутиленгликольадипината и определены термодинамические параметры реакции.

Известен способ получения сложных полиэфиров путем взаимодействия триметилпропана, адипиновой кислоты и диэтиленгликоля. Мольное соотношение применяемых компонентов соответственно равно 1:16:16. На основании этого сложного полиэфира получают эластичные пенополиуретаны. Этот способ является промышленным, разработанным немецкой фирмой Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft.

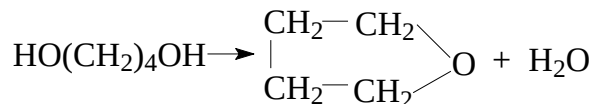
В 1959 году наша страна закупила данный технологический процесс получения сложного полиэфира Десмофена Д-2200 (отечественный продукт – полиэфир П-2200). Производство полиэфира П-2200 было организовано на нескольких предприятиях нашей страны. Метод производства – поликонденсация адипиновой кислоты, диэтиленгликоля и триметилпропана в присутствии каталитических веществ (тетрабутоксититана, молибдата аммония, железного порошка). Полиэфир П-2200 применяется для получения эластичных пенополиуретанов [23].

Изменение мономеров в ходе реакции

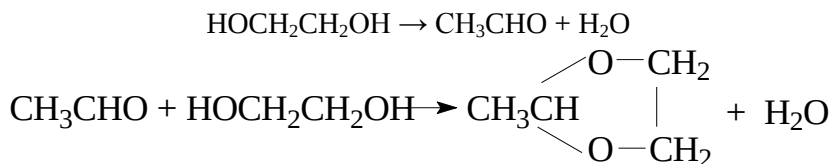
В процессе получения сложных полиэфиров возможно химическое изменение функциональных групп исходных мономеров – адипиновой кислоты, диолов. Это делает их неспособными в дальнейшем участвовать в процессах роста цепи макромолекул. Наиболее важными реакциями этого типа являются дегидратация, приводящая к потере гидроксильных групп у диолов, декарбоксилирование дикарбоновых кислот, реакции циклизации. Кроме того, диолы в процессе поликонденсации могут превращаться с отщеплением воды в простые эфиры. Так, продуктом реакции этиленгликоля будет диэтиленгликоль:



В свою очередь, 1,4-бутандиол может образовывать летучий циклический эфир – тетрагидрофуран:



Некоторые гликоли способны изомеризоваться в условиях поликонденсации. Этиленгликоль в присутствии кислых катализаторов при высокой температуре, кроме превращения в простые эфиры, может изомеризоваться в ацетальдегид, который далее может образовывать ацеталь [24]:



В работе [25] авторы проводили получение полиэфиров на основе адипиновой кислоты при температуре не выше 220 °С. Это связано с тем, что при более высокой температуре полиэфиры разлагаются с образованием циклопентанона.

Декарбоксилирование кислот в процессе поликонденсации в значительной мере определяется их строением. Реакция дикарбоновых кислот приводит к отщеплению углекислоты и образованию монокарбоновой кислоты:



Иногда могут образовываться также соответствующие циклические кетоны или кетокислоты. Отмечается, что устойчивость кислот резко уменьшается при нагревании их с гликолями, т.е. в процессе поликонденсации кислоты разлагаются при более низких температурах. Так, адипиновая кислота ниже 240 °С практически не разлагается, а при нагревании с этиленгликолем выделение углекислоты наблюдается уже при 150 °С [26].

Термическая устойчивость дикарбоновых кислот в процессе поликонденсации зависит и от природы второго исходного компонента. Так, при поликонденсации с диэтиленгликолем разложение кислот происходит в меньшей степени, чем в случае поликонденсации их с этиленгликолем. Очевидно, уменьшение устойчивости дикарбоновых кислот в присутствии гликолей связано с образованием кислых эфиров, которые являются менее устойчивыми, чем исходные дикарбоновые кислоты, и разлагаются при более низких температурах.

Температура декарбоксилирования зависит также от присутствия в реакции других веществ, которые часто ускоряют процесс, и приводят к тому, что уже при более низких температурах оно имеет большое значение. Ниже приведены данные о разложении адипиновой кислоты (относительная скорость разложения) в присутствии различных солей: без добавки 1; адипинат аммония 0,99; адипинат калия 3,7; адипинат бария 5,45; сульфат меди 2,98.

Во избежание развития побочных превращений в работе [27] проведена этерификация дикарбоновых кислот одно- и двухатомными спиртами в отсутствие катализаторов под действием микроволнового излучения (МВИ). При этом этерификация приводит к получению сложных эфиров с более высоким выходом за меньшее время по сравнению с термическими реакциями. Более быстрое протекание реакций этерификации карбоновых кислот не связано с их превращением в ангидриды, а обусловливается нетермическим эффектом МВИ, который не стимулирует развитие побочных превращений.

На рис. 1–2 приведены кинетические кривые взаимодействия дикарбоновых кислот и диолов.

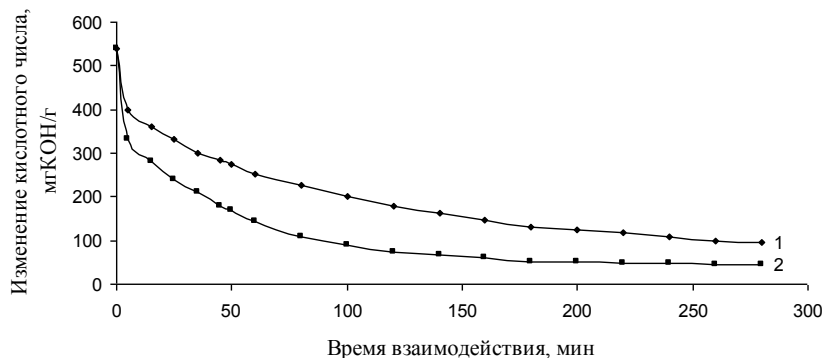


Рис. 1. Изменение кислотного числа в реакции взаимодействия адипиновой кислоты с этиленгликолем от времени проведения процесса: 1 – термический нагрев; 2 – облучение МВИ. Соотношение кислота:диол (моль) 1:1. Температура 150 °С

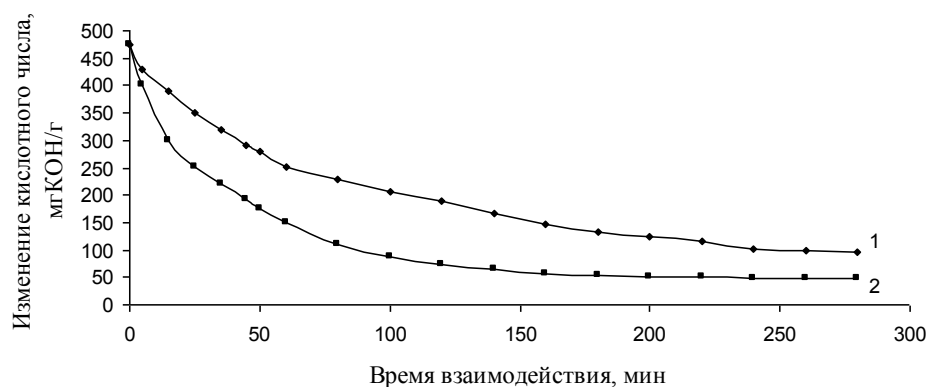


Рис. 2. Изменение кислотного числа в реакции взаимодействия адипиновой кислоты и 1,4-бутандиола в зависимости от продолжительности процесса: 1 – термический нагрев; 2 – облучение МВИ. Соотношение кислота:диол (моль) – 1:1. Температура 150 °С

На рис. 3 приведен ИК-спектр полиэтилengликольадипината. В спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для сложного полиэфира: полоса в области 1731 см^{-1} , которая соответствует валентным колебаниям карбонильной группы в сложноэфирном фрагменте; в области $1300\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ проявляется одна или несколько интенсивных полос, вызванных колебаниями фрагмента эфирной связи C--O--C .

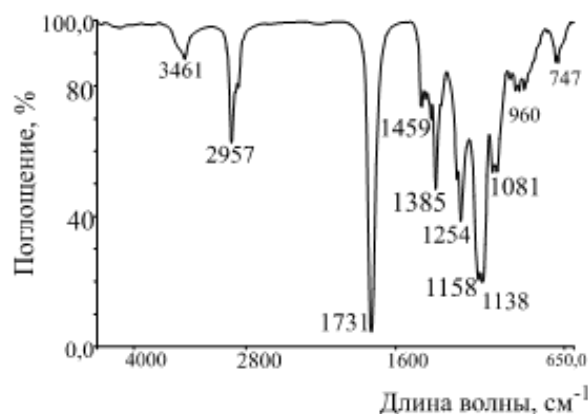


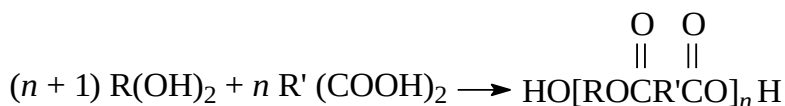
Рис. 3. ИК-спектр полиэтилengликольадипината

В области 2957 см^{-1} проявляется полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям метиленовых групп. Интенсивная полоса поглощения гидроксильных групп ассоциированных молекул спирта при 3303 см^{-1} , которая присутствует в спектре этиленгликоля, отсутствует в спектре полиэтилengликольадипината (рис. 3). В спектре полиэфира присутствует слабоинтенсивная полоса поглощения концевых гидроксильных групп в области 3461 см^{-1} . При 1385 см^{-1} проявляются плоские деформационные колебания -OH групп. Полоса поглощения 1459 см^{-1} отвечает ножничным колебаниям метиленовых групп. Область 747 см^{-1} отвечает за маятниковые колебания метиленовых групп.

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что дикарбоновые кислоты в условиях применения МВИ могут быть успешно этерифицированы диолами с получением сложных полиэфиров. Реакции дикарбоновых кислот с диолами под действием микроволнового излучения подробно описаны в работах [28–36].

Чтобы реакция образования полиэфиров протекала с достаточной скоростью, и при этом получались полимеры с заданными молекулярно-массовыми характеристиками, необходимо удалять из реакционной среды воду. Обычно это достигается применением высокой температуры и вакуума, продувки инертным газом и азеотропной отгонки.

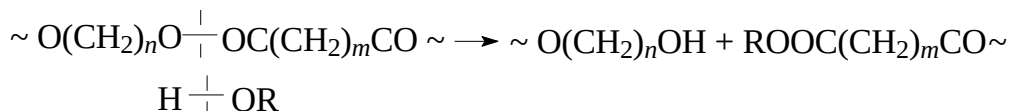
Одним из наиболее удобных способов синтеза полиэфиров является взаимодействие компонентов в отсутствие растворителей. Кислоту и спирт берут в таком соотношении, чтобы прореагировали почти все карбоксильные группы, а гидроксильные были в избытке, обеспечивающем нужный молекулярный вес полимера:



Реакцию доводят до конца, нагревая смесь до 200 °С и одновременно продувая систему азотом или углекислым газом, понижая давление, чтобы удалить выделяющуюся воду. Синтез заканчивают, когда кислотное число полимера понижается до 1–4, содержание воды составляет менее 0,1 %, а гидроксильное число достигает заданной величины.

Роль деструктивных обменных реакций

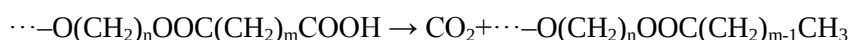
Полиэфиры при нагревании со спиртами претерпевают деструктивную реакцию (алкоголиз), протекающую по схеме:



Гликолиз полиэфира адипиновой кислоты и этиленгликоля был обнаружен Коршаком и Голубевым. Адипиновая кислота при 250 °С разлагается за 9 ч на 0,4 %, а при 280 °С на 4 %. В присутствии же этиленгликоля разложение кислоты ускоряется в несколько раз. При 250 °С за это же время разлагается почти 15 % кислоты, а при 280 °С 30 %.

Важным фактором, определяющим момент остановки роста цепи в реакции поликонденсации, является химическое изменение функциональных концевых групп. При этом следует иметь в виду лишь такое превращение функциональных групп, которое делает их неспособными к дальнейшему участию в происходящей реакции – равновесной поликонденсации. Если превращению подвергается функциональная группа исходного мономера, то в результате изменится соотношение исходных веществ. Если же превращению подвергается функциональная группа, находящаяся на конце растущей макромолекулы, то рост цепи в этом направлении прекратится.

Декарбосилирование концевых групп приводит к прекращению роста цепи олигоэфира:



Влияние реакций, приводящих к отщеплению концевых функциональных групп, на молекулярный вес образующегося полиэфира было изучено Коршаком и Рогожиным [37, 38] на примере поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой (табл. 1).

Таблица 1

Результаты поликонденсации этиленгликоля с адипиновой кислотой

Температура реакции, °С	Количество отщепившихся – COOH групп, %	Молекулярный вес	
		по вязкости	по –COOH группам
230	4,75	1270	1830
240	9,54	1670	1600
250	14,65	2670	2350
260	–	2140	2550
270	20,80	2000	3390
280	29,00	1470	4300

Как видно из таблицы, при определенной температуре, зависящей от природы применяемой дикарбоновой кислоты, молекулярный вес полиэфира достигает максимального значения, после чего происходит понижение молекулярного веса вследствие декарбосилирования.

Результаты, полученные Корнишем при исследовании реакции этиленгликоля с адипиновой кислотой, показали, что реакция полиэстерификации протекает как реакция второго порядка с катализатором *n*-толуолсульфокислоты, а в отсутствие катализатора – третьего порядка. Энергия активации для реакции этиленгликоля с адипиновой кислотой равна 12000±1000 кал/моль.

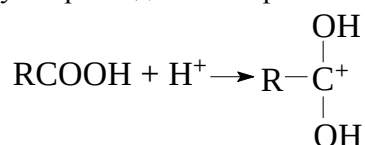
Катализаторы поликонденсации

На фоне дефицита нефтехимических ресурсов и невыгодности ископаемого сырья в экобалансе использование сырья из новых источников приобретает также постоянно растущее значение в сфере синтеза сложных полиэфиров, пригодных для использования в промышленности ПУ [39]. В настоящее время стоит задача не в получении принципиально новых сложных полиэфиров или модификации уже существующих, а в упрощении способов их получения.

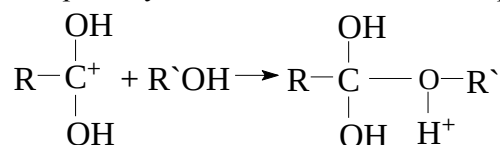
Предложены различные способы получения сложных полиэфиров, и многие из них описаны в патентах, однако большинство из них весьма продолжительны и требуют больших энергозатрат. Реакция взаимодействия дикарбоновых кислот с гликолями ускоряется в присутствии катализаторов, однако эта реакция с достаточным успехом может быть проведена и без катализаторов, поскольку исходные мономеры, т.е. гликоль и кислота, сами способны катализировать указанный процесс.

Каталитическое действие кислоты в реакции поликонденсации гликолей с дикарбоновыми кислотами может быть объяснено следующей схемой превращений.

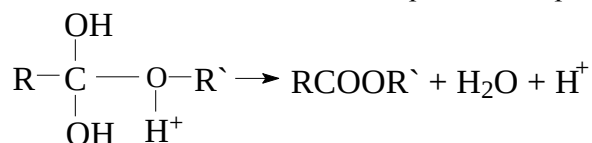
На первом этапе образуется продукт присоединения протона к кислоте:



Затем происходит образование промежуточного соединения со спиртовой группой гликоля:



и распад этого продукта с выделением воды, освобождением протона и образованием эфирной связи:



Контроль процесса получения ПУ проще всего осуществлять в тех случаях, когда применяются полиэфиры, содержащие только гидроксильные группы. Отсюда ясно, что предпочтительнее использовать полиэфиры с очень низкими кислотными числами и небольшим содержанием воды (меньше 0,1%). Для большого числа различных типов сложных полиэфиров найдены константы K и α в уравнении Марка – Куна – Хаувинка, связывающие характеристическую вязкость $[\eta]$ (дл/г) с молекулярной массой (табл. 2). Для полиэтиленгликолядипината установлена эмпирическая зависимость между константами этого уравнения:

$$K = \frac{21}{M_{3B}} \left[\frac{1}{2500 M_{3B}} \right]^{\alpha},$$

где M_{3B} – молекулярная масса элементарного звена.

Таблица 2

Константы K и α в уравнении $[\eta]=KM^{\alpha}$ для полиэтиленгликолядипината

Полиэфир	Растворитель	t, °C	$K \cdot 10^{-4}$	α
Полиэтиленгликолядипинат $\sim \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{C} \sim$ $\parallel$ O $\parallel$ O	Хлороформ	25	2,0	0,77

Для уменьшения времени этерификации можно в качестве катализаторов применять кислоты, например *n*-толуолсульфокислоту или окиси металлов, например, окись свинца. Одним из широко применяемых катализаторов поликонденсации является тетрабутоксититан (ТБТ), который вводится в реакционную массу на различных стадиях процесса.

В качестве стабилизатора используют трифенилфосфит (ТФФ) [40], который не реагирует с диизоцианатом при получении ПУ, предотвращает гелеобразование на ранних стадиях получения ПУ, не снижает характеристическую вязкость и улучшает растворимость в органических растворителях. После завершения поликонденсации катализатор и стабилизатор в большинстве случаев остаются в готовом полиэфире и могут влиять на его реакционную способность при получении ПУ.

Тетрабутоксититан вводят в реакционную массу в виде толуольного раствора на всех стадиях синтеза, атмосферной – вместе с мономерами в начале вакуумирования при кислотном числе (КЧ) 35 мг КОН/г и в конце вакуумирования при КЧ=10 мг КОН/г. О скорости реакции поликонденсации судят по изменению КЧ, которое определяют через каждые 2 ч. Процесс прекращают при достижении заданной молекулярной массы и КЧ<1 мг КОН/г.

Судя по общей продолжительности процесса, каталитическое действие ТБТ наблюдается при его содержании ~0,0005 (табл. 3).

Таблица 3

Влияние содержания тетрабутоксититана на свойства полиэтилен-гликольадипината

Содержание, %	Время реакции, ч	КЧ, мг КОН/г	$\eta_{75}^{\circ\text{C}}$, Па·с	Содержание ОН-групп, %	Молекулярная масса	Оптическая плотность
0	34	0,85	0,96	1,51	2280	0,17
0,0005	24	0,74	0,69	1,65	2060	0,11
0,001	22	0,91	1,43	1,19	2850	0,11
0,005	20	0,88	0,83	1,50	2250	0,07
0,01	18	0,11	1,85	1,22	2800	0,09

С увеличением содержания ТБТ до 0,01 % время поликонденсации сокращается всего лишь на 6 ч, и при этом улучшается цветность полиэфиров, что обусловлено меньшим содержанием продуктов окисления. Стабилизирующее действие ТБТ проявляется при его содержании 0,005 % и связано с восстановлением альдегидных групп в диолах и полиэфирах до спиртов, что предотвращает их кротоновую конденсацию.

По своей стабилизирующей способности ТБТ превосходит трифенилфосфит, который во всех опытах вводили на атмосферной стадии поликонденсации вместе с мономерами. Каталитическое действие ТФФ проявляется только при его содержании $\geq 0,04$ % (табл. 4). Вероятно, катализ осуществляется фосфорной кислотой, которая может образоваться при гидролизе ТФФ. Цветность полиэфира с ТФФ выше, чем с ТБТ. ПУ на основе полиэтиленбутиленгликольадипината с ТФФ хорошо растворяются в диметилформамиде за счет меньшего содержания аллофанатных групп.

Таблица 4

Влияние содержания ТФФ на свойства полиэтиленбутилен-гликольадипината и ПУ

Содержание, %	Время реакции, ч	Свойства ПЭБГА				Свойства ПУ	
		КЧ, мг КОН/г	Содерж. групп, %	Молекулярная масса	Оптическая плотность	$[\eta]$, дл/г	Содержание вторичных связей, %
0	34	0,85	1,51/0,044	2280	0,170	0,58	0,09
0,007	37	1,50	1,91/0,035	1800	0,151	0,86	0,09
0,016	33	0,97	1,92/0,032	1790	0,152	0,65	0,08
0,021	30	1,50	1,63/0,036	2070	0,120	0,75	0,07
0,040	27	0,52	1,96/0,042	1750	0,095	0,71	0,06
0,060	24	0,68	1,84/0,039	1850	0,109	0,75	0,03

Примечание. Числитель – ОН-группы, знаменатель – СНО-группы

Каталитическая активность ТБТ при поликонденсации не зависит от времени ввода его в реакционную смесь (табл. 5).

Влияние времени дозировки ТБТ и природы его комплексов на свойства полиэтиленбутиленгликольадипината

№ п/п	Катализатор	Содержание - катализатора, %	Время дозировки катализатора	Время реакции, ч	КЧ мг КОН/г	Содержание, %		Молекулярная масса	Оптическая плотность
						Н ₂ O	ОН-групп		
1	ТБТ	0,005	На атмосферной стадии	14,0	0,71	0,052	1,67	2030	0,090
2	ТБТ	0,005	В начале вакуумной стадии при КЧ = 35 мг КОН/г	15,0	0,52	0,051	1,78	1910	0,070
3	ТБТ	0,005	При КЧ = 10 мг КОН/г	20,0	0,42	0,031	1,63	2080	0,092
4	Комплекс БД с титаном	0,005	На атмосферной стадии	16,5	1,0	0,020	1,68	2020	0,071
5	TiO ₂	0,005	При КЧ = 10 мг КОН/г	25,0	0,85	0,038	1,67	2030	0,11

При введении ТБТ на атмосферной стадии механизм его действия такой же, как и в случае добавления при КЧ=10 мг КОН/г. Время дозировки ТБТ влияет главным образом на реакционную способность сложных полиэфиров. Наибольшую реакционную способность имеет полиэтиленбутиленгликольадипинат, при получении которого ТБТ был введен при КЧ=10 мг КОН/г. В этом случае она возрастает пропорционально содержанию ТБТ. Жизнеспособность полиуретановой композиции на основе таких полиэфиров слишком мала (<1 мин), что затрудняет их переработку в ПУ. Кроме того, ПУ не растворяется в диметилформамиде из-за высокого содержания аллофанатных групп (до 0,1 % вместо 0,04 % по норме).

Низкую реакционную способность (такую же, как у сложного полиэфира, синтезированного без катализатора) имеет полиэтиленбутиленгликольадипинат, при поликонденсации которого ТБТ вводили на атмосферной стадии. Изменение реакционной способности полиэфира, вероятно, связано с тем, что ТБТ в ходе поликонденсации переходит в другое химическое соединение, теряя при этом каталитическую активность в реакциях образования ПУ.

В процессе поликонденсации ТБТ может участвовать в одной из следующих реакций: гидролиз ТБТ до Ti(OH)₄ или TiO₂; образование титансодержащих полимеров; переэтерификация ТБТ с гликолями. Для подтверждения протекания первой реакции в качестве катализатора использовали TiO₂ (табл. 5). В его присутствии образуются мутные продукты, так как TiO₂ каталитически менее активен, чем ТБТ.

Поскольку скорость поликонденсации с ТБТ выше, и все полученные полиэфиры прозрачны, можно сделать вывод, что его гидролиз, следовательно, и образование титансодержащего полимера, не происходит.

Можно предположить, что ТБТ участвует в реакции переэтерификации с диолами с образованием комплексов типа Ti(OROH)₄. Установлено, что переэтерификация ТБТ с диолами протекает с максимальной скоростью уже при 160 °С. Были получены комплексы титана с этиленгликолем и 1,4-бутандиолом, которые использовали в качестве катализаторов при поликонденсации. Оказалось, что комплексы Ti(OROH)₄ обладают высокой каталитической активностью в реакции поликонденсации и низкой – в реакции уретанообразования.

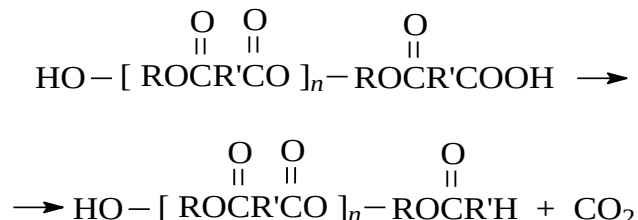
В работах [23, 41], также описаны способы получения сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты в присутствии титаноорганического катализатора. Поликонденсацию проводят до получения полиэфира с гидроксильным числом 60±3 мг КОН/г и кислотным числом не более 1,5 мг КОН/г.

Известен способ получения полиэфиров путем взаимодействия дикарбоновых кислот или их ангидридов или смеси дикарбоновых кислот или их ангидридов с многоатомными спиртами или их смесями с одноатомными спиртами в присутствии каталитической системы, включающей титаноорганический катализатор и промотирующую добавку N-оксипиридин при массовом соотношении титаноорганического катализатора и N-оксипиридина (1–10000):1 соответственно, причем количество каталитической системы составляет 0,02–5,0 масс. % от массы реакционной смеси.

Необходимо учитывать, что остатки катализатора могут повлиять на взаимодействие полиэфира с изоцианатом, а также вызвать гидролиз или окисление образовавшегося ПУ. Поэтому, хотя без катализато-

ра этерификация идет гораздо медленнее, очевидным является преимущество применения полиэфиров, свободных от примесей каких бы то ни было катализаторов.

При синтезе сложных полиэфиров, особенно линейных, следует учитывать процессы, приводящие к декарбоксилированию, поскольку в результате ее могут образоваться нереакционноспособные концевые группы. Однако при синтезе сложных полиэфиров в присутствии катализатора последний способствует декарбоксилированию при температурах значительно ниже 290 °С:



Так как многие соединения (кислоты, основания, металлы) способствуют гидролизу сложных эфиров, желательно, чтобы в полиэфирах и ПУ не оставалось следов этих веществ.

Сложные полиэфиры обычно почти не окисляются. Однако в некоторых случаях окисление может произойти, особенно если в состав полимера входят ненасыщенные соединения («димерная» кислота, диэтиленгликоль или вещества с алкильными группами, соединенными с ароматическим кольцом, например α,α'-диоксиксилон). При введении в полиэфиры антиоксидантов их стабильность увеличивается.

Применение полиэфиров в получении полиуретанов

Следует отметить, что получаемые на основе алифатических диолов и дикарбоновых кислот полиэфиры в дальнейшем используют для получения ПУ [27]. ПУ являются универсальным материалом [42] благодаря своим физико-химическим свойствам и способности образовывать различные полимерные материалы [43] (пены, волокна, эластомеры, покрытия, клеи и др.), находящими широкое применение в различных областях промышленности, строительстве, медицине. Регулирование свойств этих материалов и изделий на их основе обусловлено структурой чередующихся гибких и жестких блоков (сегментов).

Химическое строение гибких сегментов задано строением используемых для их синтеза олигомеров [44–47]. Чтобы получить материал, обладающий комплексом свойств, сочетающий высокие прочностные показатели и эластичность, необходимо иметь возможность регулирования структуры исходных полиэфиров [48]. Описанные в работах [49–51] полиуретанизоциануратные полимерные материалы, получаемые методами реакционного формования олигоокситетраметилэнгликоля, 2,4-толуилендиизоцианата и диамина обладают упругими свойствами в переходной зоне из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

В данных работах исследована первая стадия синтеза – получение олигоэфирдиизоцианата; определены механические характеристики полученных материалов и оценено влияние соотношения полиизоциануратных и полиуретановых компонентов на свойства.

Композиты, состоящие из биосовместимой и биодеструктируемой полиуретановой основы, кальций-фосфатного биоактивного наполнителя остеоapatита, антисептического препарата декаметоксина и ускорителя полимеризации 2,4,6-трис(диметиламинометил)-фенола, широко используют для остеопластики [52].

Основу такой композиции (олигоэфируретандиизоцианат) получали при взаимодействии 2,4 или 2,6-толуилендиизоцианата с полиоксипропиленгликолем (M=2000). Такие композиты обладают пролонгированным антисептическим действием, которые хорошо совмещаются со многими лекарственными препаратами.

Сегментированные ПУ, имеющие строение как простого, так и сложного полиэфира, обладают хорошими деформационно-прочностными свойствами, однако во многих отраслях техники нужны материалы с другим комплексом свойств [53, 54].

Микроячеистые ПУ плотностью 500 кг/м³ изготавливают методом жидкого формования на основе изоцианатного компонента, который представлял собой псевдополимер на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиэтиленгликолядипината (M=2000) с содержанием групп NCO 19,7–20,0 %; гидроксилсодержащий компонент – полиэтиленбутиленгликолядипинат (M=2000), 1,4-бутандиола, катализирующих и эмульгирующих добавок. Такие микроячеистые ПУ широко используются для изготовления амортизирующих деталей в автомобильной промышленности, в медицинской технике. Широкое использование таких материалов во многом обусловлено совершенством их доменной структуры, образованной в результате ассоциации жестких сегментов [55, 56].

Вопрос повышения термостойкости полиуретанового покрытия изучался на примере предполимера на основе сложного полиэфира Лапрола 5003, Лапрола 1052, ПДА-800, ЭДА-50 [57, 58] и полиизоцианата. Выбор именно этих компонентов для полимера связан с возможностью образования хорошо разветвленной сетчатой структуры, которая обеспечивает основные функции выполнения защиты от механических воздействий, например, релаксирующее действие при ударных нагрузках.

Необходимая сетчатая структура возникает только при использовании указанных реагентов. Кроме того, полиизоцианат обладает меньшей токсичностью по сравнению с другими [59]. Кроме того, способом регулирования термических свойств ПУ является их пластификация жидкостями различного химического строения: простыми и сложными эфирами и другими соединениями. Эффективность применения ряда жидкостей в качестве пластификаторов для ПУ исследована на полимерах блочного строения, имеющих микрогетерогенную структуру [60–62].

В работе [63] было исследовано влияние природы исходных компонентов на структурно-механические свойства полиуретанмочевинных эластомеров. Объектами исследования служили литые полиуретановые эластомеры на основе простых (политетрагидрофуран, полиоксипропиленгликоль) и сложных (полиэтиленгликольадипинат, полиэтиленбутиленгликольадипинат, полиэтиленгликольадипинат, модифицированный 1,1,1-триметилпропаном) полиэфиров; 2,4-толуилendiизоцианата (2,4-ТДИ) и его смеси с 2,6-ТДИ в соотношении 80 к 20 % (Т80/20) и 65 к 35 % масс. (Т65/35), 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ).

Исследованные ПУ отличались химическим строением полимерной цепи и плотностями химических и физических связей. Методами ИК-спектроскопии исследована зависимость микрофазового разделения полиуретанмочевин от строения полиэфирного и изоцианатного компонентов. Было обнаружено влияние особенностей структуры исследованных эластомеров на склонность к самоассоциации и, как следствие, физико-механические свойства. ПУ на основе сложных полиэфиров оказались более стойкими к абразивному износу. Высокие физико-механические показатели, в том числе высокая износостойкость ПУ, позволяют использовать их для защиты трубопроводов и другого оборудования, работающего в условиях интенсивного абразивного воздействия.

Таким образом, проведенный анализ отечественной и зарубежной литературы позволяет сделать вывод о том, что существует технологическая проблема получения сложных полиэфиров для ПУ. При этом в зависимости от исходного полиэфира можно получать ПУ разного химического строения, что обусловлено потенциальными возможностями регулирования свойств этих материалов и изделий на их основе.

Однако длительность процесса получения сложных полиэфиров, которое даже при использовании различных катализаторов измеряется многими часами и даже сутками, повышает энергоемкость производства. Существуют многочисленные попытки решения этой проблемы за счет использования различных катализаторов, смеси катализаторов, а также совершенствования существующих каталитических систем.

Однако само использование катализаторов в реакциях часто требует последующего их удаления из получившегося продукта. Эта процедура превращается в отдельную технологическую стадию. Отсюда идет усложнение технологической схемы производства. Сложность технологической схемы неизбежно приводит к удорожанию продукции. В связи с этим поиск перспективных путей оптимизации процесса получения исходных сложных полиэфиров является весьма актуальным и востребованным.

Библиография

1. Заремский М.Ю., Голубев В.Б. Синтез полимеров // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51, № 1. С. 5–20.
2. Виноградова С.В., Васнев В.А. Тенденции развития поликонденсации и конденсационных полимеров // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 5. С. 526–541.
3. Аверьянов Д.Н., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Самуилов Я.Д. Синтез сложных олигоэфиров под действием микроволнового излучения // Пласт. массы. 2009. № 5. С. 14–19.
4. Baker J.W., Holdsworth J.B. Kinetic examination of the reaction of aryl isocyanates with methyl alcohol // J. Chem. Soc. 1947. P. 713–726.
5. Ангелис С.Г., Нестеров О.В. Кинетика и механизм реакций изоцианатов с соединениями, содержащими «активный» водород // Успехи химии. 1966. Т. 35, № 12. С. 2178–2204.
6. Роговин З.А. Успехи физ. и хим. полимеров. М.: Химия, 1973. 360 с.
7. Maris R., Tamano Y., Yoshimura H., Gay K.M. Polyurethane Catalysis by Tertiary Amines // J. Cell. Plast. 2005. V. 41. P. 305–323.
8. Edelman M., Geadan-Smolka M., Lehmann D. Influence of various catalysts on the 1,3-diacetidine-2,4-dione (uretdione) reaction with hydroxyl groups // Progr. Org. Coat. 2006. V. 57, N 3. P. 251–258.

9. Хасанов М.Х., Михайлов Л.В., Галиуллин Р.Х., Тетерук Т.С. Влияние ацетилаcetона железа на получение и свойства олигоэфиров и уретановых полимеров на их основе // Пром. синтез. каучука, шин и резинотехн. изделий. 1984. № 2. С. 11–14.
10. Кудюков Ю.П., Попова И.А., Маслош В.З., Замашиков В. В. Влияние воды и карбоновой кислоты на кинетику катализируемой тетрабутоксититаном поликонденсации диметилового эфира адипиновой кислоты и диэтиленгликоля // Укр. хим. журнал. 1990. № 4. С. 423–428.
11. Vandenabeele-Trambouze O., Mion L., Garrelly L., Commeyras A. Reactivity of organic isocyanates with nucleophilic compounds: amines; alcohols; thiols; oximes; and phenols in dilute organic solutions // Adv. Env. Res. 2001. V. 6, N 1. P. 45–55.
12. Krol P., Spense E., Tyler D.R. Kinetics of Polyurethane Formation in Polymerization Reactions Using the Organometallic Diol ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)₂Mo₂(CO)₆ // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2005. V. 15, N 2. P. 221–230.
13. Krol P., Pilich-Pitera B. A study on the synthesis of urethane oligomers // Eur. Polym. J. 2003. V. 39, N 6. P. 1229–1241.
14. Navarchian A.N., Picchioni F., Janssen L.P.B.M. Rheokinetics and effect of shear rate on the kinetics of linear polyurethane formation // Polym. Eng. Sci. 2005. V. 45, N 3. P. 279–287.
15. Маслош В.З., Микуленко Л.И., Замашиков В.В., Кудюков Ю.П. Кинетика обратимого связывания амина в процессе полиэтерификации адипиновой кислоты и диэтиленгликоля // Респ. конф. по высокомолекуляр. соедин. Тез. докл. 1984. С. 155–156.
16. Robyn Lindner, Ian Garthwaite. Method of diagnosis of infection by mycobacteria and reagents therefore // Patent WO2010096882 A1. 2010.
17. Kym Plotkin. Building construction method and system // Patent WO2010096883 A1. 2010.
18. Chi-Chin Chang, Kun-San Chen, T Leon Yu, Yung-Sin Chen, Chin-Lung Tsai, Yu-Hsien Tseng. Phase Segregation of Polyester Based-Polyurethanes // Polym. J. 1999. V. 31. P. 1205–1210.
19. Yeater R. P. Polyester polyols and mixtures made therefrom // Пат. US4525575 А. МПК С 08 G 63/66. 1985.
20. Пат. РФ 2413738, МПК C08G63/664. 2010. // Сложные полиэфирполиолы, имеющие вторичные спиртовые группы, и их применение при получении полиуретанов, таких как гибкие пенополиуретаны / Лисенко З., Бабб Д.А., Статтс К.Дж., Прэндж Р., Чжан М., Шрок А.К.
21. Никонов В.З., Голубев В.М., Краснопольская И.Ю., Копшев Е.Я., Медведь С.С. Определение термодинамических параметров синтеза полибутиленгликольадипината // Высокомолекуляр. соедин., А. 1988. Т. 30, № 11. С. 2431–2435.
22. Рабинович И.Б., Нистратов В.П., Бабинков А.Г., Швецова К.Г., Ларина В.Н. Термодинамические свойства полибутиленгликольадипината // Высокомолекуляр. соедин., А. 1984. Т. 26, № 4. С. 743–747.
23. Пат. РФ 2024556, МПК C08G63/12, C08G18/42. 1994 // Способ получения полиэфиров для эластичных пенополиуретанов / Кудюков Ю.П., Пашенко В.Л., Коротун Г.И., Бобровский В.И.
24. Коршак В.В., Виноградова С.В. Равновесная поликонденсация. М.: Наука, 1968. 445 с.
25. Heijkants R., van Calck R., van Tienen T., de Groot J., Buma P., Pennings A., Veth R., Schouten A. Uncatalyzed synthesis, thermal and mechanical properties of polyurethanes based on ϵ -caprolactone and 1,4-butane diisocyanate with uniform hard segment // Biomaterials. 2005. V. 26. P. 4219–4228.
26. Коршак В.В., Рогожин С.В. Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений. М.: АН СССР, 1952. С. 11–15.
27. Аверьянов Д.Н. Интенсификация реакций этерификации и полиэтерификации дикарбоновых кислот одно- и двухатомными спиртами микроволновым излучением: автореф. ... канд. хим. наук. Казань, 2009. 20 с.
28. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Галибеев С.С., Гнездилов О.И. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под действием микроволнового излучения // Журнал общей химии. 2008. Т. 78, Вып. 10. С. 1684–1688.
29. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Галибеев С.С., Гнездилов О.И. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с различными спиртами под действием микроволнового излучения // Вестник Казан. технол. ун-та. 2008. № 6. Ч. 1. С. 119–124.
30. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Спиридонова Р.Р., Самуилов Я.Д., Кочнев А.М. Синтез сложных полиэфиров // Современные проблемы химии и защиты окружающей среды: тез. докл. регион. науч.-практ. конф. Чебоксары. 2007. С. 34–36.
31. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Гнездилов Д.О., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М. Синтез сложных полиэфиров на основе адипиновой кислоты с этиленгликолем под действием микроволно-

вого излучения // Мат. XV межд. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ–2008». 2008. С. 97–101.

32. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М. Синтез сложных полиэфирдиолов на основе ряда дикарбоновых кислот с различными спиртами под действием микроволнового излучения // IV Кирпичниковские чтения: тез. докл. 12-й межд. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов. 2008. С. 172–173.

33. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Гнездилов Д.О., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М. Синтез сложных полиэфиров адипиновой кислоты с этиленгликолем под действием микроволнового излучения // Современные проблемы науки о полимерах: тез. докл. IV С-П конф. молодых ученых 2008. С. 53–54.

34. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Гнездилов Д.О., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с бензиловым спиртом под действием микроволнового излучения // Материалы VIII Республиканской школы студентов и аспирантов «Жить в XXI веке». Казань. 2008. С. 116–118.

35. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Галибеев С.С., Гнездилов О.И. Синтез сложных эфиров дикарбоновых кислот с различными спиртами под действием микроволнового излучения // Труды 51-й науч. конф. Московского физико-технического института. 2008. Т. 1. Ч. III. С. 90–91.

36. Аверьянов Д.Н., Батракова А.В., Самуилов Я.Д., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Гнездилов О.И. Синтез олигоэфиров для полиуретановых композиций на основе ряда дикарбоновых кислот под действием микроволнового излучения // Материалы XVI Международн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «ЛОМОНОСОВ–2009». 2009. С. 2–5.

37. Spaans C., da Groot J., Dekens F., Pennings A. Hight molecular weight polyurethanes and a polyurethane urea based on 1,4-butanediisocyanate // Polym. Bull. 1998. V. 41. P. 131–138.

38. Brown D., Lowry R., Smith L. Hydrolytic degradation of polyester polyurethanes containing carbodiimides // Macromol. 1982. V. 15, № 2. P. 453–458.

39. Лоренц К., Вернер А., Айхманн М. Способ получения полиолов и их применение для получения полиуретанов // Пат. РФ 2492190, МПК C08G65/26. 2013.

40. Силова Н.В., Медведь С.С., Окунева А.Г., Техриц К., Страхов В.В. Способ получения термопластичного полиуретана // А.с. 689223 СССР; МПК7 C08G18/72, C08G18/08. 1987.

41. Нуруллина Е.В., Голубовская И.В., Улитина С.А., Палютин Ф.М. Способ получения сложных полиэфиров для полиуретанов (варианты) // Пат. РФ 2286358, МПК C08G63/12. 2006.

42. Кольцов Н.И., Ефимов В.А. Полиуретаны // Соросов. образ. журнал. 2000. Т. 6, № 9. С. 31–36.

43. Балакин В.М., Гарифуллин Д.Ш., Ислентьев С.В., Галлямов А.А., Ганебных И.Н. Структура и свойства продуктов аминолита полиуретана СКУ-ПФЛ-100 моноэтанол амином // Пласт. массы. 2011. № 9. С. 52–56.

44. Терешатов В.В., Макарова М.А., Слободинюк А.И. Полиэфируретанмочевины с разнородными жесткими блоками // Пласт. массы. 2012. № 4. С. 7–10.

45. Терешатов С.В., Сеничев В.Ю., Терешатова Э.Н., Макарова М.А., Терешатов В.В. Структура и свойства полиэфируретанмочевин на основе смесей термодинамически несовместимых олигомердиизоцианатов // Журнал прикладной химии. 2004. Т. 44, № 5. С. 843–846.

46. Терешатов В.В., Стрельников В.Н., Мельников М.А., Сеничев В.Ю., Волчкова Е.Р. Структура и свойства сегментированных полиуретанмочевин с разнородными гибкими блоками // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 8. С. 1274–1278.

47. Голенева Л.М., Аскадский А.А., Петунова М.Д., Коврига О.В. Градиентные полиуретанизоциануратные материалы на основе полипропиленгликоля, получаемые в одну стадию // Пласт. массы. 2008. № 6. С. 17–22.

48. Билалов Я.М., Вольных Д.Н., Байрамов В.В., Алиева С.Ф., Мамедов И.С. Модификация эпоксидной смолы ЭД-16 глицидил-уретан олигомером // Пласт. массы. 2011. № 7. С. 5–8.

49. Лучкина Л.В., Петунова М.Д., Аскадский А.А., Казанцева В.В., Коврига О.В., Афоничева О.В. Синтез и механические свойства градиентных композиционных полиуретанизоциануратных полимерных материалов на основе олигоокситетраметилгликоля // Пласт. массы. 2008. № 2. С. 22–24.

50. Аскадский А.А., Лучкина Л.В., Голенева Л.М., Киселева Т.И., Бычко К.А. Градиентные полимерные материалы на основе полиуретанов и полиизоциануратов // Исследование в России. 2004. № 7. С. 751–769.

51. Лучкина Л.В., Аскадский А.А., Бычко К.А. Композиционные полимерные материалы на основе полиизоциануратов и полиуретанов // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78, № 8. С. 1361–1366.
52. Галатенко Н.А., Збанацкая Н.Л., Нечаева Л.Ю., Гриценко В.П. Полиуретановая композиция для остеопластики с антисептическим действием и ее свойства // Пласт. массы. 2008. № 4. С. 51–54.
53. Стирна У.К., Севастьянова И.В., Якушин В.А., Вилсоне Д.М. Синтез и свойства гребнеобразных сегментированных полиуретанов из производных 1,2-пропандиола // Высокомолек. соедин., Б. 2007. Т. 49, № 11. С. 2004–2009.
54. Терешатов В.В., Макарова М.А., Волкова Е.Р., Сеничев В.Ю. Влияние влаги на механические свойства сегментированных полиэфируретанов с уретанмочевинными и уретановыми жесткими блоками // Пласт. массы. 2008. № 7. С. 7–9.
55. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. М.: Химия, 1990. 288 с.
56. Тет Кхаинг Тун, Лямкин Д.И., Шумская А.Н., Васильев Н.С. Роль доменной структуры в формировании // Высокомолек. соедин., А. 2007. Т. 49, № 6. С. 1043–1048.
57. Васильева С.Ю., Колямшин О.А., Кольцов Н.И. Полиуретаны на основе олигоуретандиметакрилатов и малеинимидов // Пласт. массы. 2011. № 12. С. 28–31.
58. Васильева С.Ю., Карпов С.В., Кольцов Н.И. Синтез и свойства полиуретанов на основе олигоуретандиметакрилатов и малеимидов // Вестник Казан. технолог. универ. 2007. № 3-4. С. 101–108.
59. Чухланов В.Ю., Ионова М.А. Однокомпонентная полиуретановая композиция, модифицированная тетраэтоксисиланом // Пласт. массы. 2012. № 7. С. 10–13.
60. Терешатов В.В., Федченко В.В., Сеничев В.Ю., Макарова М.А., Волкова Е.Р., Красносельских С.Ф. Влияние бинарного пластификатора на механическое поведение полибутидиенуретанмочевины // Пласт. массы. 2008. № 5. С. 30–32.
61. Lyamkin D.I., Misuyk K.G., Pasternak V.Sh., Al'ter Yu.M., Vorob'eva T.V. A correlation between thermomechanical and fatigue properties of polyurethane elastomers // J. Polym. Sci., B. 1997. V. 39, N 3. P. 548–551.
62. Tereshatov V.V., Strel'nikov V.N., Makarova M.A., Senichev V.Yu. Structure and properties of segmented polyurethane-ureas with dissimilar soft blocks // Russian J. App. Chem. 2010. V. 83, N 8. P. 1380–1384.
63. Наумова М.В., Трубачева Л.В., Баженова Л.Н., Шарипова А.Г. Влияние природы исходных компонентов на структурно-механические свойства полиуретанмочевинных эластомеров // Проблемы теоретической и экспериментальной химии. Тез. докл. 2004. С. 353–354.

ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФИД – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

*Мурзаканова М.М.¹, Мамхегов Р.М.¹, Хаширов А.А.¹, Микитаев М.А.^{1,2}, Данилова-Волковская Г.М.³

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

²*Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии Госкорпорации «Росатом»*

³*Институт сервиса, туризма и дизайна (филиал) Северо-Кавказского федерального университета*

*m_m_murzakanova@mail.ru

Проведены исследования синтеза полифениленсульфида в присутствии каталитических систем на основе различных солей лития и модифицированного монтмориллонита. Выявлены условия, позволяющие ускорить процесс и получить полимер с заданной микроструктурой. Изучены реологические, термические и физико-механические свойства полученных полимеров и установлены оптимальные температура и давление поликонденсации полифениленсульфида. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии изучена сравнительная активность катализаторов синтеза полифениленсульфида. Изучено влияние режимов термообработки полифениленсульфида на структурные изменения и свойства синтезированных образцов ПФС.

Ключевые слова: ариленсульфид, полифениленсульфид, свойства, поликонденсационные процессы, катализаторы, физико-механические свойства, термическая обработка.

POLYPHENYLENESULFIDE IS A PROSPECTIVE CONSTRUCTION MATERIAL: SYNTHESIS AND PROPERTIES

Murzakhanova M.M.¹, Mamkhegov R.M.¹, Khashirov A.A.¹, Mikitaev M.A.^{1,2}, Danilova-Volkovskaya G.M.³

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Leading Research Institute of Chemical Technology of «Rosatom» State Corporation*

³*Institute of Service, Tourism and Design (branch) of the North Caucasus Federal University*

Studies of the synthesis of polyphenylene sulfide in the presence of catalytic systems based on various lithium salts and modified montmorillonite have been carried out. The conditions are revealed that allow to accelerate the process and obtain a polymer with a given microstructure. The rheological, thermal, and physicomachanical properties of the obtained polymers have been studied, and the optimum temperature and pressure of polyphenylene sulfide polycondensation have been established. The comparative activity of catalysts for the synthesis of polyphenylene sulfide was studied by the method of differential scanning calorimetry. The effect of heat treatment modes of polyphenylene sulfide on structural changes and properties of synthesized PPS samples has been studied.

Keywords: arylene sulfide, polyphenylene sulfide, properties, polycondensation processes, catalysts, physical and mechanical properties, heat treatment.

Введение

Полифениленсульфид (ПФС) как побочный продукт химических реакций был впервые обнаружен Чарльзом Фриделем и Джеймсом Мэйсоном Крафтсом в 1888-х годах [1]. С тех пор ПФС привлек огромное внимание исследователей и в ближайшие несколько десятилетий стал конкурентоспособным материалом. До 1960-х годов массовое производство ПФС производилось компанией Phillips Petroleum, которую в торговле называли «Ryton». ПФС представляет собой термопластичный полимер, состоящий из атомов бензола и сульфида, которые поочередно расположены неоднократно, а его температура стеклования (T_g) и температура плавления (T_m) составляют 85 и 285 °С соответственно.

ПФС обладает исключительной химической стойкостью и стойкостью к растворителям, практически не растворяется в органических растворителях при температуре ниже 200 °С. Материалы на основе ПФС могут применяться в различных химических средах. Между тем ПФС обладает отличной огнестойкостью, которая имеет предельный кислородный индекс 34.

Кроме того, другие свойства ПФС тоже впечатляют, такие, как устойчивость к высоким температурам, отличные механические свойства, хорошая технологичность и т.д. Благодаря своим улучшенным комплексным характеристикам, ПФС широко используется в различных областях, таких, как электроника и электрические приборы, автомобили и т.д.

Исследователи обычно определяют ПФС вместе с полиимидом, полиарилэфиром, полиэфирэфиркетонам как высокоэффективные инженерные смолы, в то время как ПФС имеет лучшую ударную вязкость, низкую плотность, высокую стойкость к истиранию и высокую химическую стойкость по сравнению с другими высокопроизводительными инженерными материалами. Более того, ПФС также имеет более высокие экономические характеристики, чем полимеры низкого или среднего класса (такие, как полипропилен, полиамид, сверхвысокомолекулярный полиэтилен (UHMWPE)) [2].

На сегодняшний день нуклеофильная поликонденсация *n*-дихлорбензола с сульфидом натрия в среде апротонного диполярного растворителя в присутствии карбонатов щелочных металлов является основным и единственным промышленно доступным способом получения линейного кристаллического ПФС.

Объекты исследования

Для проведения поликонденсации ПФС использовали:

- 1,4-дихлорбензол (*n*-ДХБ) 99 % степени чистоты предварительно перекристаллизовывали из этилового спирта с последующей сушкой в вакууме при 30 °С, $T_{пл} = 53,5$ °С;
- девятиводный сульфид натрия $Na_2S \cdot 9H_2O$ марки «ЧДА» предварительно перекристаллизовывали из дистиллированной воды в присутствии гидроксида бария и оксида цинка с последующей сушкой в вакууме при 30 °С, $T_{пл} = 50$ °С;
- N-метилпирролидон (N-МП) марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки $T_{кип} = 202$ °С, $n_D^{20} = 1,4684$;
- оксалат лития марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки. $T_{разл} = 400$ °С;
- ацетат лития марки «ЧДА» использовали без дополнительной очистки. $T_{разл} = 286$ °С;
- карбонат лития (Li_2CO_3) марки «ЧДА» предварительно измельчали и сушили в вакууме при 100 °С;
- монтмориллонит месторождения КБР (Герпегеж), с катионообменной емкостью 75 мг-экв/100 г предварительно очищали от механических примесей на гидроциклоне.

Экспериментальная часть

Реологические характеристики материалов исследовали с использованием ИК-спектроскопии в диапазоне от 4000 до 450 cm^{-1} на приборе «Spectrum Two» (Perkin Elmer).

Приведенную вязкость полученных образцов определяли в растворе 1-хлорнафталина при нагревании до 216 °С с использованием вискозиметра Уббелюде с диаметром капилляра 0,34 мм.

Показатель текучести расплава (ПТР) определяли в соответствии с ГОСТ 11645-83 на приборе для измерения индекса расплава ИИРТ-М при температуре 320 °С и нагрузке 5 кг.

Термогравиметрический анализ полученных полимеров проводили по ГОСТ 29127-91 с помощью прибора TGA 4000 фирмы «Perkin Elmer». Подъем температуры осуществлялся со скоростью 10 °С/мин. Испытания проводились на воздухе и в атмосфере азота в температурном диапазоне от 30 до 750 °С.

Анализ полученных полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводили по ГОСТ Р 55135-2012 с помощью прибора DSC 4000 фирмы Perkin Elmer. Испытания проводились в температурном диапазоне от 25 до 310 °С в воздушной среде со скоростью нагревания 10 °С/мин. Результатом анализа принимали значения температуры плавления, полученные на втором круге нагрева.

Методом газовой хроматографии исследовали процессы сшивания и термической деструкции полифениленсульфидов на хроматографе фирмы «ЦВЕТ-800» со специальной приставкой для изучения термической деструкции термостойких полимеров [3].

Литьевые образцы полифениленсульфида для испытаний получали методом литья под давлением на термопластавтомате SZS-20 (Китай). Условия литья: температура материального цилиндра 335–350 °С, формы 80 °С. Форма и размеры образцов для испытаний брали в соответствии с ГОСТ 19109-84.

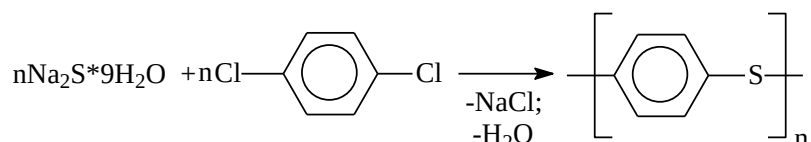
Ударную вязкость по Изоду полученных образцов ПФС определяли на приборе Gotech Testing Machine CT-7045-MD (Тайвань) согласно ГОСТ 19109-84. Энергия маятника составляла 11 Дж.

Модуль упругости при изгибе измеряли по ГОСТ 4648-71 на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань).

Прочность при разрушении, прочность при изгибе, предел текучести и относительное удлинение определяли в соответствии с ГОСТ 11262-80 с использованием универсальной испытательной машины фирмы Gotech Testing Machine GT-TCS 2000 (Тайвань).

Обсуждение результатов

Высокотемпературной поликонденсацией сульфида натрия и *n*-дихлорбензола (*n*-ДХБ) по механизму нуклеофильного замещения при эквимольном соотношении в среде *N*-метилпирролидона и варьировании различных экспериментальных режимов в токе азота по нижеследующей схеме был проведен синтез полифениленсульфида:



Из реакционной массы кристаллизационную воду удаляли отгонкой из кристаллогидрата сульфида натрия. В качестве катализаторов были использованы соли лития: карбонат лития – Li_2CO_3 , ацетат лития – CH_3COOLi , оксалат лития – $\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$ и их смеси [4–6]. Полученные образцы очищались от низкомолекулярных примесей методиками, приведенными в работах [7, 8].

В ходе исследований влияния температуры (табл. 1) на продолжительность синтеза ПФС установлено, что оптимальной температурой синтеза является 260 °С.

Таблица 1

Зависимость продолжительности синтеза ПФС от температурного режима и сопутствующего избыточного давления

Режимы	Температура, °С	Продолжительность синтеза, ч.*	Обороты мешалки, об/мин.	Давление, атм.
1	195–205	20	250	н.у.
2	205–215	12	250	6–7
3	215–235	10	250	7
4	235–250	9	250	8–9
5	255–260	8	250	9–10

*Примечание. Выход продукта 65–70 %

Наибольшую эффективность из всех используемых катализаторов проявил оксалат и ацетат лития (табл. 2), однако их смесь не дала ожидаемого синергического эффекта, но лучше себя проявил оксалат лития.

Таблица 2

Зависимость вязкости и выхода ПФС от типа катализатора

Катализатор	Кол-во, моль	Температура/ Давление, °С/атм.	т, час	$\eta_{\text{прив}}$, дл/г	Выход, %
–	0,025	260/10	8	0,14	65,8
CH_3COOLi				0,18	71,7
$\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$				0,27	87,9
Li_2CO_3				0,17	69,0
$\text{CH}_3\text{COOLi}-\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$				0,21	80,4

Для определения оптимальной концентрации катализатора – оксалата лития был проведен ряд синтезов. Зависимость приведенной вязкости ПФС от количества оксалата лития приведена на рис. 1. Более высокое значение приведенной вязкости ПФС наблюдалось при использовании катализатора в количестве 0,025 моль.

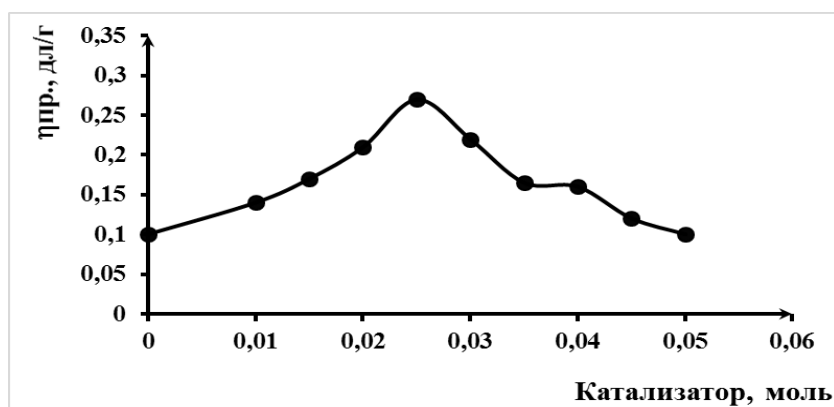


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости ПФС от количества оксалата лития

Найденные оптимальные условия синтеза ПФС (температура реакционной среды, давление внутри реактора, тип катализатора и т.д.) способствуют сокращению длительности процесса до 8 часов, что подтверждено анализом отобранных проб методом ДСК в ходе синтеза. Именно за этот промежуток времени достигается максимальный выход продукта и лучшие реологические свойства.

Структуру полученного ПФС подтверждали с помощью данных ИК-спектроскопии. Так, пики (рис. 2) в областях 1572, 1471 и 1386 см^{-1} относятся к валентным колебаниям скелета бензольного кольца, т.е. колебаниям связей ($\text{C}=\text{C}$) в ароматическом кольце. Пик 1092 см^{-1} относится к поглощению валентных колебаний связи $\text{C}-\text{S}$. Пик поглощения в области 817 см^{-1} является характерным пиком *n*-дизамещенного бензольного кольца [9]. Изучение ИК-спектров синтезированного ПФС позволило полностью подтвердить его структуру.

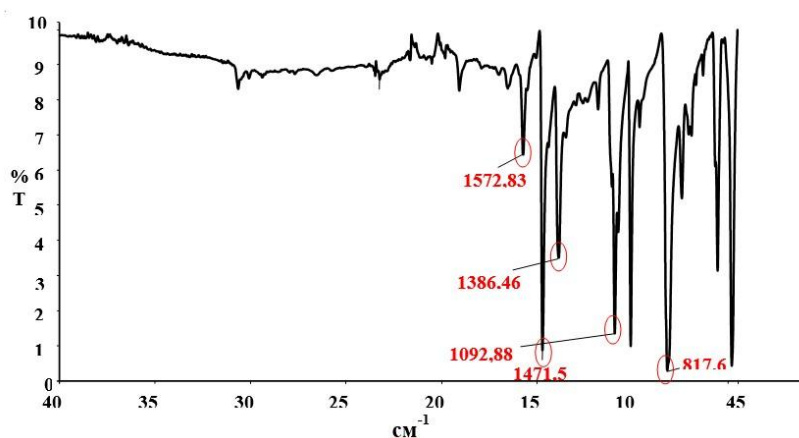


Рис. 2. ИК-спектр полифениленсульфида

ПФС представляют собой вещества светло-серого цвета, не растворимые в органических растворителях при комнатной температуре и растворимые только в 1-хлорнафталине при 210–216 °С.

Полученный образец ПФС обладает достаточно высокими упруго-прочностными свойствами (табл. 3).

Таблица 3

Физико-механические свойства ПФС

Наименование показателя	ПФС
Модуль упругости при изгибе, ГПа	3,3
Модуль упругости при растяжении, ГПа	2,9
Прочность при изгибе, МПа	83,9
Прочность при разрыве, МПа	46,1
Относительное удлинение, %	1,9
ПТР, г/10 мин	130

Основной задачей стояла также оценка каталитической возможности природного, легкодоступного и дешевого монтмориллонита (ММТ) и его модифицированных форм в синтезе ПФС высокотемпературной поликонденсацией в растворе.

Как известно, ММТ используется в качестве эффективного катализатора в ряде химических технологий [10]. Он не только выполняет свои каталитические функции, но и обеспечивает механическую прочность катализатора, а использование различных методов модифицирования ММТ позволяет оптимизировать его каталитические свойства.

Активность катализатора при синтезе гетероцепных полимеров находится в прямой зависимости от полярности иона металла [11], а в реакциях синтеза ПФС наибольшую активность проявляют катализаторы на основе солей лития. Предполагалось, что включение в структуру ММТ катиона лития может привести к положительному эффекту самого катализатора, для выяснения чего была проведена кислотная активация с последующей модификацией ММТ гидроксидом лития. ИК-спектры исходного и модифицированного монтмориллонита (м-ММТ) представлены на рис. 3.

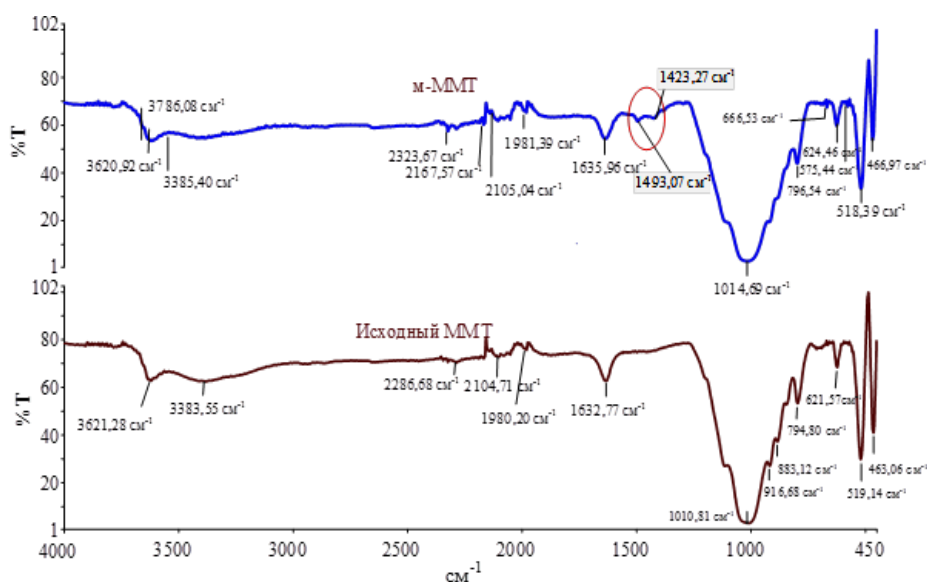


Рис. 3. ИК-спектры исходного и модифицированного ММТ

В ходе экспериментальных синтезов были взяты пробы из реакционного раствора через каждые 2 часа после начала реакции поликонденсации с целью выявления кинетики поликонденсации ПФС в присутствии различных катализаторов и каталитических систем на основе м-ММТ.

Как показали результаты, температура плавления всех отобранных проб (табл. 4) в ходе синтезов ПФС закономерно увеличивается с течением времени поликонденсации, но заметно скорость реакции возрастает при использовании катализирующих систем на основе м-ММТ и различных солей лития. Наиболее эффективной в поликонденсации полифениленсульфида является каталитическая система на основе м-ММТ и оксалата лития, причем каталитическая активность ММТ и его модифицированной формы сопоставима с дорогостоящими литиевыми катализаторами.

Таблица 4

Кинетика поликонденсации ПФС в присутствии различных катализаторов и каталитических систем

№	Полимер	Катализатор	Время, ч	Температура плавления, °С				Выход, %
				3	5	7	8	
1	ПФС	—		250	255	265	271	65,8
2	ПФС	CH ₃ COOLi		257	262	278	288	71,7
3	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂		261	267	283	291	87,9
4	ПФС	Li ₂ CO ₃		254	260	271	282	69,0
6	ПФС	ММТ		253	267	275	280	78,7
7	ПФС	м-ММТ		265	267	279	288	81,5
8	ПФС	м-ММТ–Li ₂ CO ₃		264	279	285	290	81,4
9	ПФС	м-ММТ–CH ₃ COOLi		266	279	288	292	83,4
10	ПФС	м-ММТ–C ₂ O ₄ Li ₂		269	274	291	296	88,2

По сравнению с традиционно используемыми катализаторами использование каталитических систем на основе м-ММТ позволило сократить время реакции до 7 часов. Отметим, что такой эффект достигается с использованием недорогого природного катализатора.

Величины показателя текучести расплава (ПТР) всех полученных ПФС имеют высокие значения, что свойственно олигофениленсульфидам (табл. 5). Вместе с тем можно отметить, что образцы, полученные при использовании катализирующих систем на основе м-ММТ, проявляют более высокую вязкость расплава, что, на наш взгляд, связано с продуктивностью предложенных каталитических систем.

Таблица 5

Некоторые реологические свойства синтезированных ПФС

№	Полимер	Катализатор	ПТР, г/10мин	Вязкость, $\eta_{\text{прив}}$, дЛ/г
1	ПФС	–	вытек	0,14
2	ПФС	CH ₃ COOLi	вытек	0,18
3	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	378	0,27
4	ПФС	Li ₂ CO ₃	вытек	0,17
5	ПФС	м-ММТ	425	0,19
6	ПФС	CH ₃ COOLi–C ₂ O ₄ Li ₂	376	0,21
7	ПФС	м-ММТ–Li ₂ CO ₃	324	0,21
8	ПФС	м-ММТ–CH ₃ COOLi	334	0,23
9	ПФС	м-ММТ–C ₂ O ₄ Li ₂	256	0,31

Термостойкость полученных ПФС исследовали на воздухе при скорости подъема температуры 10 °С в минуту (табл. 6). Как видно, все синтезированные образцы ПФС являются термостойкими и не уступают зарубежному аналогу ПФС Z 200. Потеря массы полученных ПФС в присутствии соли щелочных металлов как катализаторов начинается с 380 °С, тогда как у ПФС, полученных с использованием каталитических систем на основе м-ММТ и солей лития, термостойкость выше и даже превосходит зарубежную марку, потеря их массы начинается свыше 420 °С. Между тем можно заметить, что термостойкость образца, полученного без использования катализатора, значительно хуже; температура начала деструкции этого образца находится ниже 400 °С, что дает возможность уверенно говорить о положительном эффекте использования катализатора.

Таблица 6

Термогравиметрический анализ ПФС

№	Полимер	Катализатор	Температура потери массы на воздухе, °С			
			2 %	5 %	10 %	50 %
1	ПФС Z 200	промышленный образец	421	451	497	578
2	ПФС	–	356	403	488	591
3	ПФС	CH ₃ COOLi	404	470	487	610
4	ПФС	C ₂ O ₄ Li ₂	415	468	486	615
5	ПФС	Li ₂ CO ₃	386	463	486	592
6	ПФС	м-ММТ	400	446	481	614
7	ПФС	CH ₃ COOLi–C ₂ O ₄ Li ₂	457	480	493	610
8	ПФС	м-ММТ–Li ₂ CO ₃	445	475	491	594
9	ПФС	м-ММТ–CH ₃ COOLi	424	470	487	610
10	ПФС	м-ММТ–C ₂ O ₄ Li ₂	457	482	496	594

Результаты ДСК анализа (табл. 7) показали, что температура плавления синтезированных образцов ПФС также зависит от состава применяемого катализатора, который оказывает влияние на надмолекулярную структуру образующегося полимера. Для определения степени кристалличности использовались данные, полученные методом ДСК. Искомую величину определяли по площади пика плавления. Для расчетов в качестве эталонного значения брали величину 112 Дж/г – это значения энтальпии плавления (для 100 % кристаллического ПФС) [12, 13].

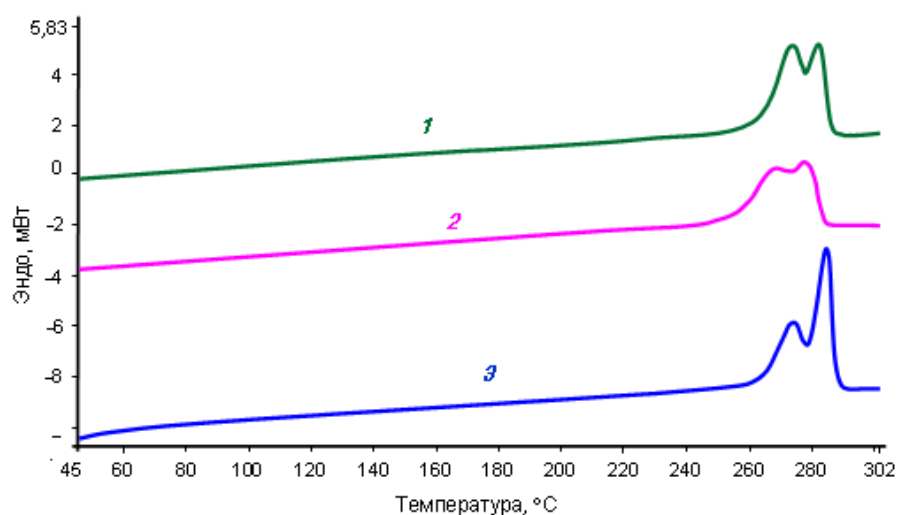
Образцы ПФС, синтезированные с использованием каталитических систем на основе м-ММТ, на термограммах ДСК имеют 2 максимума плавления, что связано с формированием более разветвленной по-

лиморфной структуры (рис. 4а). Наиболее упорядоченной структурой (один пик на кривых ДСК) обладают полимеры, синтезированные с использованием индивидуальных катализаторов (рис. 4б).

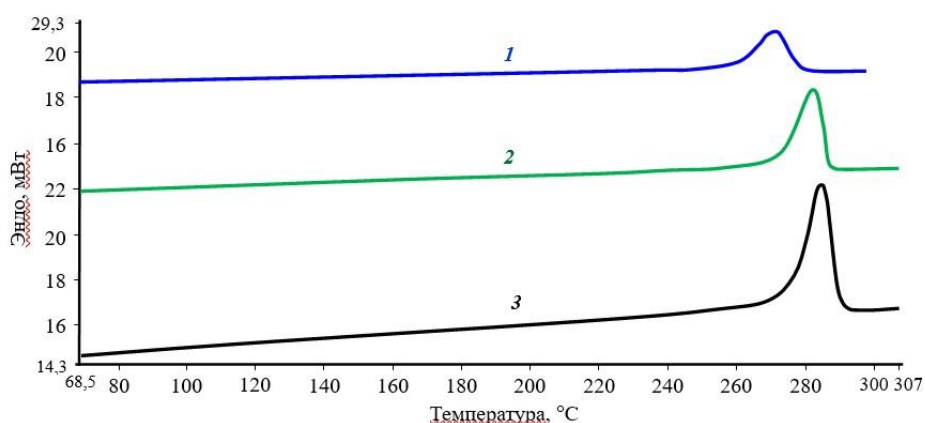
Таблица 7

ДСК ПФС в зависимости от типа катализатора

№	Полимер	Катализатор	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$T_{крст.}, ^\circ\text{C}$	Степень крист., %
1	ПФС Z 200	—	281	236	35,03
2	ПФС	—	284	249	53,90
3	ПФС	CH_3COOLi	285	249	44,65
4	ПФС	$\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$	284	249	42,50
5	ПФС	Li_2CO_3	283	247	48,65
6	ПФС	м-MMT	285	249	40,82
7	ПФС	$\text{CH}_3\text{COOLi}-\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$	287	254	33,45
8	ПФС	м-MMT- Li_2CO_3	285	246	32,04
9	ПФС	м-MMT- CH_3COOLi	278	247	39,79
10	ПФС	м-MMT- $\text{C}_2\text{O}_4\text{Li}_2$	286	248	41,54



а) 1 – м-MMT + ацетат лития; 2 – м-MMT + оксалат лития; 3 – м-MMT + карбонат лития



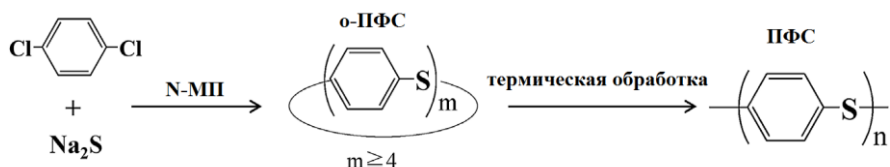
б) 1 – ацетат лития; 2 – оксалат лития; 3 – карбонат лития

Рис. 4. Термограммы ДСК синтезированных образцов ПФС

При этом следует отметить, что степень кристалличности ПФС (табл. 7), полученных с использованием смеси катализаторов, кроме системы м-ММТ–оксалат лития, уменьшается, и наоборот, у ПФС, синтезированных с использованием индивидуальных катализаторов, эта величина растет по сравнению с промышленным образцом, что подтверждает сделанное предположение о влиянии состава катализатора на упорядоченность структуры ПФС.

Термическая обработка ПФС

Приведенные выше результаты показывают, что образцы полифениленсульфида линейной структуры являются олигомерами с низкой вязкостью расплава. Предположительно, полученные образцы ПФС состоят из смеси макроциклов с 4 и более повторяющимися единицами, в связи с чем молекулярная масса полимера невысокая.



Для повышения молекулярно-массовых характеристик и прочностных показателей изделий из ПФС обычно проводят дополимеризацию, т.е. термическую обработку (ТО). Термическую обработку ПФС проводили при следующих температурах: 310, 330, 350, 370 и 390 °С. Для всех температур время термообработки 5 часов. Структурные изменения ПФС, синтезированного в присутствии наиболее эффективной каталитической системы м-ММТ–оксалат лития, прошедшего термическую обработку при различных режимах, исследованы методом ИК-спектроскопии (рис. 5, 6).

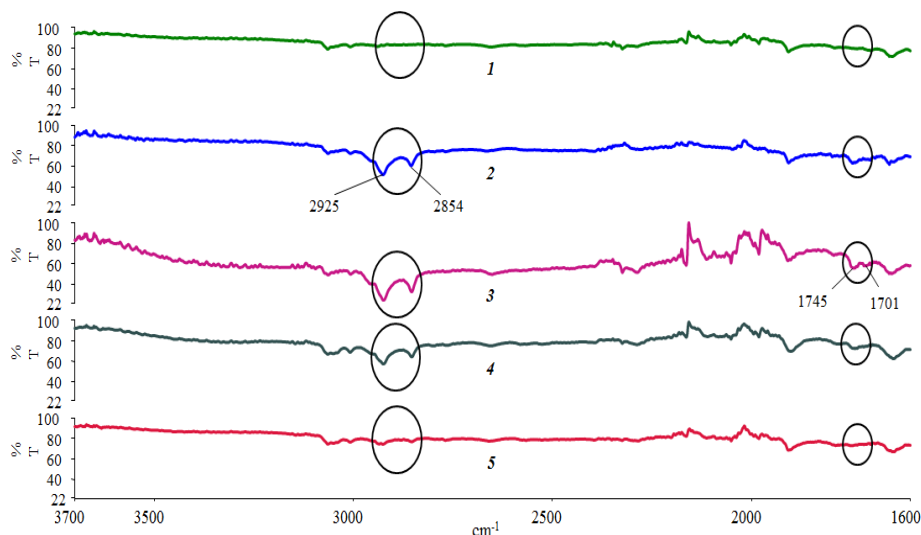


Рис. 5. ИК-спектры исходного и термообработанных ПФС (область 3700–1600 см⁻¹):
1 – исходный ПФС; 2 – ТО 300/290 °С; 3 – ТО 300/330 °С; 4 – ТО 300/370 °С; 5 – ТО 300/390 °С

На приведенных ИК-спектрах (рис. 5, 6) во всех термообработанных образцах, помимо характерных пиков поглощения ПФС: 1572, 1471, 1386, 1092 и 817 см⁻¹, наблюдаются очевидные структурные изменения: появляются новые пики поглощения при 2925, 2854, 1744, 1700, 1295 и 1261 см⁻¹. Полосы с максимумами 2925, 2854 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям алифатических групп, что, вероятнее всего, указывает на то, что во время термообработки происходит частичная деструкция.

Пики 1744, 1700 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям карбонильных групп, указывают также на частичную термоокислительную деструкцию ПФС, однако интенсивность этих пиков небольшая. Пики 1295 и 1261 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям простых эфирных связей, что объясняется образованием поперечных связей между фенильными группами, соединенными кислородным мостиком, и образованием сшивок во время термической обработки.

Полоса поглощения в области 1178 см⁻¹, соответствующая –SO₂–, значительно увеличивается, что указывает на окисление ПФС. Полоса поглощения –SO– при 1091 см⁻¹ уменьшается. Снижение –SO– можно объяснить тем фактом, что порядок связи S=O в –SO– ниже, чем в –SO₂–, что свидетельствует о большей вероятности образования –SO– в ПФС после термообработки.

Однако S в $-SO-$ имеет нестабильную валентность, и ее легко снова окислить с образованием $-SO_2-$ в условиях термической обработки. Кроме того, полоса поглощения *p*-дизамещенного бензольного кольца при 807 см^{-1} выше, чем у ПФС до обработки, что подтверждает образование в структуре ПФС простых эфирных связей, а именно сшивания [14].

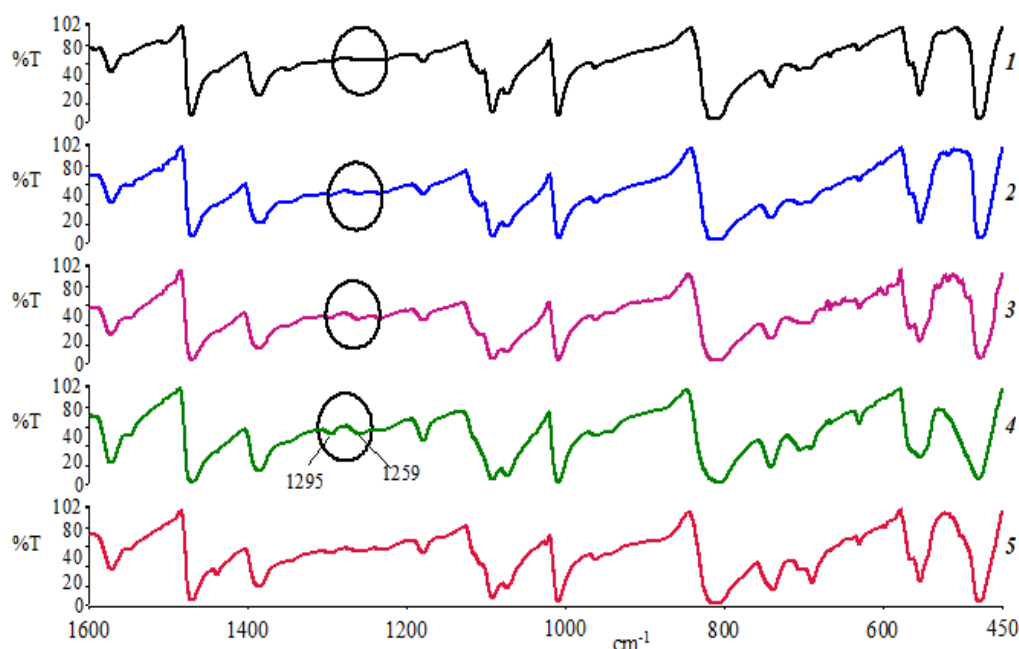


Рис. 6. ИК-спектры исходного и термообработанных ПФС (область $1600 - 450\text{ см}^{-1}$):
1 – исходный ПФС; 2 – ТО 300/290 °C; 3 – ТО 300/330 °C; 4 – ТО 300/370 °C; 5 – ТО 300/390 °C

Появление новых пиков на ИК-спектрах говорит о структурных изменениях в синтезируемых образцах.

Как известно, в зависимости от условий синтеза и термообработки ПФС имеет три различных типа макромолекулярных цепей: линейную, разветвленную и сшитую [15, 16]. При термообработке ПФС возможно удлинение цепи за счёт теплового или окислительного сшивания согласно схеме (рис. 7).

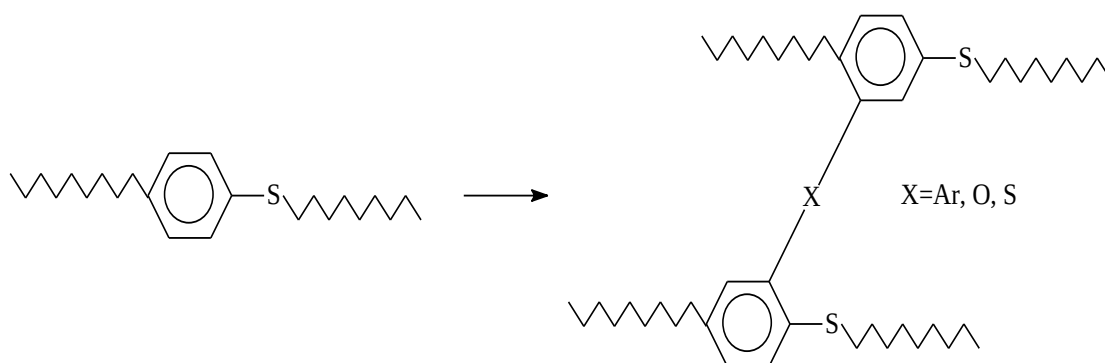
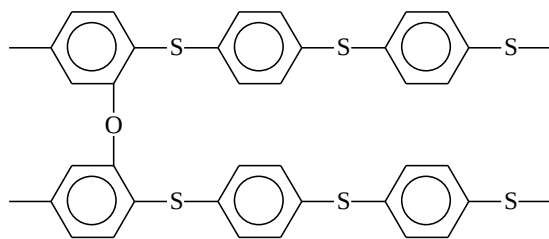


Рис. 7. Механизм сшивания ПФС во время термообработки

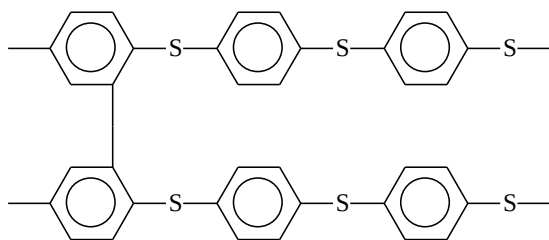
Возможные структурные изменения отвержденных ПФС включают: удлинение цепи, термическое сшивание и окислительное сшивание [13].

Очевидно, у нас формируется сшитая структура путём термического отверждения, так как постобработка проводилась в присутствии кислорода, т.е. происходило окислительное сшивание.

Как показывают данные ИК-спектроскопии, термическая обработка ниже 320 °C приводит к частичной сшивке с образованием арилового эфира: две макромолекулярные цепи ПФС связываются атомом кислорода, как показано на приведенной ниже схеме, в связи с чем показатель текучести расплава незначительно снижается.



При термической обработке ПФС выше 320 °С в структуре полимера образуются не только ариловые эфиры, но и связи между фенильными группировками [17, 18]:



Эти изменения в структуре ПФС подтверждаются снижением показателя текучести расплава (табл. 8).

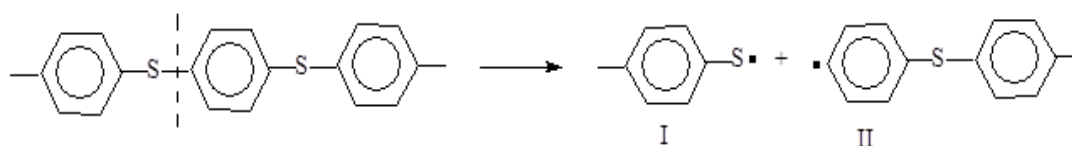
Таблица 8

ДСК анализы ТО образцов ПФС

ПФС Время выдерж., мин / Темп. ТО, °С	$T_{пл}$, °С	$T_{кр}$, °С	χ , %	ПТР, г/10 мин
без ТО	284,5	251,6	44,60	вытек
300/290	288,2	255,3	39,49	не течет
300/310	287,8	251,7	42,00	221,0
300/330	284,4	242,2	37,78	210,0
300/350	282,3	240,6	40,35	131,7
300/370	278,8	243,8	34,04	39,6
300/390	250,0	174,7	33,28	вытек

Все полученные высокотекучие ПФС после термической обработки при выбранных температурных и временных режимах становятся вязкотекучими и значения их ПТР значительно снижаются (табл. 8). Увеличение времени ТО ПФС приводит к постепенному снижению температур плавления и кристаллизации, а также к снижению степени кристалличности. Данные изменения свойств связаны со структурными изменениями полимерного материала. Сшивки приводит к затруднению процессов кристаллизации и, как следствие, к снижению температур плавления и кристаллизации, а также степени кристалличности. При этом закономерно снижается ПТР, так как сшивка повышает вязкость расплава.

Примечательно, что после обработки при температуре 390 °С наблюдается обратное повышение ПТР до очень высоких значений, что характерно для несшитых низкомолекулярных образцов, при этом температуры плавления и кристаллизации принимают самые низкие значения. По-видимому, при этих условиях ТО процессы деструкции преобладают над процессами структурирования. Деструкция происходит по свободно-радикальному механизму с гомолитическим распадом слабых связей и образованием тиольных I и арильных II свободных радикалов:



При рекомбинации данных радикалов возникают разветвленные олигофениленсульфиды с высокой текучестью расплава в отличие от исходного низкомолекулярного ПФС, имеющего линейную структуру.

При этом следует также отметить, что термическая устойчивость термообработанных образцов повышается. Так, например, при 2 % потере массы термическая устойчивость термообработанных ПФС при температурах 310–370 °С повышается на 44–57 °С по сравнению с исходным образцом, в то время как у термообработанного при 390 °С термостойкость падает на 20 °С (табл. 9).

Повышение термостойкости термообработанных образцов связано с образованием полимера с высокой плотностью сетки на первой стадии термоокислительной деструкции. При 5, 10 и 50 % потере массы разница между исходным и термообработанными образцами ПФС составляет около 5 °С в сторону увеличения термической устойчивости обработанного полимера.

Термическая обработка в течение 5 часов при 330 °С приводит к снижению ПТР (табл. 10), хотя механические свойства остаются достаточно низкими. Однако можно отметить значительное повышение предела прочности при изгибе и растяжении, а также относительное удлинение при разрыве. Дальнейшее повышение температуры термической обработки до 350 °С приводит к более значительному снижению ПТР и повышению прочности.

Таблица 9

Влияние режимов термической обработки на термические свойства ПФС

Режимы ТО мин/°С	Температура потери массы на воздухе, °С			
	2 %	5 %	10 %	50 %
Без ТО	420	476	490	590
300/290	467	483	495	592
300/310	468	483	495	595
300/330	477	497	509	610
300/350	464	495	508	575
300/370	468	494	508	625
300/390	400	461	488	617

Таблица 10

Механические характеристики ТО ПФС

Режимы ТО, мин/°С	ПТР, г/10 мин	А _р , кДж/м ²		Е _{изг} , МПа	σ _{изг} , МПа	Е _{раст} , МПа	σ _{разр} , МПа	σ _{тек} , МПа	ε, %
		б/н	с/н						
Без ТО	334	3,9	–	3930	24,6	2910	7,0	–	0,5
300/330	294	3,2	–	3750	56,5	3090	33,4	–	1,3
300/350	85	6,3	1,6	3630	81,4	3030	46,0	–	1,7
300/370	7	8,5	1,7	3590	97,1	3590	73,3	77,2	6,4

Наиболее высокие механические свойства достигаются при термообработке в течение 5 часов при температуре 370 °С. При данном режиме заметно происходит значительное снижение ПТР, повышение ударной вязкости и относительного удлинения. Также повышаются прочности при изгибе и растяжении на 395 и 1050 % соответственно по сравнению с образцом, не прошедшим термическую обработку. При этом наблюдается появление предела текучести при растяжении, что свидетельствует о возможности пластической деформации данного образца.

Таким образом, наблюдаемые изменения свойств свидетельствуют о прохождении процесса структурирования, приводящего к повышению упруго-прочностных и пластических свойств ПФС.

Заключение

С целью совершенствования технологии получения полифениленсульфида исследован процесс поликонденсации девятиводного сульфида натрия и 1,4-дихлорбензола в среде N-метилпирролидона в присутствии новых каталитических систем на основе модифицированного монтмориллонита. В ходе работы разработан процесс получения полифениленсульфида с улучшенным комплексом свойств, перспективный для масштабирования. В отличие от существующей технологии, предложенный процесс является более экономичным за счёт снижения себестоимости катализатора и сокращения времени синтеза.

В результате проведенных исследований показано, что роль состава катализаторов в реакции поликонденсации при синтезе полифениленсульфидов является весьма существенной; выявлены перспективы, которые открывают возможность снижения стоимости катализаторов и повышения их эффективности.

Библиография

1. Tabor B.J., Magre E.P., Boon J. The crystal structure of poly-*p*-phenylene sulphide // *Eur. Polym. J.* 1971. V. 7. P. 1127
2. Lu D., Mai Y.-W., Li R.K.Y., Ye L. Impact strength and crystallization behavior of nano-SiO₂/poly(phenylene sulfide) (PPS) composites with heat treated PPS. // *Macromol. Mater. Eng.* 2003. V. 288. P. 693.
3. Шаббаев, А.С. Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Новый метод исследования термической деструкции полисульфонов // *Высокомолек. соед. Б.* 2017. Т. 59, № 2. С. 168–176.
4. Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Джандигова З.В., Мурзамуратова Л.С., Цурова А.Т., Хаширова С.Ю. Исследование влияния катализаторов, температуры и давления на синтез полифениленсульфида // *Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: материалы XV международной научно-практической конференции. Нальчик: Принт Центр, 2019. С. 268–271.*
5. Мамхегов Р.М., Курданова Ж.И., Шахмурзова К.Т., Байказиев А.Э., Хаширова С.Ю., Мурзаканова М.М. Исследование влияния катализаторов, температуры и давления на синтез полифениленсульфида // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8, № 3. С. 59–62.*
6. Murzakanova M.M., Borukaev T.A., Mikitaev A.K. Development of an efficient method for polyphenylene sulfide production // *Inorganic materials: applied research.* 2018. Т. 9, N 4. С. 634–638.
7. Джандигова З.В., Мурзамуратова Л.С., Мурзаканова М.М., Хаширова С.Ю., Мамхегов Р.М. Методика очистки полифениленсульфида // *Перспектива-2019: материалы Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Нальчик: 2019. С. 143–146.*
8. Мамхегов Р.М., Мурзаканова М.М., Джандигова З.В., Мурзамуратова Л.С., Башоров М.Т., Мусаев Ю.И. Разработка методики очистки полифениленсульфида // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2018. Т. 8, № 3. С. 63–67.*
9. Kim M., Lee J., Roh H.Y., Kim D., Byeon J., Park J. Effect of covalent functionalization of MWCNTs on the thermal properties and non-isothermal crystallization behaviors of PPS composites // *Polymers.* 2017. № 9. P. 460.
10. Tyagi B., Chudasama C.D., Jasra R.V. Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.* 2006. V. 64, N 2. P. 273–278.
11. Zhou L., Chen H., Jiang X., Lu F., Zhou Y., Yin W., Ji X. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2009. V. 332, N 1. P. 16–21.
12. Битт В.В., Кудрявцева М.В., Иванов А.Н., Калугина Е.В., Саморядов А.В., Приказчиков А.В. Модификация полифениленсульфида с помощью добавок // *Конструкции из композиционных материалов. 2016. № 3. С. 51–57.*
13. Xing S., Xu Zh., Deng B. Enhanced oxidation resistance of polyphenylene sulfide composites based on montmorillonite modified by benzimidazolium // *Polymers.* 2018. N 10. P. 83–97.
14. Lee S., Kim D., Park J., Park M., Joh H., Ku B. Effect of Curing Poly(*p*-Phenylene Sulfide) on Thermal Properties and Crystalline Morphologies // *Advances in Chemical Engineering and Science.* 2013. N 3. P. 145–149.
15. Hawkins R. T. Chemistry of the Cure of Poly(*p*-phenylene Sulfide) // *Macromolecules.* 1976. V. 9, N 2. 1976. P. 189–194.
16. Mokhtari J., Shams-Nateri A., Ferdosi P. Synthesis and characterization of novel reactive dyes with simultaneous insect-repellent and anti-bacterial properties // *Fibers and Polymers.* 2014. V. 15, N 7. P. 1369–1374.
17. An Y., Yu Sh., Li Sh., Wang X., Yang W., Yousefzadeh M., Bubakir M., Li H. Melt-electrospinning of Polyphenylene Sulfide // *Fibers and Polymers.* 2018. V. 19, N 12. P. 2507–2513.
18. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. 283 с.

СТРУКТУРА И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СЛОИСТОСИЛИКАТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

*Цурова А.Т.¹, Хаширова С.С.², Микитаев М.А.^{2,3}, Дубовицкая Л.Л.⁴, Крамаренко Г.В.⁴, Ошхунов М.М.²

¹*Ингушский государственный университет*

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

³*Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии Госкорпорации «Росатом»*

⁴*Российский государственный университет туризма и сервиса*

*tsurova.ashat@yandex.ru

Проведен анализ работ по методам получения слоистосиликатных нанокмпозитов (смешение в расплаве и in situ). Рассмотрены способы добавления монтмориллонита в процессе получения нанокмпозита. Доказано, что добавление монтмориллонита даже в малых количествах улучшает свойства полимера. Приведено три вида слоистосиликатных полимерных нанокмпозитов. Показано значение уровня интеркаляции и эксфолиации полимерных цепей в галереях слоистого силиката для получения нанокмпозитов.

Ключевые слова: монтмориллонит, нанокмпозит, модификация, структура.

STRUCTURE AND FABRICATION METHODS LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES

Tsurova A.T.¹, Khashirova S.S.², Mikitaev M.A.^{2,3}, Dubovitskaya L.L.⁴, Kramarenko G.V.⁴, Oshkhunov M.M.²

¹*Ingush State University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

³*Leading Research Institute of Chemical Technology of "Rosatom" State Corporation*

⁴*Russian State University of Tourism and Service*

An analysis of works on methods for the production of layered silicate nanocomposites: melt mixing and in situ mixing has been carried out. Methods of montmorillonite addition during nanocomposite production are considered. It is proved that the addition of montmorillonite, even in small amounts, improves the polymer properties. Three types of layered silicate polymer nanocomposites are presented. The importance of intercalation level and exfoliation of polymer chains in galleries of layered silicate for obtaining layered silicate nanocomposites is shown.

Keywords: montmorillonitenanocomposite, modification, structure.

Существует несколько распространенных методов получения слоистосиликатных нанокмпозитов: смешение в расплаве и полимеризационное наполнение in situ. В обоих случаях применяется органоглина для улучшения свойств полимеров.

Метод смешения в расплаве заключается в получении полимерных нанокмпозитов в расплаве (экструзионный) – в смешении расплавленного полимера с органоглиной. В ходе интеркаляции полимерные цепи в существенной степени теряют конформационную энтропию. Вероятной движущей силой для этого процесса является важный вклад энтальпии взаимодействия полимер–органоглина при смешении (рис. 1). Полимерные нанокмпозиты на основе органоглин успешно получают экструзией [1].

Преимуществом экструзионного метода является отсутствие каких-либо растворителей, что исключает наличие вредных стоков [2]; скорость процесса значительно выше; технологическое оформление производства более простое. То есть для получения полимерных нанокмпозитов в промышленных масштабах экструзионный метод является наиболее предпочтительным, требующим меньших затрат на сырьё и обслуживание технологической схемы. Этот метод уже используется, например, для смешения полипропилена, полиэтилена, полиамида, поливинилхлорида с органоглиной.

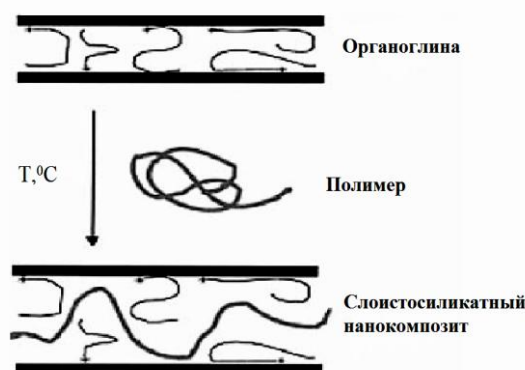


Рис. 1. Схема получения нанокомпозита смешением в расплаве

Качество нанокомпозитов, получаемых методом смешения в расплаве, определяется возможностями используемого экструдера. При двухстадийном смешении в двухшнековом экструдере типа BUSS с высокой скоростью сдвига и с использованием поверхностно-активных добавок были получены наилучшие результаты [3–7].

Впервые внедрением ε -капролактама в межслоевое пространство монтмориллонита с последующей его полимеризацией *in situ* (рис. 2) в 1988 г. в «Центральной научно-исследовательской лаборатории» промышленного концерна «Toyota» (Япония) был синтезирован полиамид-6/слоистосиликатный нанокомпозит. Исследования показали, что слоистый силикат в небольших количествах заметно улучшает механические свойства нанокомпозита [8].

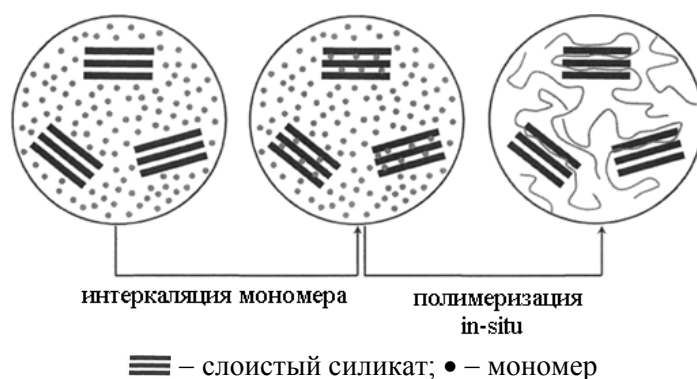


Рис. 2. Схема получения слоистосиликатного нанокомпозита методом *in situ*

Значительный прогресс в создании полимер-слоистосиликатных нанокомпозитов с улучшенными физическими и механическими свойствами, по сравнению с исходным полимером и традиционными дисперсно-наполненными композитами, был достигнут лишь в 90-х годах [9, 10].

При получении слоистосиликатных нанокомпозитов методом *in situ* монтмориллонит насыщают мономером таким образом, что полимер образуется между слоями наносиликата.

При полимеризации полярных мономеров метод *in situ* наиболее эффективен. Например, при полном диспергировании натриевого монтмориллонита в воде были получены слоистосиликатные нанокомпозиты на основе полистирола, сополимера стирола и акрилонитрила полиметилметакрилата [11–13], поливинилового спирта (ПВС) [14, 15], полиэтиленоксида (ПЭО) [16–18], полиакриловой кислоты (ПАК) [19], поливинилпирролидона (ПВП) [20].

Методом интеркаляционной полимеризации были синтезированы нанокомпозиты на основе ПЭТФ [21, 22], полиимида [23], термореактивных полимеров (например, в работах [24, 25] изучены особенности влияния природы органоглины и условий получения на характеристики слоистосиликатных нанокомпозитов на основе эпоксидных смол) [26].

Авторами работы [27] предложен новый способ синтеза слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полистирола: инициатор «живой» радикальной полимеризации закрепляли в межслоевом пространстве монтмориллонита посредством катионного обмена с ионами натрия, что позволило полимеризовать стирол в межслоевых галереях монтмориллонита с расшелушиванием слоистого силиката образующимся полимером. Структуры слоистосиликатных нанокомпозитов классифицируются в соответствии с уровнем интеркаляции и эксфолиации полимерных цепей в галереях слоистого силиката.

Известно три вида слоистосиликатных полимерных нанокомпозитов (рис. 3).

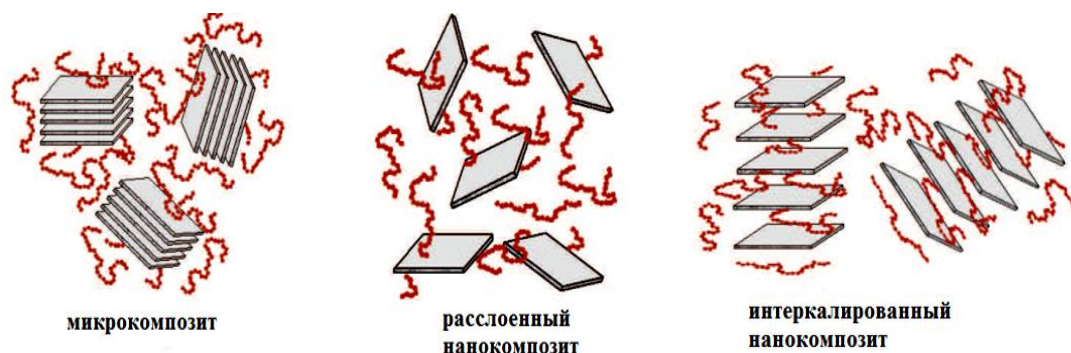


Рис. 3. Возможные структуры слоистосиликатного нанокомпозита

В обычном микрокомпозите молекулы полимера не проникают между слоями силиката, и частицы слоистого силиката имеют размеры до нескольких микрометров. Интеркалированный нанокомпозит образуется, если молекулы полимера проникают в межслоевое пространство монтмориллонита, что увеличивает межплоскостное расстояние, но сохраняет упорядоченную слоистую структуру минерала. Третий нанокомпозит – эксфолированный с расслоением частиц силиката на единичные нанослои. Чаще всего получаются смешанные нанокомпозиты, содержащие указанные выше структуры в различных пропорциях.

При получении слоистосиликатных нанокомпозитов важно знать степень интеркаляции/эксфолиации и его влияние на свойства композита. Для этих целей применяют основной применяемый метод – рентгеноструктурный анализ (РСА).

Необходимо отметить, что для исходного глинистого минерала наблюдается пик в области $2\Theta = 7,5^\circ$ (рис. 4, кривая (a)). При введении в полимер органоглины в количестве 2, 4, 6 % (масс.) появляются пики в области $2\Theta = 2,5^\circ$, что говорит об образовании смешанной структуры нанокомпозита [28].

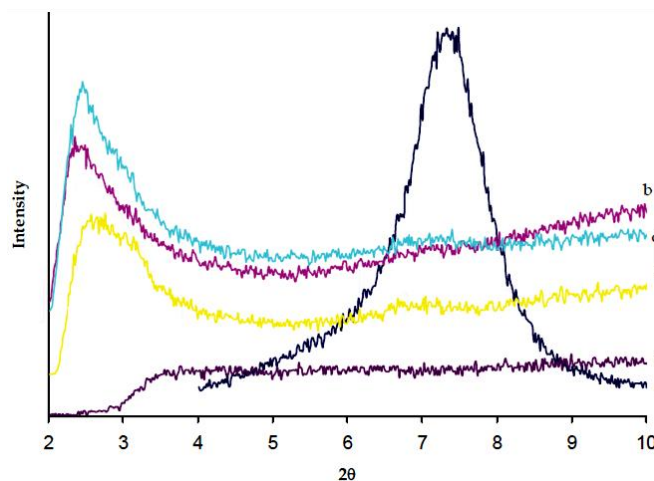


Рис. 4. Данные рентгеноструктурного анализа для Na^+MMT (a); ПЛ+ ММТ(2%) (b); ПЛ+ ММТ(4 %) (c); ПЛ+ ММТ(6 %) (d); ПЛ+ ММТ(2 %) (e), обработанные ультразвуком

К сожалению, возможности рентгеноструктурного анализа ограничены и не позволяют получить данные о пространственном распределении наносиликата в матрице полимера. Некоторые алюмосиликаты характеризуются отсутствием ярко выраженных базовых пиков, что создает сложности при сравнении исходного и интеркалированного силиката, поэтому в дополнение к РСА используют сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), атомно-силовую микроскопию (АСМ).

Библиография

1. Грим Р.Э. Минералогия и практическое применение глин. М.: Мир, 1967. 264 с.
2. Слепцова С.А., Афанасьева Е.С., Григорьева В.П. Структура и триботехнические свойства политетрафторэтилена, модифицированного слоистыми силикатами // Трение и износ. 2009. Т. 30, № 6. С. 587–593.

3. Крыжановский В.К., Бурлов В.Ф., Паниматченко А.Д., Крыжановская Ю.В. Технические свойства полимерных материалов. СПб.: Профессия, 2003. С. 240.
4. Usuki A., Kojima M., Kawasumi Y., Okada A., Fukushima Y. Synthesis of nylon 6-clay hybrid // J. Master Res. 1993. V. 8. P. 1179–1184.
5. Kojima M., Usuki A., Kawasumi Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid // J. Polym. Sci. 1993. V. 31. P. 1755–1758.
6. Kojima M., Usuki A., Kawasumi Y., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Sorption of water in nylon 6-clay hybrid // J. Polym. Sci. 1993. V. 49. P. 1259.
7. Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid // J. Polym. Sci. 1993. V. 31. P. 2493.
8. Цурова А.Т., Мамхегов М.Р., Лигидов М.Х. Свойства слоистосиликатных нанокомпозитов на основе полиамида-6 и модифицированного монтмориллонита, полученных методом *in situ* // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2016. Т. VI, № 3. С. 54.
9. Чвалун С.Н. Полимерные нанокомпозиты // Природа. 2000. № 7. С. 22–30.
10. Chang J.-H., Kim S.J., Joo Y.J. Poly (ethylene terephthalate) nanocomposites by *in situ* interlayer polymerization: the thermo-mechanical properties and morphology of the hybrid fibers // Polymer. 2004. V. 45. P. 919–926.
11. Lee D.C., Jang L.W. Preparation and characterization of PMMA-clay hybrid composite by emulsion polymerization // Appl. Polym. Sci. 1996. V. 61. P. 1117.
12. Noh H.G., Lee D.C. Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization // Polym. Bull. 1999. V. 74. P. 2811.
13. Bandyopadhyay S., Giannelis E.P. Thermal and thermo-mechanical properties of PMMA nanocomposites // Polym. Mater. Sci. Eng. 2000. V. 82. P. 208.
14. Greenland D.J. Adsorption of polyvinylalcohols by montmorillonite // J. Colloid Sci. 1963. V. 18. P. 647–664.
15. Ogata N., Kawakage S., Ogihara T. Poly(vinyl alcohol)-clay blend prepared using water as solvent // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. P. 573–581.
16. Parfitt R.L., Greenland D.J. Adsorption of poly(ethylene glycols) on montmorillonites // Clay Mineral. 1970. V. 8. P. 305–323.
17. Zhao X., Urano K., Ogasawara S. Adsorption of polyethylene glycol from aqueous solutions on montmorillonite clays // Colloid Polym. Sci. 1989. V. 67. P. 899–906.
18. Billingham J., Breen C., Yarwood J. Adsorption of polyamine, polyacrylic acid and polyethylene glycol on montmorillonite: an *in situ* study using // ATR-FTIR, Vibr. Spectrosc. 1997. V. 14. P. 19–34.
19. Sekelik D.J., Nazarenko S.S., Schiraldi D.A. Oxygen barrier properties of crystallized and talc-filled poly(ethylene terephthalate) // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1999. V. 37. P. 847.
20. Levy R.F., Francis C.W. Interlayer adsorption of polyvinylpyrrolidone on montmorillonite // J. Colloid Interface Sci. V. 50. 1975. P. 442–450.
21. Davis C.H., Mathias L.J., Gilman J.W., Schiraldi D.A., Shilda J.R., Sutto T.E., Delong H.C. Effects of melt-processing conditions on the quality of poly(ethylene terephthalate) montmorillonite clay nanocomposites // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 2002. V. 40. P. 2661–2666.
22. Imai Y., Nishimura S., Abe E., Tateyama V., Abiko A., Yamaguchi A., Aoyama T., Taguchi H. High-modulus poly(ethylene terephthalate)/expandable fluorine mica nanocomposites with a novel reactive compatibilizer // Chem. Mater. 2002. V. 14. P. 477.
23. Messersmith P.B., Giannelis E.P. Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites // Chem Mater. 1994. V. 6. P. 1719.
24. Lan T.A., Pinnavaia T.J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites // Chem Mater. 1994. V. 6. P. 2216.
25. Lan T.C., Kaviratna P.D., Pinnavaia T.H. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites // Chem Mater. 1995. V. 7. P. 2144.
26. Чвалун С.Н., Новокшокова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризации *in-situ* // Рос. хим. ж. 2008. Т. III, № 5. С. 52–57.
27. Burnside S.D., Giannelis E.P. Synthesis and properties of new poly(dimethylsiloxane) nanocomposites // Chem. Mater. 1995. V. 7. P. 1596.
28. Ali O. Polymer/clay nanocomposites // Nanotechnology and Nanomaterials Advances in Diverse Industrial Applications of Nanocomposites. 2011. V. 1. P. 113–138.

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 Cyr 14 пт; поля страницы: слева – 3 см, справа – 1 см, сверху – 2,0 см, снизу – 2,5 см.

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

2.2. Статья должна включать:

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

- подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления литературы:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

Ответственный секретарь редакции – **Долбин Игорь Викторович**.

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

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

Для выкупа дополнительных номеров журнала необходимо передать в редакцию (ИПЦ КБГУ) письмо-заявку с указанием номера и количества экземпляров журнала и перечислить на р. сч. КБГУ плату из расчета 25 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 22.07.11 г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

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

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

Стоимость журнала по подписке, согласно Каталогу «Пресса России», с учетом расходов по доставке журнала по территории России, составляет 378 руб. (в т.ч. НДС).

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

Авторский указатель Т. XI, 2021

А

- Алоев В.З., Жирикова З.М.** № 2, с. 23–28
Исследование механизма формирования структуры и свойств наноструктурированных полимерных материалов
- Алоев В.З., см. Жирикова З.М.**
- Аттаева Л.М., см. Квашин В.А.**
- Атлуханова Л.Б., Долбин И.В., Козлов Г.В., Кумышева Ю.А.** № 2, с. 29–33
Количественное описание дисперсии углеродных нанотрубок в полимерной матрице нанокмполитов
- Атлуханова Л.Б., Долбин И.В., Козлов Г.В., Кумышева Ю.А.** № 2, с. 34–39
Природа армирующего элемента в нанокмполитах полимер/углеродные нанотрубки
- Атлуханова Л.Б., см. Гусейнов М.К.**
- Атлуханова Л.Б., см. Труженикова С.Е.**
- Афаунов Ш.А., см. Ржевская Е.В.**

Б

- Байказиев А.Э., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.Ю.** № 4, с. 16–19
Синтез нового блок-сополимера, содержащего кетоксиматные группы, и модификация им промышленного полифениленэ-фирсульфона
- Балаева С.М., см. Беева Д.А.**
- Барашев М.Н., см. Дышеков А.А.**
- Башоров М.Т., см. Мурзаканова М.М.**
- Башоров М.Т., см. Мусов Х.В.**
- Беева Д.А., Беев А.А., Балаева С.М., Гринева Л.Г., Сапаев Х.Х.** № 1, с. 37–41
Адгезионные свойства полигидроксиэфиров
- Беев А.А., Хаширова С.Ю., Слонов А.Л., Мусов И.В., Беева Д.А., Кушхов Х.Б., Тхамоков А.М.** № 4, с. 20–28
Полиэфиримидные полимерные композиты, наполненные аппретированными углеродными волокнами
- Беев А.А., см. Беева Д.А.**
- Беева Д.А., см. Беев А.А.**
- Бечелова А.Р., см. Тхабисимова М.М.**
- Борукаев Т.А., Слонов А.Л., Шаов А.Х.** № 1, с. 42–48
Влияние углеродсодержащих наполнителей на электрические свойства полиэтилена высокой плотности
- Борукаев Т.А., Саламов А.Х., Маламатов А.Х., Машуков Н.И.** № 4, с. 29–41
Сложные полиэфиры на основе адипиновой кислоты и различных диолов

В

- Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Кяров А.А., Кишева Ф.А.** № 1, с. 49–54
Исследование совместного электровосстановления ионов ред-коземельных металлов (La, Ce) с фторсиликат-ионами на вольфрамовом электроде в расплаве K, Na/Cl при 973 K
- Виндижева А.С., см. Цурова А.Т.**
- Виндижева А.С., см. Цурова А.Т.**

Г

- Гринева Л.Г., см. Беева Д.А.**
Гусейнов М.К., Долбин И.В., Козлов Г.В., Атлуханова Л.Б. № 1, с. 26–31
 Формирование жгутов углеродных нанотрубок
 и их влияние на свойства нанокомпозитов

Д

- Давыдова В.В., см. Ржевская Е.В.**
Данилова-Волковская Г.М., см. Мурзаканова М.М.
Долбин И.В., см. Атлуханова Л.Б.
Долбин И.В., см. Атлуханова Л.Б.
Долбин И.В., см. Гусейнов М.К.
Долбин И.В., см. Магомедов Гас.М.
Долбин И.В., см. Труженикова С.Е.
Дохов М.П., Шериева Э.Х. № 3, с. 9–14
 Смачиваемость тугоплавких боридов непереходными
 и несколькими переходными металлами группы железа
 и расчет их межфазных характеристик
Дохов М.П., Шериева Э.Х. № 3, с. 15–19
 Смачивание меди с гальваническим покрытием жидким
 индием в сверхвысоком вакууме и газовой среде и расчет
 их межфазных характеристик в зависимости от температуры
Дубовицкая Л.Л., см. Шабает А.С.
Дубовицкая Л.Л., см. Цурова А.Т.
Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Барашев М.Н., Савинцев А.П. № 1, с. 5–9
 Тензор Грина для векторного волнового уравнения и модифи-
 цированное первое борновское приближение теории рассеяния
 II. Расчет амплитуды рассеянной волны для модифицированной
 кинематической теории рентгеновской дифракции
Дышеков А.А., Хапачев Ю.П., Савинцев А.П. № 2, с. 5–9
 Бескоординатное представление уравнений
 Максвелла с источниками

Е

- Есанкулова М.Х., см. Тхабисимова М.М.**
Евлосев А.В., см. Хамхоев Б.М.
Евлосев А.В., см. Хамхоев Б.М.

Ж

- Жанситов А.А., см. Шахмурзова К.Т.**
Желихажев Р.Н., см. Хамхоев Б.М.
Жирикова З.М., Алоев В.З. № 4, с. 4–11
 Взаимосвязь фрактальных характеристик и степени
 кристалличности для аморфно-кристаллических полиэтиленов
Жирикова З.М., см. Алоев В.З.

И

- Иванова Л.В., см. Магомедов Гас.М.**

К

- Казанчева Л.А., Мирзоева А.А., Кумышева Ю.А., Тлупов Т.Х., Мирзоева А.Х., Сасиков Т.А.** № 1, с. 55–57
Некоторые особенности миграции бора в природных водах КБР
Казанчева Л.А., см. Мирзоева А.А.
- Карданова М.Р.,** см. Тхабисимова М.М.
- Квашин В.А., Цаххаева З.С., Шамарина М.А., Агтаева Л.М.** № 3, с. 26–28
Исследование химического состава плодов *Hipporphae Rhamnoides* L., произрастающей в пойме реки Малка
Кишева Ф.А., см. Виндижева М.К.
- Козлов Г.В.,** см. Атлуханова Л.Б.
- Козлов Г.В.,** см. Атлуханова Л.Б.
- Козлов Г.В.,** см. Гусейнов М.К.
- Козлов Г.В.,** см. Труженикова С.Е.
- Коков А.В.,** см. Хамхоев Б.М.
- Крамаренко Г.В.,** см. Цурова А.Т.
- Крымукова И.А.,** см. Мирзоева А.А.
- Куготова А.М.,** см. Хамхоев Б.М.
- Куготова А.М.,** см. Хамхоев Б.М.
- Куготова А.М.,** см. Хамхоев Б.М.
- Кумышева К.А.,** см. Мирзоева А.А.
- Кумышева Ю.А.,** см. Атлуханова Л.Б.
- Кумышева Ю.А.,** см. Атлуханова Л.Б.
- Кумышева Ю.А.,** см. Казанчева Л.А.
- Кумышева Ю.А.,** см. Мирзоева А.А.
- Кунижев Б.И.,** см. Хамхоев Б.М.
- Кунижев Б.И.,** см. Хамхоев Б.М.
- Кунижев Б.И.,** см. Хамхоев Б.М.
- Кунижев Б.И.,** см. Хамхоев Б.М.
- Кунижев Б.И.,** см. Хамхоев Б.М.
- Кунижев Б.И.,** см. Хамхоев Б.М.
- Курданова Ж.И.,** см. Шахмурзова К.Т.
- Кушхов Х.Б.,** см. Беев А.А.
- Кяров А.А.,** см. Виндижева М.К.

М

- Магомедов Гас.М., Магомедов Гус.М., Долбин И.В., Иванова Л.В.** № 3, с. 20–25
Фрактальная модель формирования контактов фаз для нанокompозитов полимер/углеродные нанотрубки (нанофибры)
Магомедов Гус.М., см. Магомедов Гас.М.
- Маламатов А.Х.,** см. Борукаев Т.А.
- Мамхегов Р.М.,** см. Мурзаканова М.М.
- Мамхегов Р.М.,** см. Мурзаканова М.М.
- Машуков Н.И.,** см. Борукаев Т.А.
- Мдиванова И.Р.,** см. Мусов Х.В.
- Микитаев М.А.,** см. Мурзаканова М.М.
- Мирзоева А.А., Казанчева Л.А., Кумышева Ю.А., Тлупов Т.Х., Кумышева К.А., Крымукова И.А.** № 1, с. 58–61
Процессы миграции комплексобразующих ионов марганца в водных экосистемах
Мирзоева А.А., см. Казанчева Л.А.

Мирзоева А.Х., см. Казанчева Л.А.		
Мишенина И.В., см. Темираев К.Б.		
Мишенина И.В., см. Темираев К.Б.		
Молоканов Г.О., см. Ржевская Е.В.		
Мукожева Р.А., см. Виндижева М.К.		
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М.,	№ 3,	с. 29–36
Хаширов А.А., Тхакахов Р.Б., Башоров М.Т.		
Исследование процесса очистки полиэфирэфиркетона		
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Хаширова С.С.	№ 3,	с. 37–40
Цвиттер-ионы акриловой и метакриловой кислот гуанидина и аминогуанидина		
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Ошхунов М.М., Санакоева М.О.	№ 3,	с. 41–44
Электропроводящие свойства полимеров, содержащих в основной цепи пиррольные фрагменты		
Мусаев Ю.И., см. Байказиев А.Э.		
Мусаева Э.Б., см. Байказиев А.Э.		
Мусаева Э.Б., см. Мусаев Ю.И.		
Мусаева Э.Б., см. Мусаев Ю.И.		
Мусов И.В., см. Беев А.А.		
Мурзаканова М.М., Мамхегов Р.М., Хаширов А.А.,	№ 4,	с. 42–53
Микитаев М.А., Данилова-Волковская Г.М.		
Полифениленсульфид – перспективный конструкционный материал: синтез и свойства		
Микитаев М.А., см. Цурова А.Т.		
Микитаев М.А., см. Шабаев А.С.		
Мусов И.В., см. Мусов Х.В.		
Мусов Х.В., Тлупов А.Ф., Мдиванова И.Р.,	№ 4,	с. 12–15
Мусов И.В., Хаширов А.А., Башоров М.Т.		
Исследование физико-механических свойств композиционных материалов на основе полибутилентерефталата, суперконцентратов слоистосиликатных наночастиц и углеродных нанотрубок в циклическом бутилентерефталате		

О

Ошхунов М.М., см. Мусаев Ю.И.
Ошхунов М.М., см. Цурова А.Т.

Р

Ржевская Е.В., Афаунов Ш.А.,	№ 3,	с. 45–52
Молоканов Г.О., Давыдова В.В., Тхакахов Р.Б.		
Композитные материалы на основе поликарбоната и циклического олигомера бутилентерефталата		
Реуцкая Н.С., см. Тхабисимова М.М.		

С

Савинцев А.П., см. Дышеков А.А.
Савинцев А.П., см. Дышеков А.А.
Саламов А.Х., см. Борукаев Т.А.
Санакоева М.О., см. Мусаев Ю.И.
Сапаев Х.Х., см. Беева Д.А.
Сасиков Т.А., см. Казанчева Л.А.

Слонов А.Л., см. Беев А.А.
Слонов А.Л., см. Борукаев Т.А.

Т

- Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Шетов Р.А.** № 2, с. 40–43
Синтез поли(*мета*-фениленизофталамида)
- Темираев К.Б., Худоян М.В., Мишенина И.В., Шустов Г.Б., Шетов Р.А.** № 2, с. 44–47
Структурный анализ плотности ароматических сополиэфирсульфонформалей
- Тешев Р.Ш., см. Хамхоев Б.М.**
Тешев Р.Ш., см. Хамхоев Б.М.
- Тлупов А.Ф., см. Мусов Х.В.**
Тлупов Т.Х., см. Казанчева Л.А.
Тлупов Т.Х., см. Мирзоева А.А.
- Торшхоева З.С., см. Хамхоев Б.М.**
Торшхоева З.С., см. Хамхоев Б.М.
Торшхоева З.С., см. Хамхоев Б.М.
Торшхоева З.С., см. Хамхоев Б.М.
Торшхоева З.С., см. Хамхоев Б.М.
- Труженикова С.Е., Долбин И.В., Атлуханова Л.Б., Козлов Г.В.** № 1, с. 32–36
Взаимосвязь структуры и степени агрегации нанонаполнителя для полимерных нанокомпозитов
- Тхабисимова М.М., Бечелова А.Р., Карданова М.Р., Реуцкая Н.С., Есанкулова М.Х.** № 1, с. 10–14
Исследование модели процесса теплопередачи в замерзающем и оттаивающем грунте
- Тхакахов Р.Б., см. Мурзаканова М.М.**
Тхакахов Р.Б., см. Ржевская Е.В.
Тхамоков А.М., см. Беев А.А.

Х

- Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Куготова А.М., Тешев Р.Ш.** № 1, с. 15–18
Электрооптические исследования монокристаллов некоторых сплавов соединений $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$)
- Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Куготова А.М., Тешев Р.Ш.** № 1, с. 19–25
Исследование спектра поглощения видимого света монокристаллами твердых растворов $\beta\text{-Tl}_{1-x}\text{Cu}_x\text{InS}_2$ ($0 \leq x \leq 0.015$)
- Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Коков А.В.** № 2, с. 10–14
Исследование некоторых электрических свойств монокристалла $\beta\text{-TlInS}_2$
- Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Евлоев А.В., Желихажев Р.Н.** № 2, с. 15–22
Оптические свойства монокристаллов $\beta\text{-TlInS}_2$
- Хамхоев Б.М., Кунижев Б.И., Торшхоева З.С., Евлоев А.В., Куготова А.М.** № 3, с. 5–8
Анизотропия оптических свойств слоистых полупроводников

Хапачев Ю.П., см. Дышеков А.А.
Хапачев Ю.П., см. Дышеков А.А.
Хаширов А.А., см. Мурзаканова М.М.
Хаширов А.А., см. Мурзаканова М.М.
Хаширов А.А., см. Мусов Х.В.
Хаширова С.С., см. Мусаев Ю.И.
Хаширова С.С., см. Цурова А.Т.
Хаширова С.Ю., см. Байказиев А.Э.
Хаширова С.Ю., см. Беев А.А.
Хаширова С.Ю., см. Цурова А.Т.
Хаширова С.Ю., см. Цурова А.Т.
Хаширова С.Ю., см. Шабаев А.С.
Хаширова С.Ю., см. Шахмурзова К.Т.
Худоян М.В., см. Темираев К.Б.
Худоян М.В., см. Темираев К.Б.

Ц

Цаххаева З.С. , см. Квашин В.А.		
Цурова А.Т., Виндижева А.С., Шокумова М.У., Хаширова С.Ю. Влияние суперконцентратов на основе полиамида-6/органомодифицированного монтмориллонита на свойства полиэтилентерефталата	№ 2,	с. 48–51
Цурова А.Т., Виндижева А.С., Шокумова М.У., Хаширова С.Ю. Исследование влияния структуры модификатора на свойства монтмориллонита	№ 2,	с. 52–56
Цурова А.Т., Хаширова С.С., Микитаев М.А., Дубовицкая Л.Л., Крамаренко Г.В., Ошхунов М.М. Структура и методы получения слоистосиликатных нанокомпозитов	№ 4,	с. 54–57

Ш

Шабаев А.С., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А., Дубовицкая Л.Л. Исследование газопроницаемости по водороду композиционных полимерных материалов на основе полиэфирэфиркетонов	№ 3,	с. 53–57
Шамарина М.А. , см. Квашин В.А. Шаов А.Х. , см. Борукаев Т.А. Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. Топливные элементы с протонообменной полимерной мембраной на основе Nafion: обзор	№ 3,	с. 58–64
Шериева Э.Х. , см. Дохов М.П. Шериева Э.Х. , см. Дохов М.П. Шетов Р.А. , см. Темираев К.Б. Шетов Р.А. , см. Темираев К.Б. Шокумова М.У. , см. Цурова А.Т. Шокумова М.У. , см. Цурова А.Т. Шустов Г.Б. , см. Темираев К.Б. Шустов Г.Б. , см. Темираев К.Б.		

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ XI, № 4, 2021

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

В печать 12.12.2021. Формат 60х84 ¹/₈.
6,97 усл.п.л. 7,0 уч.-изд.л.
Дата выхода в свет 16.12.2021.

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

Печать трафаретная. Бумага офсетная.
Тираж 1000 экз. Заказ № 119.

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