

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM VI, № 1, 2016

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

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

Редакционная коллегия

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

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

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2016

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2016

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011

Subscription index in the catalog «Russian Press» 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2016

© Kabardino-Balkarian State University, 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

Предисловие	5
Микитаев М.А., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Структурный анализ газопроницаемости композитов поливинилацетат/диоксид титана	6
Алтуева А.М., Шустов Г.Б., Машуков Н.И. Модификация ПЭВП трубных марок	10
Беев А.А., Микитаев А.К., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Черкесова Р.А., Цурова А.Т., Хакулова Д.М., Саламов А.Х. Синтез полисульфонов в условиях негомогенной поликонденсации	12
Беева Д.А., Хараева З.Ф., Беева З.А., Барокова Е.Б. Полигидроксиэфир в качестве субстрата биологически активных веществ	16
Беева Д.А., Лигидов М.Х., Беев А.А., Саламов А.Х., Барокова Е.Б. Полимерные композиты на основе бытовых отходов полиэтилентерефталата (ПЭТФ)	18
Долбин И.В., Козлов Г.В. Фрактальный анализ модифицированного полистирола . . .	22
Долбин И.В., Молоканов Г.О., Хаширова С.Ю. Исследование огне- и теплостойкости полисульфонов	26
Дудник А.Е., Языев Б.М., Чепурненко А.С., Денего А.С. Напряженно-деформированное состояние многослойной полимерной трубы при нелинейной ползучести	37
Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Жанситов А.А., Хаширов А.А. Исследование новых композитных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилата гуанидина с ионами кобальта	41
Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Гленкопачев М.Р. Получение и исследование новых комплексных соединений полиакрилата гуанидина с ионами железа	45
Кожаева З.Т., Борукаев Т.А., Кяров А.А. Конверсия гидроксильных и карбоксильных групп в процессе получения полиэфиров на основе алифатических дикарбоновых кислот и гликолей	49
Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Абазова А.Х., Кярова З.Х. Исследование механизма электровосстановления ионов церия и фторборат-ионов на вольфрамовом электроде и синтез соединений на их основе в эвтектическом расплаве К, Na, Cs/Cl при 823 К	52
Кушхов Х.Б., Абазова А.Х., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Кяров А.А., Кярова З.Х. Исследование процесса совместного электровосстановления ионов церия с ионами кобальта и бора и электрохимический синтез двойных боридов церия и кобальта из галогенидных расплавов	60
Моругова О.А., Борисова Н.В., Устинова Т.П. Изучение свойств разноокисленных отходов окси-ПАН и возможностей их использования	67
Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р. Синтез полифениленэфиркетонформальдоксимата и его использование в качестве модифицирующей добавки к ПБТФ и ПВХ	72
Слонов А.Л., Мусов И.В., Ржевская Е.В. Исследование влияния полиэтилена высокой плотности на свойства полипропилена и наполненных композитов на его основе	76
Отарова Р.М., Мазлоева А.М., Гукова М.А., Борукаев Т.А. Оценка антипирирующих свойств соли на основе меламина и борной кислоты	80
Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Казанчева Ф.К. Синтез и свойства галогенсодержащих полиариленэфиркетонсодержащих полиариленэфиркетонсодержащих полиариленэфиркетонсодержащих	84
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	88

CONTENTS

CHEMISTRY

Предисловие	5
Mikitaev M.A., Kozlov G.V., Mikitaev A.K. The structural analysis of gas permeability of composites poly(vinyl chloridevinyl acetate)/titanium dioxide	6
Altueva A.M., Shustov G.B., Mashukov N.I. Pipe grade HDPE modification	10
Beev A.A., Mikitaev A.K., Shahmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Cherkesova R.A., Tsurova A. T., Khakulova D.M., Salamov A.Kh. Synthesis polysulfones under polycondensation inhomogeneous	12
Beeva D.A., Kharaeva Z.F., Beeva Z.A., Barokova E.B. Polyhydroxyether as substrates biology active substances	16
Beeva D.A., Ligidov M.Kh., Beev A.A., Salamov A.H., Barokova E.B. Polymer composites based on waste polyethylenterephthalate (PET)	18
Dolbin I.V., Kozlov G.V. Fractal analysis of modified polystyrene.....	22
Dolbin I.V., Molokanov G.O., Khashirova S.Yu. Investigation Fire-and heat resistance polysulfones	26
Dudnik A.E., Yazyjev B.M., Chepurnenko S.A., Denego A.S. The stress-strain state of multi-layered plastic pipe at nonlinear creep	37
Isupova Z.Yu., Elcheparova S.A., Zhansitov A.A., Khashirov A.A. Investigation of new composite materials based on dialdehyde cellulose and acrylate guanidine with cobalt ions	41
Isupova Z.Yu., Elcheparova S.A., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Tlenkopachev M.R. Study of new composite materials of polyacrylate guanidine with iron ions	45
Kozhaeva Z.T., Borukayev T.A., Kyarov A.A. Conversion of the hydroxyl and carboxyl groups in the process of obtaining polyesters based on aliphatic dicarboxylic acids and glycols ...	49
Kushkhov H.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Abazova A.H., Kyarova Z.H. Investigation of the mechanism of electroreduction of cerium and fluoroborate ions on a tungsten electrode and the synthesis of compounds based on them in the eutectic K, Na, Cs/Cl melt at 823 K	52
Kushkhov H.B., Abazova A.H., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kyarov A.A., Kyarova Z.H. Investigation of joint electroreduction cerium ions with cobalt ions and boron and electrochemical synthesis double borides of cerium and cobalt from halide melts	60
Morugova O.A., Borisova N.V., Ustinova T.P. Properties of a different degree of oxidation of waste oxy-pan and their possible use	67
Musaev U.I., Musaeva E.B., Balaeva M.O., Kozhemova K.R., Gashaeva F.A. Synthesis of the polyphenylenetherketonformaloxymate and its use as the modifying additive to PBTF and PVC	72
Slonov A.L., Musov I.V., Rzhetskaya E.V. Study influence of high-density polyethylene on the properties of polypropylene and filled composites based on it	76
Otarova R.M., Mazloeva A.M., Gukova M.A., Borukayev T.A. Otaining of salts of melamine and mineral acids and their use as an effective flame retardants for polymers	80
Kharaev A.M., Bazheva R.C. Inarkieva Z.I., Kazancheva F.K. Synthesis and properties halogen-containing polyarylene ether ketones	84
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University»	88

Уважаемый читатель!

Этим выпуском ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (КБГУ) продолжает издание журнала «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» после его перерегистрации и появления в новом списке ВАК РФ.

С 2016 года в журнале, согласно решению ВАК РФ, будут представлены статьи по математике, физике, химии и электронике в статусе рекомендованных ВАК РФ для публикации материалов диссертаций.

Сегодня в КБГУ сконцентрирован значительный кадровый, научный, материально-технический, культурный, информационный и экономический потенциал. Свою миссию КБГУ определяет, как федеральный центр образования, науки, культуры, информации и просвещения.

По результатам мониторинга за 2004–2010 гг. КБГУ входил в первую десятку классических университетов России, а в 2012–2015 гг. вошел в ТОП–100 рейтинга вузов России и СНГ.

В числе 54 лучших вузов России КБГУ выиграл федеральный конкурс поддержки Стратегических программ развития вузов в 2012–2014 гг.

В КБГУ реализуются образовательные программы высшего, среднего, послевузовского и дополнительного профессионального образования.

Научно-исследовательская работа в университете ведется по 6 приоритетным направлениям развития науки, технологии и техники РФ (из 8 обозначенных направлений), 22 критическим технологиям России (в рамках списка критических технологий РФ, утвержденного Президентом Российской Федерации), 20 отраслям науки.

В журнале планируется продолжить публикацию статей на русском или английском языках, содержащих результаты актуальных фундаментальных и прикладных исследований, передовых наукоемких технологий, научных и научно-методических работ.

Ректорат КБГУ рассматривает продолжение выпуска журнала в новом формате, с расширенной редколлегией, как один из эффективных способов реализации важнейших стратегических задач, стоящих перед вузом в области образования и науки. Выполнение этой важной функции в решающей степени зависит от того, как сотрудники вуза, его структурные подразделения и авторы будут поддерживать журнал, представлять для публикации в журнале интересные материалы и предложения, рекламировать его издание, делать все возможное, чтобы журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета» не уступал лучшим изданиям аналогичного профиля.

Главный редактор журнала
«Известия Кабардино-Балкарского
государственного университета»,
президент КБГУ, профессор
Карамурзов Барасби Сулейманович

СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ/ДВУОКИСЬ ТИТАНА

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

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*mikitaev@mail.ru

Исследование дисперсно-наполненных композитов поливинилацетат/диоксида титана показало сильное влияние уровня межфазной адгезии на коэффициент диффузии этих материалов. Структурной основой этого эффекта является увеличение относительной доли плотноупакованных межфазных областей, непроницаемых для молекул диффузанта.

Ключевые слова: композит, диффузия, межфазная адгезия, плотноупакованные области, свободный объем.

THE STRUCTURAL ANALYSIS OF GAS PERMEABILITY OF COMPOSITES POLY(VINYL ACETATE)/TITANIUM DIOXIDE

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

Kabardino-Balkarian State University

The study of particulate-filled composites poly(vinyl acetate)/titanium dioxide has been shown strong effect of interfacial adhesion level on this material diffusivity. The enhancement of relative fraction of densely-packed interfacial regions, nonpermeable for diffusate molecules, is structural basis of this effect.

Keywords: composite, diffusion, interfacial adhesion, densely-packed regions, free volume.

Введение

Как известно [1], введение наполнителя в полимерную матрицу, как правило, приводит к снижению коэффициента диффузии полученных таким образом композитов. Однако бывают исключения из этого общего правила. Так, авторы [2] показали, что для композитов поливинилацетат/диоксида титана (ПВАц/ TiO_2) величина коэффициента диффузии D в случае диффузии водных паров проходит через максимум при объемном содержании наполнителя $\varphi_n=0,03$, после чего наблюдается ее снижение. Как известно [3], для полимерных композитов важным фактором, влияющим практически на все их свойства, является уровень межфазной адгезии полимерная матрица-наполнитель. Поэтому целью настоящей работы является исследование влияния уровня межфазной адгезии на описанный выше эффект экстремального повышения коэффициента диффузии водных паров в композитах ПВАц/ TiO_2 .

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован сополимер поливинилхлорид-винил-ацетат (ПВАц), содержащий 87 % винилхлорида и 13 % винилацетата, со средневесовой молекулярной массой 10500. Он был поставлен фирмой Union Carbide Chemicals Comp. В качестве наполнителя использована диоксида титана (TiO_2) с чистотой ~97 %. Размер исходных частиц варьировался в пределах 70–400 нм при средней величине 200 нм. Материал поставлен фирмой du Pont de Nemours and Comp. [2].

Пленочные образцы композитов ПВАц/ TiO_2 толщиной ~0,1 мкм и с содержанием наполнителя 3,38–42,56 масс. % получены из раствора в смеси метилэтилкетона, метилизобутиленкетона и ксилена. Диффузионные характеристики рассчитывались по растворимости водных паров в исследуемых композитах на весах Макбейна – Бахра двумя способами. Температура стеклования композитов определена dilatометрическим методом [2].

Результаты и обсуждение

Как показано в работе [2], увеличение объемного содержания TiO_2 φ_n от 0,011 до 0,193 приводит к снижению коэффициента линейного теплового расширения α_k композитов ПВАц/ TiO_2 от $6,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до $2,87 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Как известно [4], величина α_k тесно связана с уровнем межфазной адгезии полимерная матрица-наполнитель, что будет детально рассмотрено ниже. Снижение α_k в общем случае означает повышение уровня межфазной адгезии [4] и поэтому на рис. 1 приведена зависимость коэффициента диффузии D от α_k для рассматриваемых композитов. Как и следовало ожидать, снижение α_k , обусловленное повышением уровня межфазной адгезии [4], приводит к уменьшению D . При $\alpha_k < 4,5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ величина D для композитов становится меньше соответствующего параметра для матричного полимера. Рассмотрим этот аспект влияния уровня межфазной адгезии на газопроницаемость более строго.

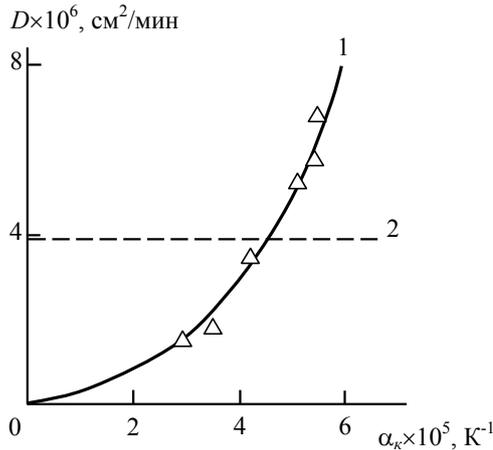


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии D водных паров от коэффициента линейного теплового расширения α_k для композитов ПВАц/ TiO_2 (1). Горизонтальная штриховая линия 2 указывает величину D для матричного полимера

Как известно [4], количественно уровень межфазной адгезии в полимерных композитах можно охарактеризовать безразмерным параметром b_α , который определяется с помощью уравнения:

$$\alpha_k = \alpha_k^{cM} - b_\alpha (\alpha_k^{cM} - \alpha_k^T), \quad (1)$$

где α_k^{cM} и α_k^T – коэффициенты теплового линейного расширения, определенные согласно правилу смесей и уравнению Тернера, соответственно.

Величина α_k^{cM} определяется следующим образом [4]:

$$\alpha_k^{cM} = \alpha_m (1 - \varphi_n) + \alpha_n \varphi_n, \quad (2)$$

где α_m и α_n – коэффициенты линейного теплового расширения матричного полимера и наполнителя, соответственно.

Правило (2) справедливо только для идеального случая, когда каждая фаза полимерного композита расширяется независимо друг от друга. Уравнение Тернера имеет следующий вид [4]:

$$\alpha_k^T = \frac{\alpha_m (1 - \varphi_n) K_m + \alpha_n \varphi_n K_n}{(1 - \varphi_n) K_m + \varphi_n K_n}, \quad (3)$$

где K_m и K_n – объемные модули полимерной матрицы и наполнителя, соответственно.

При замене величин K_m и K_n в уравнении (3) на соответствующие значения модуля Юнга E_m и E_n , указанное уравнение дает предельные значения α_k , которые соответствуют совершенной адгезии по Кернеру [4]. Параметр b_α позволяет не только количественную, но и качественную градацию уровня межфазной адгезии в полимерных композитах. Так, условие $\alpha_k = \alpha_k^{cM}$, т.е. независимое тепловое расширение фаз полимерного композита, возможное только при отсутствии адгезии между ними, реализуется при $b_\alpha = 0$. Условие $\alpha_k = \alpha_k^T$ или совершенная адгезия по Кернеру реализуется при $b_\alpha = 1,0$. И, наконец, критерий $b_\alpha > 1,0$ определяет реализацию эффекта наноадгезии [5].

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента диффузии D от параметра b_α для композитов ПВАц/ TiO_2 . Как и предполагалось, наблюдается снижение D по мере повышения уровня межфазной адгезии, характеризуемого параметром b_α . При достижении сравнительно невысокого значения $b_\alpha \approx 0,4$, т.е.

промежуточного между отсутствием адгезии и совершенной адгезией по Кернеру и типичного для полимерных композитов вообще, для которых $b_\alpha = -0,19 \div 1,39$ [4], величина D для композитов становится меньше соответствующего параметра для матричного полимера. График (рис. 2) наглядно демонстрирует сильное влияние уровня межфазной адгезии на газопроницаемость полимерных композитов. Отметим важную особенность этого графика: при слабой межфазной адгезии ($b_\alpha < 0,4$) величина D для полимерных композитов больше значения D для матричного полимера.

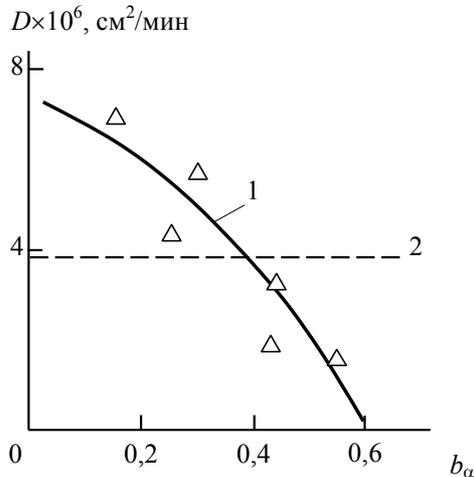


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии D водных паров от параметра b_α , характеризующего уровень межфазной адгезии, для композитов ПВАц/ TiO_2 (1). Горизонтальная штриховая линия 2 указывает величину D для матричного полимера

Рассмотрим структурный анализ изменения коэффициента диффузии для композитов ПВАц/ TiO_2 . Как известно [6], наиболее простым уравнением для оценки коэффициента диффузии D полимерных материалов является следующее:

$$D = D_0 e^{62,5 f_c}, \quad (4)$$

где D_0 – константа, f_c – относительный флуктуационный объем полимерного материала.

В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров предполагается [7], что весь флуктуационный свободный объем концентрируется в рыхлоупакованной матрице структуры полимерного материала, относительная доля которой $\varphi_{p.m.}$ определяется следующим образом:

$$\varphi_{p.m.} = 1 - \varphi_{кл} - \varphi_n - \varphi_{mf}, \quad (5)$$

где $\varphi_{кл}$ и φ_{mf} – относительные доли плотноупакованных областей локального порядка (нанокластеров) и межфазных областей, соответственно.

Величина $\varphi_{кл}$ определяется согласно перколяционному соотношению [7]:

$$\varphi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (6)$$

где T_c и T – температуры стеклования и испытаний, соответственно. Величина T принята равной 293 К, а значения T_c приняты согласно данным работы [2].

В свою очередь, величина $(\varphi_n + \varphi_{mf})$ определена следующим образом [5]:

$$(\varphi_n + \varphi_{mf}) = \varphi_n (1 + c b_\alpha), \quad (7)$$

где c – коэффициент, равный $\sim 1,20$ для дисперсных наполнителей.

Величина f_c для матричного полимера оценена как равная 0,06 [7] и тогда эффективная величина флуктуационного свободного объема $f_c^{\text{эф}}$ определяется согласно уравнению:

$$f_c^{\text{эф}} = f_c (1 - \varphi_{кл} - \varphi_n - \varphi_{mf}). \quad (8)$$

На рис. 3 приведено сравнение полученных экспериментально и рассчитанных согласно уравнениям (4) и (8) величин коэффициента диффузии D для композитов ПВАц/ TiO_2 . Как можно видеть, получено хорошее как качественное, так и количественное (их среднее расхождение составляет $\sim 17\%$) соответствие теории и эксперимента.

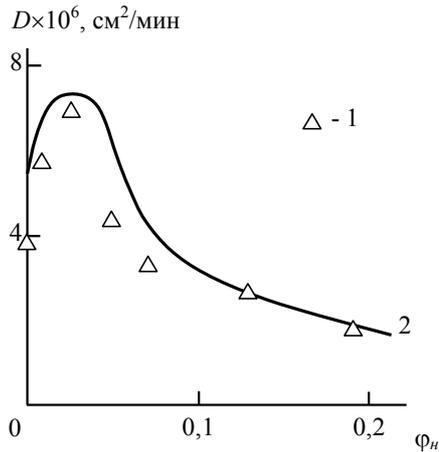


Рис. 3. Сравнение полученной экспериментально (1) и рассчитанной согласно уравнениям (4) и (8) (2) зависимостей коэффициента диффузии D от объемного содержания наполнителя ϕ_n для композитов ПВАц/ TiO_2

Выводы

Незультаты настоящей работы продемонстрировали сильное влияние уровня межфазной адгезии на газопроницаемость полимерных композитов. При достаточно низком уровне межфазной адгезии ($b_\alpha < 0,4$) коэффициент диффузии композита может превышать соответствующий параметр для матричного полимера. Очевидно, что отсутствие межфазной адгезии ($b_\alpha \leq 0$) может привести к формированию полостей, каверн и других несплошностей на межфазной границе полимерная матрица-наполнитель, что резко повысит газопроницаемость композита. Структурной причиной снижения коэффициента диффузии по мере роста параметра b_α является увеличение относительной доли плотноупакованных межфазных областей, непроницаемых для молекул диффузанта.

Литература

1. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
2. Kumins C.A., Roteman J. Effect of solid polymer interaction on transition temperature and diffusion coefficients // J. Polymer Sci.: Part A. 1963. V. 1, N 3. P. 527–540.
3. Kinloch A.I. Adhesion and Adhesives – Science and Technology. New York, London: Chapman and Hall, 1988. 440 p.
4. Холлидей Л., Робинсон Дж. Тепловое расширение полимерных композиционных материалов // Промышленные полимерные композиционные материалы / ред. М. Ричардсон. М.: Химия, 1980. С. 241–283.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
6. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения. М.: Наука, 2009. 199 с.
7. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.

МОДИФИКАЦИЯ ПЭВП ТРУБНЫХ МАРОК

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

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*k-a.albina@mail.ru

В работе рассматриваются физико-химические свойства модифицированных композитов нового класса сополимеров этилен- α -олефин – PERT (Polyethylene of Raised Temperature Resistance), обладающих повышенными физико-химическими свойствами за счет особенностей кристаллической структуры. В силу своей универсальности полиэтилены типа PERT рекомендуются для производства любых труб горячего водоснабжения, отопления. В работе также исследован модифицированный газофазный ПЭВП как альтернативный материал.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), сополимер этилен- α -олефин, PERT, нанотрубки, макромолекула, физико-химические свойства.

PIPE GRADE HDPE MODIFICATION

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

Kabardino-Balkarian State University

The paper deals with the physical and chemical properties of a new class of composites modified ethylene- α -olefin – PERT (Polyethylene of Raised Temperature Resistance), having improved physical and chemical properties due to the characteristics of the crystal structure. Due to its versatility polyethylenes such as PERT is recommended for the production of all hot water pipes, heating. The paper also studied the modified HDPE gas phase as an alternative material.

Keywords: high density polyethylene (HDPE), ethylene- α -olefin, PERT, nanotubes, macromolecule, physicochemical properties.

Трубопроводные системы являются составной частью коммуникации промышленных и сельскохозяйственных производств, гражданских и бытовых сооружений. Известно, что трубы бывают промышленные, водопроводные, отопительные, канализационные и др. Чаще всего встречаются медные, стальные или пластиковые трубы [1]. Самые долговечные, надежные и даже полезные для здоровья и с хорошим дизайном – медные трубы. Основным недостатком медных труб является высокий уровень показателя «цена-качество». Поэтому чаще всего на практике применяют стальные или пластиковые трубы – по цене они доступны практически каждому. Доступные цены таких труб обусловлены рядом недостатков. В связи с этим приходится решать дилемму: что лучше – более прочные, но со временем зарастающие изнутри ржавчиной и накипью стальные трубы или антикоррозийные, со временем (из-за термоциклов и часто агрессивности среды) охрупчивающиеся пластиковые.

Однако если достоинства тех и других объединить, а недостатки устранить, то можно получить трубы с оптимальными свойствами по основному критерию «цена-качество». В результате такой «гибридизации» появилась металлопластиковая труба – надежная и технологичная в монтаже и эксплуатации [1].

Металлопластиковая труба – это цельная, сваренная лазером «встык» или ультразвуком «внахлест» алюминиевая труба, защищенная изнутри и снаружи полиэтиленовыми слоями. Внутренний полимерный защитный слой выравнивает изнутри поверхность, обеспечивая минимальное гидросопротивление и повышенную стойкость к агрессивным средам, чем металлические и даже медные.

Поэтому ржавчине, накипи, извести и другим отложениям трудно «зацепиться» за антифрикционный пластик. А значит, внутренняя поверхность трубы дольше остается чистой и значительно дольше сохраняется повышенная пропускная способность (производительность всей коммуникации). Наружный пластиковый слой надежно защищает трубу от внешних воздействий и служит хорошим изолятором металла (основного каркаса) от конденсата влаги, потери тепла и термоокислительного разрушения. Такая труба пятислойная, включая еще два слоя специального клея, которые скрепляют все слои.

Однако, несмотря на очевидные достоинства, металлопластиковые трубы тоже не лишены недостатков. В частности, не всегда деформационно-прочностные и термические свойства достаточны у пластик-полиолефинов, чаще применяемых в производстве металлопластиковых труб.

Ранее нами [2] был проведен сравнительный анализ нового класса ПЭ на основе химически модифицированных со-мономерных полиэтиленов – PERT (Polyethylene of Raised Temperature resistance)-P, обладающих повышенными физико-химическими свойствами и газофазного полиэтилена трубной марки

(ГПЭВП)-ГП [2–4]. В настоящей работе приведены результаты исследования механических и термических свойств модифицированных ПЭ с целью улучшения перечисленных недостатков.

В качестве модификатора проблемных свойств пластиковых компонентов металлопластиковых труб использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ)-М типа DIPOLENE UV PE в составе специального концентрата на основе ПЭВП с хорошей совместимостью с исследуемыми марками ПЭВП (рисунок (б)).

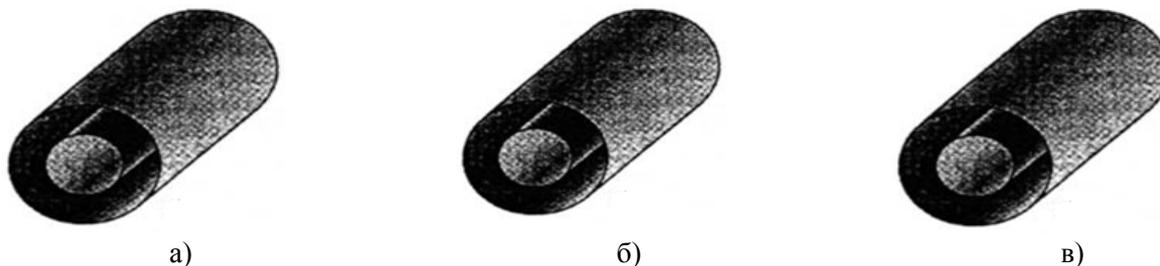


Рисунок. Модели поперечного сечения многослойных нанотрубок:
а) «матрешка», б) «сверток», в) атомарная структура однослойной нанотрубки [5]

Композиции ПЭ+МУНТ готовились в экструдере-гомогенизаторе при температуре 220 °С.

Основным критерием, определяющим сферу и технический уровень применения полиэтиленов, являются физико-химические характеристики. Одновременное усиление матрицы полимера и повышение термических свойств является одной из основных технологических задач. В связи с этим в работе были исследованы основные эксплуатационные характеристики модифицированных композитов ПЭ+М как: предел текучести (σ_T); предел прочности при разрушении (σ_P); относительное удлинение при разрыве (ϵ_P), модуль упругости (E), термостойкость (характерные температуры потери массы). Результаты этих исследований приведены в таблице.

Таблица

Физико-химические свойства модифицированных полиэтиленов

№ п/п	Состав нанокompозита	Физико-механические свойства				Температура потери веса		
		σ_T , кгс/см ²	σ_P , кгс/см ²	ϵ_P , %	E, МПа	2 %	5 %	10 %
1	ГП	23	35	750	610	290	342	384
2	ГП+0,5 % М	21	36	644	624	228	348	378
3	ГП+ 1,0 % М	26	35	710	598	294	344	354
4	ГП+ 1,5 % М	25	35	726	616	290	320	388
5	ГП+ 2,0 % М	29	37	686	574	308	350	380
6	ГП+2,5 %М	19	36	690	602	300	358	366
7	Р	18	34	800	580	310	360	400
8	Р+0,5 % М	17	34	766	586	316	362	406
9	Р+1,0 % М	18	33	796	572	314	354	414
10	Р+1,5 % М	19	36	768	558	320	372	408
11	Р+2,0 % М	23	38	782	612	328	378	412
12	Р+2,5 % М	21	37	690	608	316	372	414

Из данных таблицы следует, что нанотрубки типа DIPOLENE UV PE значительно повышают физико-механические и термические свойства ПЭВП, применяемых в производстве металлопластиковых труб различного назначения.

Литература

1. Обзор российского рынка металлопластиковых труб и прогноз его развития в условиях финансового кризиса. Демонстрационная версия. Изд. 2-е, дополненное и переработанное. М., 2009 [Электронный ресурс]. Режим доступа: Internet: www.infomine.ru
2. Алтуева А.М., Машуков Н.И., Тхагапсоева З.М. Полиэтилен марки PERT с повышенными бактерицидными свойствами // Материалы межд. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «ПЕРСПЕКТИВА– 2015». Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2015. С. 46–49.
3. Инструкция по эксплуатации металлопластиковых (композитных) труб BioPipe® PE-RT/Al/PE-RT.
4. ГОСТ 16338-85. Полиэтилен низкого давления. Технические условия. 35 с.
5. Рамбиди Н.Г. Структура и свойства наноразмерных образований. Реалии современной нанотехнологии. Долгопрудный: Интеллект, 2011. 375 с.

СИНТЕЗ ПОЛИСУЛЬФОНОВ В УСЛОВИЯХ НЕГОМОГЕННОЙ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

*Беев А.А., Микитаев А.К., Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И.,
Черкесова Р.А., Цурова А.Т., Хакулова Д.М., Саламов А.Х.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*d.beeva@mail.ru

Работа посвящена синтезу полисульфонов с повышенной молекулярной массой в среде различных растворителей с применением в качестве катализатора карбоната калия.

Ключевые слова: полисульфон, 4,4'-дихлордифенилсульфон, 4,4'-диоксидифенилпропан, приведенная вязкость, карбонат калия.

SYNTHESIS POLYSULFONES UNDER POLYCONDENSATION INHOMOGENEOUS

Beev A.A., Mikitaev A.K., Shahmurzova K.T., Kurdanova Zh.I.,
Cherkesova R.A., Tsurova A.T., Khakulova D.M., Salamov A.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

In this article the synthesis polysulfones of higher molecular weight in the medium various solvents using as a catalyst of potassium carbonate.

Keywords: polysulfone, 4,4'-dichlordifenilsulfon, 4,4'-dioksidifenilpropan, reduced viscosity, potassium carbonate.

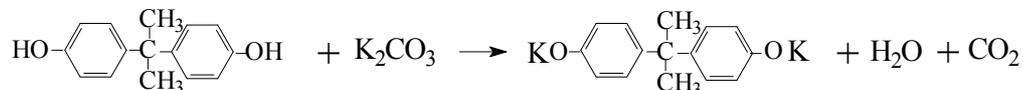
Полисульфоны (ПС) – большая группа теплостойких полиариленов (полисульфоны, полиэфирсульфоны, полиарилсульфоны) конструкционного и диэлектрического назначения, сохраняющие работоспособность при длительной эксплуатации при температурах от 100 до +250 °С. Огнестойкие (КИ 30–36 %) химически стойкие, радиационностойкие полисульфоны характеризуются малой ползучестью, малой усадкой (0,2–0,7 %) при формовании изделий из расплава, низким водопоглощением (0,2–0,4 %), что обеспечивает высокую стабильность размеров изделий [1].

Благодаря своим свойствам полисульфоны находят широкое применение в различных отраслях техники. В Кабардино-Балкарском государственном университете работы по получению сульфосодержащих блоксополимеров и олигосульфонов проводятся достаточно широко [2, 3]. Однако классические полисульфоны с высокой молекулярной массой вызывают не меньший научный, технологический интерес. Эти реакции синтеза проводятся в основном в присутствии водных растворов щелочей, например, гидроксида натрия. Сложность процесса получения этих полимеров вызывает необходимость дальнейших исследований в этой области.

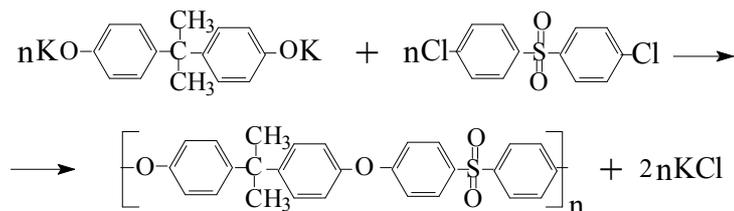
На практике синтез полиэфиров главным образом осуществляют, переводя бисфенолы в бисфеноксиды с помощью депротонирующих агентов, среди которых интерес для исследования представляет карбонат калия. Предполагается, что карбонат калия является не только депротонирующим агентом, участвующим в образовании феноксидного аниона, но и реагентом нуклеофильного замещения в виде комплекса молекулы K_2CO_3 с фенолом. Также имеет значение, где происходит реакция нуклеофильного замещения, на твердой поверхности поташа или в растворе; обсуждается также характер лимитирующей стадии процесса в присутствии карбоната калия [4]. При использовании органических растворителей карбонат калия не растворяясь образует гетерофазу. Однако в диметилсульфоксиде можно создать гомогенную среду, так как некоторые неорганические вещества растворимы в данном растворителе [5]. Решение этих проблем, имеющих технологическую перспективу, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

В данной работе приведены результаты исследований по синтезу полисульфонов на основе дифенилолпропана (ДОФП), (диан, 4,4'-диоксидифенилпропан) и 4,4'-дихлордифенилсульфон (ДХДФС) с

использованием карбоната калия (поташа). Ввиду ограниченной растворимости карбонатов в ДМСО [5], была исследована возможность применения катализаторов межфазного переноса – полимерного аммониевого основания (ПАО), который может также выполнять роль поверхностно-активного вещества, предотвращающего образование гетерофазы в ходе реакции. Протекающий процесс является двухстадийным. На первой стадии диан взаимодействием с карбонатом калия переводят в дифенолят:



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



Предлагаемый способ синтеза полисульфонов методически проще по сравнению с методом получения ПС с использованием раствора щелочи. Недостатками известных способов синтеза являются необходимость точной дозировки количества основания с одной стороны, и нестабильность раствора щелочи во времени, поглощение им влаги и углекислого газа из воздуха, и как следствие, необходимость частого приготовления свежего раствора. К тому же, как показывает опыт, сам товарный гидроксид натрия редко бывает высокой степени чистоты.

Доступная по данному вопросу литература представлена в основном патентами [6–9], попытки воспроизведения которых не дали положительных результатов.

Была проведена серия экспериментов с использованием различных растворителей и варьированием температурно-временных и концентрационных интервалов. Рост молекулярной массы полисульфонов регулировали по приведенной вязкости их растворов.

На рис. 1 приведены полученные зависимости приведенной вязкости полисульфонов от времени проведения реакции поликонденсации в различных реакционных средах при концентрации исходных веществ, равной 0,9 моль/л.

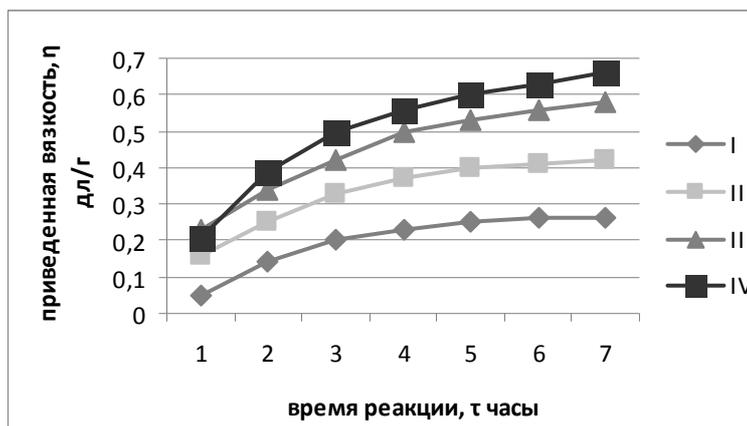


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости полисульфона на основе ДФП от времени реакции в различных растворителях: 1 – N-метилпирролидон; 2 – N,N-диметилацетамид; 3 – диметилсульфоксид, 4 – N,N-диметилацетамид + ПАО. $C_{\text{ДФП}} = 0,9$ моль/л

Как видно из полученных зависимостей, после 6–7 ч реакции, приведенная вязкость, и соответственно молекулярная масса полисульфонов практически не меняется.

Для реакций в каждом из приведенных растворителей определены оптимальные температурно-временные и концентрационные значения приведенной вязкости.

Из зависимости приведенной вязкости полисульфона на основе ДФП от времени реакции и температуры в N-метилпирролидоне (рис. 2) видно, что приведенная вязкость полисульфонов растет при повышении температуры.

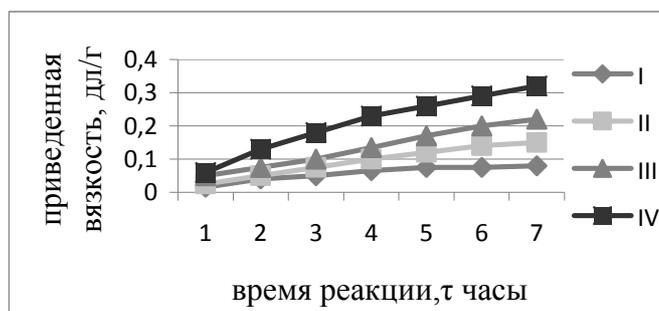


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости полисульфона на основе ДФП от времени реакции и температуры в N-метилпирролидоне: 1 – 180 °С; 2 – 190 °С; 3 – 200 °С, 4 – 210 °С. $C_{ДФП} = 0,9$ моль/л

Увеличив время проведения реакции в N-метилпирролидоне до 30 ч, можно повысить приведенную вязкость полимера с 0,32 дл/г до 0,5–0,65 дл/г, но лучшие результаты достигаются при использовании таких растворителей как N,N-диметилацетамид и диметилсульфоксид (рис. 3, 4). Наиболее значимое увеличение скорости реакции наблюдается при введении катализатора – полимерного аммониевого основания (ПАО).

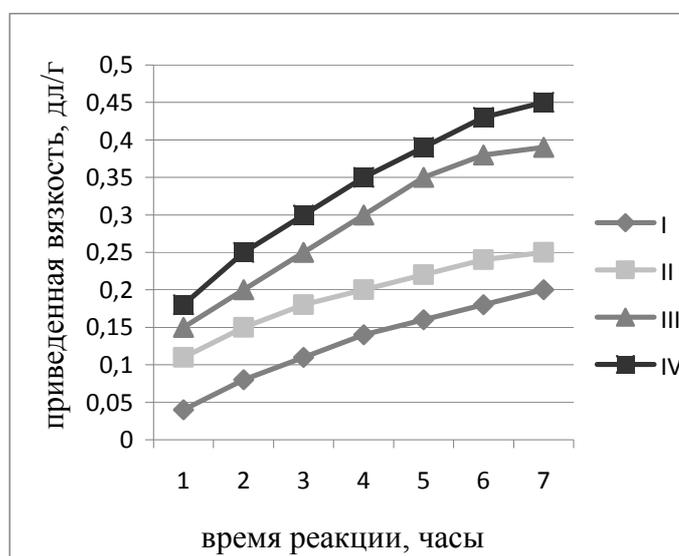


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полисульфона на основе ДФП от времени реакции и температуры в N,N-диметилацетамиде: 1 – 140 °С; 2 – 150 °С; 3 – 160 °С, 4 – 170 °С. $C_{ДФП} = 0,9$ моль/л

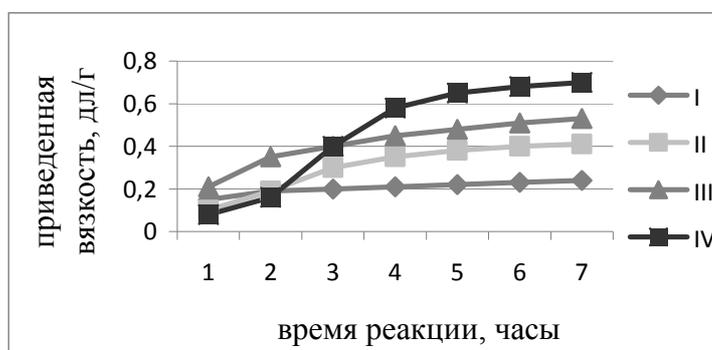


Рис. 4. Зависимость приведенной вязкости полисульфона на основе ДФП от времени реакции и температуры в диметилсульфоксиде: 1 – 160 °С; 2 – 170 °С; 3 – 180 °С, 4 – 190 °С. $C_{ДФП} = 0,9$ моль/л

Возможно, влияние растворителей объясняется величиной диэлектрической проницаемости, при повышении которой до оптимального значения наблюдается рост приведенной вязкости полисульфонов (рис. 5). Такое влияние растворителей обусловлено ионным механизмом данных реакций [10, 11].

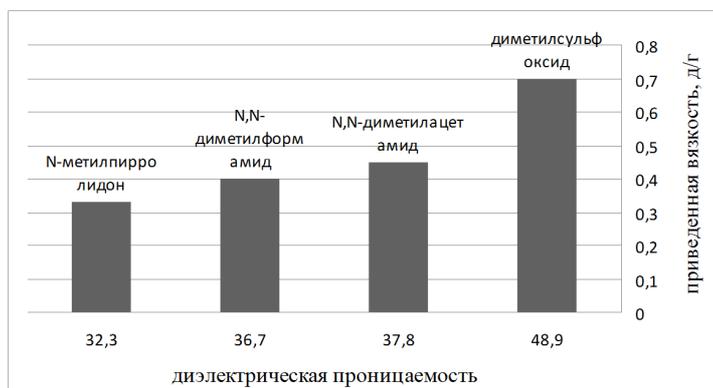
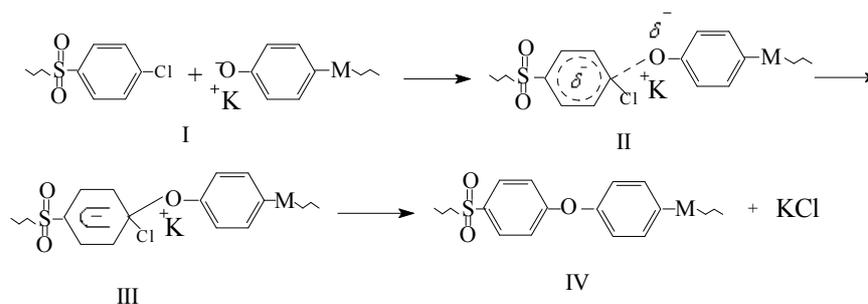


Рис. 5. Зависимость приведенной вязкости полисульфонов от диэлектрической проницаемости растворителей

Реакции синтеза приведенных полисульфонов вероятнее всего протекают по механизму бимолекулярного нуклеофильного синхронного замещения следующим образом:



Таким образом, из полученных в ходе эксперимента результатов следует, что путем поликонденсации 4,4'-дихлордифенилсульфона и 4,4'-диоксидифенилпропана полисульфоны с более высокой молекулярной массой при меньших временных затратах можно получить при использовании карбоната калия в качестве катализатора в среде растворителей диметилсульфоксид или N,N-диметилацетамид в присутствии катализатора межфазного переноса.

Литература

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
2. Микитаев А.К., Шустов Г.Б., Хараев А.М. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов // Высокомолекулярные соединения. 1984. 1А. Т. 26. С. 75–78.
3. Хараев А.М., Микитаев А.К., Кунижев Б.И. Синтез и некоторые свойства блок-сополисульфонарилатов на основе олигосульфонфенолфталеинов // Высокомолекулярные соединения. 1984. 14Б. Т. 26. С. 271–274.
4. Мильто В.И. Синтез полиядерных ароматических соединений, содержащих оксидные и карбонильные мостиковые звенья: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Иваново, 2007. 35 с.
5. Колотыркин Я.М. Электрохимия металлов в неводных растворах. М.: Мир, 1974. 440 с.
6. Pat. US № 4870153 / Matzner M., Kwiatkowski G.T., Robeson L.M. Novel poly(aryl ether) polymers. 26.09.1989.
7. Патент РФ № 2440381. Полисульфоны и полиэфирсульфоны с пониженным показателем желтизны и способ их получения / Динес К., Крюгер М. Мюссиг Ш. и др. Опубл. 20.01.2012.
8. Pat. US 4175175. Polyarylene polyethers // Johnson R.N., Farnham A.G. 20.11.1979.
9. Патент РФ № 2063404. Способ получения ароматических полиэфиров / Болотина Л.М., Чеботарев В.П. Опубл. 10.07.1996.
10. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии: пер. с англ. М.: Мир, 1991. 763 с.
11. Мильто В.И., Орлов В.Ю., Миронов Г.С., Копейкин В.В. Взаимодействие 4-нитрохлорбензола с замещенными фенолами в присутствии карбоната калия. Кинетические закономерности процесса // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 4. С. 523–525.

541.64:542.954

ПОЛИГИДРОКСИЭФИР В КАЧЕСТВЕ СУБСТРАТА БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Беева Д.А.¹, Хараева З.Ф.¹, Беева З.А.², Барокова Е.Б.¹

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

²Северо-Осетинская государственная медицинская академия

*d.beeva@mail.ru

Исследована возможность применения полигидроксиэфира в качестве инертной матрицы-носителя для биологически активных веществ. Благодаря микробиологической стойкости синтезированных полигидроксиэфиров возможно их применение в качестве носителей биологически активных веществ, а также для получения изделий, эксплуатирующихся в биологических средах.

Ключевые слова: полигидроксиэфир, субстрат, биологически активные вещества, микробиологическая стойкость.

POLYHYDROXYETHER AS SUBSTRATES BIOLOGY ACTIVE SUBSTANCES

Beeva D.A.¹, Kharavaeva Z.F.¹, Beeva Z.A.², Barokova E.B.¹

¹ Kabardino-Balkarian State University

² North Ossetian State Medical Academy

Investigated the possibility of using polyhydroxyether as the inert carrier matrix for biologically active substances. Due to microbiological resistance synthesized polyhydroxyethers possible their use as carriers of biologically active substances and for producing articles, operated in biological fluids.

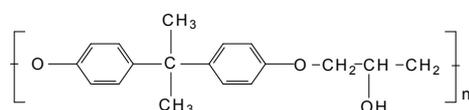
Keywords: polyhydroxyether, substrate, biologically active substances, microbiological resistance.

В последние десятилетия большое внимание в биотехнологии и фармакологии уделяется созданию иммобилизованных ферментов, препаратов с пролонгированным действием для медицины и ветеринарной практики. Иммобилизованные ферменты, т.е. зафиксированные на каком-либо носителе, имеют ряд несомненных преимуществ: неоднократность использования в производственном цикле, простота выделения из реакционной или культуральной среды по окончании процесса, возможность прекращения реакции на любой стадии конверсии.

Пролонгированные препараты, т.е. препараты длительного действия, приобретают большое значение в медицине. Препараты длительного действия являются решением проблемы при лечении больных с тяжелыми заболеваниями, сопровождающимися психическими осложнениями, нежеланием принимать лекарства в течение суток многократно, а также для работающих ухаживающих, которые не имеют возможности проследить за своевременным приемом лекарственных средств больным. Кроме того, эти препараты обеспечивают дозированное поступление в кровь активных веществ в течение определенного промежутка времени.

Однако не всегда имеются технологические возможности для получения иммобилизованных ферментов и препаратов пролонгированного действия. В первую очередь это связано с отсутствием эффективных, доступных, недорогих, нетоксичных носителей, т.е. матричных полимеров. В настоящее время используются природные полимеры – целлюлоза, крахмал, а также синтетические полимеры на основе метакриловых кислот, винилацетата, этиленоксида и др. Способы связывания полимерной матрицы с активным веществом различны в зависимости от носителя. Наиболее эффективно химическое ковалентное связывание, которое легко разрушается гидролизом под действием желудочного сока или других физиологических жидкостей организма.

Синтезирован и исследован полигидроксиэфир на основе дифенилолпропана, относящийся к классу простых полиэфиров и имеющий на каждое мономерное звено одну свободную гидроксильную группу. Предлагаемые для исследования образцы имеют следующее строение [1]:



Наличие гидроксильной группы и линейная структура полимера дают возможность вторичной модификации полимера, т.е. иммобилизацию молекул активных веществ путем взаимодействия с гидроксильной группой. Это взаимодействие может носить ковалентный характер, а также характер межмолекулярного водородного взаимодействия. Требованием к акцептируемым веществам является необходимость содержания функциональных групп, вступающих в химическое взаимодействие с гидроксильной группой – карбоксильная, аминная, меркапильная, изоцианатная и др. Расчет количества реагирующих веществ производят исходя из количества гидроксильных групп, содержащихся в полигидроксиэфире, т.е. 6 %, что подтверждено теоретическим расчетом и экспериментальным способом определения гидроксильных групп методом ацилирования в пиридиновом растворе [2].

Полученный полигидроксиэфир устойчив в агрессивных средах, не разрушается в кислой, щелочной и солевых средах, что подтверждается исследованиями гидролитической устойчивости образцов полимера в 40 %-ном растворе гидроксида калия, 10 %-ном растворе хлорида натрия, 10 %-ной соляной кислоте [3]. Полученные данные приведены в таблице.

Таблица

Потеря массы (%) исследуемых образцов в агрессивных средах

Гидролитическая среда	Время экспозиции, часы		
	12	24	120
Гидроксид калия, 40 %	1,10 %	2,00 %	4,30 %
Хлорид натрия, 10 %	0,07 %	0,12 %	0,30 %
Соляная кислота, 10 %	0,27 %	0,80 %	4,40 %

Как видно из полученных результатов, синтезированный полимер обладает высокой стойкостью к действию агрессивных сред в течение длительного времени – 120 ч. А так как период полувыведения полимера может составить не более 5–6 ч, то можно говорить о практически не гидролизующихся по основной цепи матричных полимерах в условиях жизнедеятельности организма.

В отличие от многих ныне используемых носителей полигидроксиэфир не набухает в водных средах (например, в желудочном соке), что могло бы усложнять процесс гидролитического отщепления активных веществ, а также заполнять некоторый объем желудочно-кишечного тракта, снижая аппетит больного. Степень набухания исследовалась путем выдерживания образцов в воде в течение длительного времени и составила 0,13 % за 30 сут при температуре 25 °С. При повышении температуры среды до 37–40 °С, существенного изменения степени водопоглощения или набухания не наблюдалось.

Так как ранее микробиологическая активность полигидроксиэфира не изучалась, то такое исследование представляет научный и практический интерес. Микробиологическим исследованиям были подвергнуты синтезированные образцы полимерного материала. В качестве микроорганизмов использовали сапрофитные штаммы *E. Coli* и *Staphylococcus saprophyticus*, условно-патогенные штаммы *Staphylococcus aureus*. В чашках Петри предварительно заливали раствор полимера в легколетучем растворителе, после испарения которого образовывалась полимерная пленка. На пленки наносили питательную среду (мясопептонный агар) в концентрациях от 0,3 до 3 % и производили посев по методу Гольда. Результаты оценивали по количеству выросших колоний на средах с добавлением исследуемых образцов по сравнению с ростом на мясопептонном агаре. Статистическую обработку результатов проводили стандартными методами.

В результате проведенных работ выявлено, что исследуемые образцы полигидроксиэфира инертны по отношению ко всем представленным штаммам, что позволяет рекомендовать их в качестве субстратов для биологически активных веществ. Микробиологическая инертность открывает новые области применения полигидроксиэфира, в частности, изделия на его основе могут эксплуатироваться в промышленных биотехнологических установках по выращиванию микроорганизмов и синтезу различных веществ биологического происхождения, а также в качестве материалов для получения медицинского инструментария, используемого в естественных условиях организмов, биологических и агрессивных сред.

Таким образом, методом осадительной поликонденсации в мягких условиях синтезирован полигидроксиэфир на основе дифенилолпропана с молекулярной массой 45–70 тыс., с содержанием около 6 % свободных гидроксильных групп, который может быть рекомендован для использования и дальнейших исследований в качестве матричного полимера для получения иммобилизованных ферментов и препаратов длительного действия с высокой устойчивостью к действию агрессивных сред.

Литература

1. Беева Д.А., Беев А.А., Микитаев А.К., Ольховая Г.Г. Синтез полигидроксиэфира на основе бисфенола А // Современные наукоемкие технологии. 2004. № 1. С. 81–82.
2. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. 296 с.
3. Беева Д.А., Беев А.А., Ошроева Р.З. Химстойкие адгезивные покрытия на основе полигидроксиэфиров // Материалы VI Межд. науч.-практ. конф. «Новые полимерные материалы». Нальчик, 2010. С. 68–71.

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ
БЫТОВЫХ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА (ПЭТФ)**

***Беева Д.А., Лигидов М.Х., Беев А.А., Саламов А.Х., Барокова Е.Б.**

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

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

Статья посвящена проблеме утилизации бытовых отходов полиэтилентерефталата. Предлагается получать на основе отходов тары из ПЭТФ композиционные материалы, содержащие полигидроксиэфир, что улучшает их перерабатываемость, прочностные характеристики, гидролитическую стойкость.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, тара, утилизация, полигидроксиэфир, композиционный материал.

POLYMER COMPOSITES BASED ON WASTE POLYETHYLENTEREPHTALATE (PET)

Beeva D.A., Ligidov M.Kh., Beev A.A., Salamov A.H., Barokova E.B.

Kabardino-Balkarian State University

With the rapid development of the industry of packaging waste disposal problem of PET is currently very acute. It is proposed to be derived from waste PET packaging composites containing polyhydroxy to improve their processability, strength properties, hydrolytic resistance.

Keywords: PET, packaging, recycling, polyhydroxyether, composite material.

Последние десятилетия в мире ознаменовались стремительным ростом индустрии упаковок. Среди материалов, используемых для их производства, существенную долю занимает полиэтилентерефталат (ПЭТ, ПЭТФ). Следует отметить, что структура потребления ПЭТ в России коренным образом отличается от видовой структуры потребления в остальном мире, где наибольшая доля производимого ПЭТ (65 %) перерабатывается в волокна и нити. Формирование российского рынка ПЭТ находится в основном под влиянием развития упаковочной отрасли, и крупнейшим сектором потребления ПЭТ (94,8 %) является производство преформ для последующего выдува бутылок и других емкостей [1].

Использование пластмассовой упаковки сопряжено с образованием отходов в размере 40–50 кг/человека в год. Основной удельный вес в общей массе полимерных отходов занимает полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – примерно 25 %. Уже в 2000 году объемы его отходов только в России составляли 10,2 млн. т/год [2]. По некоторым экспертным оценкам, за 10 лет массового потребления в России напитков в упаковке из ПЭТФ на полигонах ТБО (твердых бытовых отходов) накопилось не менее 2 млн т использованной пластиковой тары, являющейся ценным химическим сырьем. В 2000 г. в Россию ввезли от 250 до 500 тыс. т ПЭТФ, который был переработан в преформы, раздут в бутылки, заполнен напитками и отгружен потребителям. Для России и стран СНГ утилизация использованной ПЭТ – тары стала серьезной экологической проблемой [3].

В настоящее время объем перерабатываемых пластиковых бытовых отходов едва достигает трёх процентов, несмотря на то, что:

- 20 двухлитровых бутылок содержат в себе приблизительно 1 кг ПЭТФ,
- 5 двухлитровых бутылок достаточно для выработки волокна для большой спортивной майки,
- 20 двухлитровых бутылок достаточно для получения утеплителя зимней куртки,
- 60 двухлитровых бутылок хватит на 1 м² коврового покрытия [1].

Таким образом, разработка методов утилизации полиэтилен-терефталатной тары проблема не только эколого-социальная, но и экономическая. Ценовой анализ показывает, что цена 1 кг отходов на полигоне бытовых отходов ниже стоимости вторсырья в 3–6 раз и 7–10 раз ниже стоимости первичного сырья [3].

Под действием различных факторов, в том числе и природных, ряд свойств полиэтилентерефталата изменяется: снижается молекулярная масса, механические характеристики ухудшаются, в материале протекают деструктивные гидролитические процессы. Существуют различные способы утилизации наиболее распространенного отхода ПЭТФ – бутылок: пиролиз или сжигание, захоронение, химическая переработка путем деструкции, переработка методами литья, экструдирования. Сжигание приводит к выбросу в окружающую среду значительного количества токсичных органических веществ. При захоронении период распада составляет для ПЭТФ около 80 лет. Деструкция путем алкололиза или аммонолиза достаточно трудоемкий процесс.

Нами предлагается композиционный материал на основе бутылочного ПЭТФ и полигидроксиэфира – полимера из класса простых полиэфиров, обладающего высокой химической стойкостью, морозостойкостью, хорошими адгезионными характеристиками. Ранее было обнаружено, что введение полигидроксиэфира в полисульфон приводило к улучшению перерабатываемости [4]. Проведенные исследования показали [5, 6], что улучшение свойств наблюдается при малых добавках полигидроксиэфира в измельченные частицы бутылочного ПЭТФ до размеров 3–4 мм. Для полученных путем экструдирования композитов были изучены ряд свойств.

Для изделий, эксплуатирующихся в агрессивных средах, необходимо исследование химической стойкости материалов, из которых они изготовлены. В течение 360 суток образцы полученных композитов полиэтилентерефталат-полигидроксиэфир выдерживали в растворах различных веществ: кислых и щелочных, органических и нейтральных. Параллельно проводилось исследование с образцами полиэтилентерефталата промышленного. Образцы материалов опускались в растворы соответствующих веществ и выдерживались в условиях лаборатории соответствующее время. За время исследования все образцы, кроме образцов, помещенных в щелочную среду, сохранили свои внешние характеристики. Результаты приведены на рис. 1, 2. Как видно, изменения массы образцов интенсивно наблюдались в щелочных средах как для ПЭТ, так и для композита. В целом потери массы для опытных образцов не отмечено, а небольшое увеличение массы (в пределах 0,1–0,7 %) объясняется разрыхлением структуры полимера в агрессивных средах и увеличением абсорбции, которая выше в «рыхлых» структурах.

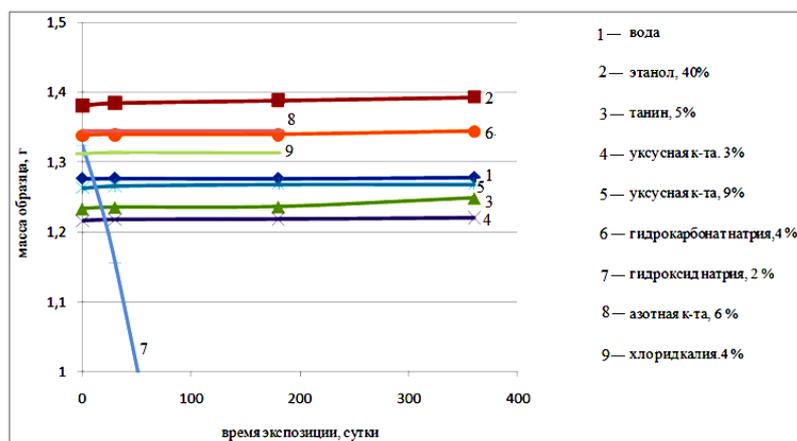


Рис. 1. Изменение массы образцов полиэтилентерефталата бутылочного в агрессивных средах

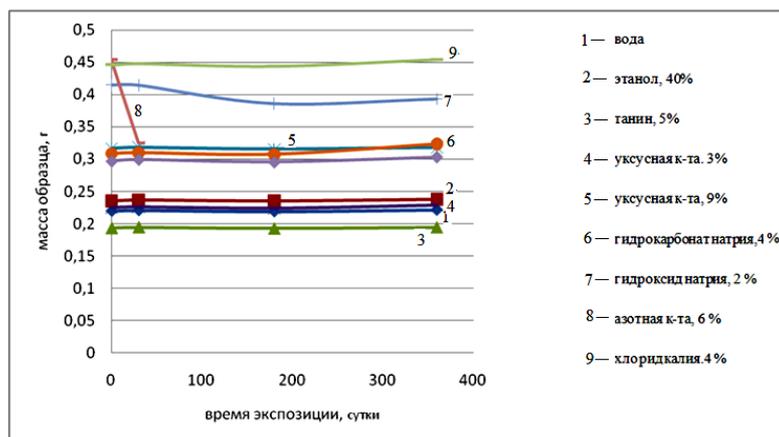


Рис. 2. Изменение массы образцов композита ПЭТ-ПГЭ

Как видно, потери массы образцов наблюдаются только в щелочной среде. В других средах идет прирост массы за счет свойства влагопоглощения полиэтилентерефталата.

Изменение состава композитов ведет к изменению плотности материала. Плотность определяет массу будущего изделия, а также термическую и химическую стойкость. Для полученных композитов ПЭТ–ПГЭ титриметрическим методом исследованы их плотности.

Метод заключается в изменении концентрации растворов путем титрования до достижения плотности испытуемого пластического материала, о чем свидетельствует всплывание образцов в растворах. Для образцов полигидроксиэфиров использовался 40 %-ный раствор йодистого калия. В стеклянный цилиндр наливали 100 мл дистиллированной воды и добавляли по каплям при перемешивании раствор йодида калия, пока образец полимера не переходил во взвешенное состояние. Перед добавлением раствора йодида калия, придерживая образец в полностью погруженном состоянии, необходимо удалить с его поверхности воздушные пузырьки с помощью капилляра. Температура дистиллированной воды в стакане должна быть $20 \pm 0,5$ °С. После того как образец перешел во взвешенное состояние, раствор переливают в мерный цилиндр, погружают в него ареометр и измеряют плотность раствора с точностью до $0,002$ г/см³, приняв ее равной плотности полимера. Окончательное решение о плотности полимера принимают после определения значения плотности трех образцов. Плотность полимера равна среднему арифметическому от плотности трех образцов. Результаты представлены на рис. 3.

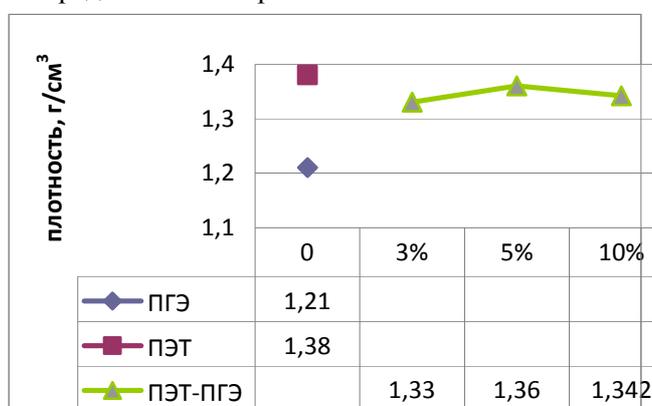


Рис. 3. Зависимость плотности полиэтилентерефталата от количества введенного полигидроксиэфира

Из приведенных данных видно, что плотность композитов при оптимальных количествах полигидроксиэфира практически совпадает с плотностью ПЭТФ. Но увеличение доли вводимого ПГЭ приводит к снижению плотности, а это в свою очередь может привести к разрыхлению структуры полимера, что ухудшает термическую и химическую стойкость, атмосферостойкость. Небольшие добавки полигидроксиэфира возможно упорядочивают структуру полимерного композита, что приводит к некоторому улучшению термических и прочностных характеристик. Но дальнейшее увеличение количества ПГЭ приводит к несовместимости полимеров, что ухудшает эксплуатационные характеристики композита.

Данное предположение доказано результатами термогравиметрического исследования (табл. 1). Для определения возможной температурной области эксплуатации композитов на основе полиэтилентерефталата были проведены термогравиметрические исследования на дериватографе фирмы PERKIN ELMER-4000 (Голландия). Термическая деструкция полученных композитов протекает без образования коксовых остатков. При оптимальных количествах полигидроксиэфира (3–10 %) наблюдается повышение температуры деструкции композита.

Таблица 1

Термогравиметрический анализ композитов на основе ПЭТ

Состав композита	Температура начала деструкции, °С	Температуры потери массы, °С				
		5 %	10 %	20 %	50 %	100 %
ПЭТ	280	325	343	353	375	550
ПЭТ–ПГЭ (3 %)	295	335	350	360	380	560
ПЭТ–ПГЭ (5 %)	310	350	365	370	375	585
ПЭТ–ПГЭ (10 %)	300	335	345	360	375	575

Введение различных добавок часто ухудшает механические свойства полимера. В связи с этим была исследована твердость полученных образцов по Шору на твердомере ИТ 5078 (табл. 2).

Таблица 2

Твердость композитов на основе вторичного ПЭТ

Композит	ПЭТ	ПЭТ–ПГЭ 3 %	ПЭТ–ПГЭ 5 %	ПЭТ–ПГЭ 10 %	ПГЭ
Твердость по Шору, шкала D, кг·с/мм	49/45	60/57	60/58	49/47	74/69

Как видно из полученных данных, значения твердости композита увеличиваются в области добавок 3–5 % по сравнению с исходным полиэтилентерефталатом, но несколько ниже, чем твердость полимерной добавки. Можно заметить, что твердость полученных образцов по сравнению с исходным полиэтилентерефталатом сначала повышается, но затем, при увеличении количества добавки – ПГЭ до 10 % несколько снижается.

Для полученных композитов определены показатели текучести расплава на приборе ИИРТ-5 (Россия).

Таблица 3

ПТР полученных композитов

Состав композиции	Показатель текучести расплава, г/10 мин	Температура, °С	Нагрузка, кг
ПЭТ	34,3	250	2,16
ПЭТ–ПГЭ (3 %)	35,85	250	2,16
ПЭТ–ПГЭ(5 %)	39,78	250	2,16
ПЭТ–ПГЭ (10 %)	43,2	250	2,16

Введение полигидроксиэфира улучшает перерабатываемость композита, что позволит получать изделия методом экструзии при более низких температурах.

Таким образом, вторичное использование бытовых отходов полиэтилентерефталатной тары возможно путем создания композиционных материалов с улучшенными термическими, гидролитическими характеристиками, твердостью и перерабатываемостью, содержащих 3–6 % полигидроксиэфира.

Литература

1. Захаров Д.Б., Вахтинская Т.Н., Аренина С.В., Прудскова Т.Н., Андреева Т.И. Переработка вторичного ПЭТФ // Пластические массы. 2003. № 11. С. 40–42.
2. Пилунов Г.А., Михитарова З.А., Цейтлин Г.М. Переработка отходов полиэтилентерефталата // Химическая промышленность. 2001. № 6. С. 22–26.
3. Филимонов О.И. Особенности ПЭТ-тары как вторичного антропогенного сырья и ценообразование в сфере ее переработки // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 2–2 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=22124>.
4. Патент РФ № 2477735. Термопластичная композиция на основе полисульфона / Беева Д.А., Бейдер Э.Я., Микитаев А.К., Беев А.А. Оpubл. 20.03.2013 г. Бюл. № 8.
5. Патент РФ № 2552732. Полимерная композиция на основе полиэтилентерефталата / Беева Д.А., Барокова Е.Б., Мусов И.В., Микитаев А.К. Оpubл. 13.05.2015 г.
6. Беева Д.А., Микитаев А.К., Беев А.А., Барокова Е.Б. Полигидроксиэфир – модификатор полиэфиров // Фундаментальные исследования. № 2, часть 14, 2015. С. 3075–3078.

**ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА**

***Долбин И.В., Козлов Г.В.**

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

***i_dolbin@mail.ru**

Показана возможность использования данных фрактального анализа для описания растворов модифицированного дендронами полистирола. Продемонстрировано, что основные характеристики указанных растворов определяются структурой макромолекулы, характеризуемой ее фрактальной размерностью. Повышение генерации дендронов стимулирует увеличение равновесной жесткости цепи.

Ключевые слова: полистирол, фрактальная размерность, раствор, вязкость, генерация, дендрон.

**FRactal ANALYSIS
OF MODIFIED POLYSTYRENE**

Dolbin I.V., Kozlov G.V.

Kabardino-Balkarian State University

The possibility of using representations of fractal analysis to describe the behavior of the modified dendrons polystyrene solutions. It was demonstrated that the main characteristics of these solutions are determined by the structure of macromolecules, characterized by its fractal dimension. Hanging generation dendrons stimulates an increase in the equilibrium chain rigidity.

Keywords: polystyrene, fractal dimension, the solution viscosity, generation, dendron.

В последние годы достигнут значительный прогресс в синтезе дендримеров и модифицированных дендронами полимеров [1, 2]. Регулярно разветвленные макромолекулы, к концевым группам которых могут присоединяться различные по своей физико-химической природе фрагменты, представляют большой интерес для создания новых функциональных материалов с контролируемыми эксплуатационными характеристиками [1].

Недавно были синтезированы новые регулярно разветвленные полимеры на основе полистирола (ПС). Каждое повторяющееся звено макромолекул этих полимеров содержит в качестве бокового радикала дендроны типа Fréchet. Исследование растворов этого модифицированного дендронами ПС показало, что увеличение номера генерации от 1 до 2 приводит к возрастанию гидродинамических размеров и равновесной жесткости макромолекул по сравнению с исходным ПС. Аналогичные результаты получены и для других модифицированных дендронами полимеров. Эти исследования выполнены в рамках классических экспериментальных подходов, которые отличаются как высокой сложностью, так и отсутствием единой теоретической базы, учитывающей структуру макромолекулы в растворе. Поэтому целью настоящей работы является теоретическое описание в рамках фрактального подхода [3] результатов исследования растворов модифицированного дендронами ПС [1].

Модифицированный дендронами типа Fréchet генераций 1–4 полистирол (ПСД), химическая структура повторяющегося звена макромолекул которого представлена на рис. 1, был получен методом радикальной полимеризации [1]. Растворы ПС, содержащие дендроны первой (ПСД–1), второй (ПСД–2), третьей (ПСД–3) и четвертой (ПСД–4) генерации, готовили в тетрагидрофуране (ТГФ) с показателем преломления $n_0=1,405$, диэлектрической проницаемостью $\epsilon_0=7,6$, плотностью $\rho_0=889,2 \text{ кг/м}^3$ и вязкостью $\eta_0=0,44 \text{ сП}$. Подробности выполнения эксперимента приведены в работе [1].

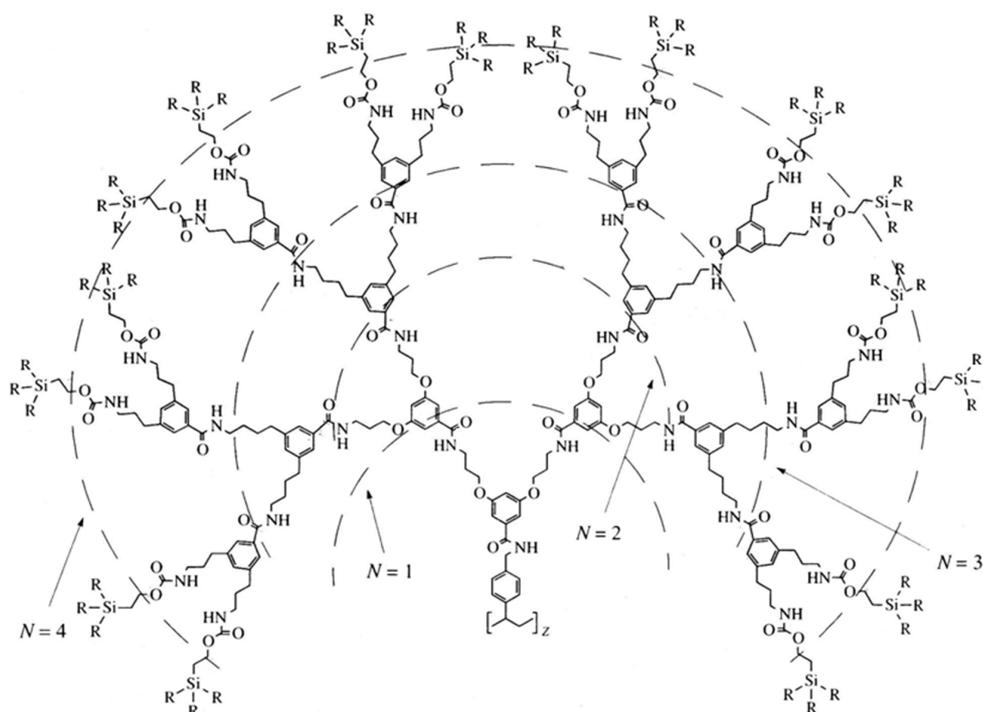


Рис. 1. Химическая структура повторяющегося звена макромолекулы ПСД ($R = \text{CH}_3$, Z – степень полимеризации, N – номер генерации дендрона)

Как известно [4], основным элементом полимерного раствора является полимерная макромолекула, имеющая ту или иную конформацию (статистический клубок, стержневидную форму и т.п.). Структуру макромолекулы в растворе можно охарактеризовать с помощью фрактальной размерности D_f , которая является структурной характеристикой в строгом физическом смысле этого термина, поскольку она описывает распределение элементов макромолекулы в пространстве [5]. Оценить величину D_f для исследуемых полимеров можно следующим образом. Как известно [6], для гибкоцепных полимеров, имеющих коэффициент набухания $\alpha \geq 1$, постоянная Хаггинса k_x может быть определена согласно следующему уравнению:

$$k_x = 0,25 + \frac{0,30}{\alpha^6}. \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что условие $\alpha \geq 1$ выполняется для величин $k_x \leq 0,55$. Данные работы [1] показали, что последнее условие корректно для ПСД с наименьшим числом генераций (ПСД-1 и ПСД-2) и поэтому уравнение (1) применимо только для них. В то же время между радиусом инерции макромолекулярного клубка R_g и степенью полимеризации $N_{\text{пол}}$ существует следующее общее фрактальное соотношение [4]:

$$R_g = BN_{\text{пол}}^{1/D_f}. \quad (2)$$

Для количественной оценки величины D_f согласно соотношению (2) необходимо определить коэффициент пропорциональности B в указанном соотношении, поскольку экспериментальные значения R_g и $N_{\text{пол}}$ для исследуемых ПСД приведены в работе [1]. Для этого согласно уравнению (1) была рассчитана величина α для ПСД-1, который отвечает условию $\alpha \geq 1$ ($k_x = 0,32$ [1], $\alpha = 1,275$) и затем определена размерность D_f согласно уравнению [7]:

$$D_f = \frac{5\alpha^2 - 3}{3\alpha^2 - 2}. \quad (3)$$

Далее можно рассчитать величину B в соотношении (2), которая оказалась равной 0,349, если R_g дается в нм. В качестве R_g были использованы значения этого параметра, рассчитанные по формуле Стокса, поскольку они близки к аналогичным значениям, определенным из коэффициентов поступательной диффузии [1]. Поэтому использование любого из указанных значений радиуса инерции не дает существенного расхождения при оценке D_f . Оцененные таким образом размерности D_f снижаются от 1,783 до 1,520 по мере увеличения номера генерации дендронов N от 1 до 4. Следовательно, увеличение N приводит к снижению степени свернутости молекул ПСД – если при $N=1$ величина D_f типична для линейного полимера в хорошем растворителе, то при $N=4$ величина D_f близка к размерности протекае-

мого клубка [3]. Этот вывод полностью согласуется с результатами, полученными в работе [1] из совершенно других соображений.

Как показано в работе [1], увеличение N от 1 до 4 приводит к существенному росту равновесной жесткости макромолекул ПСД: длина сегмента Куна A увеличивается от 3,9 до 23,3 нм. Авторы [3] получили следующие соотношения между структурным D_f и молекулярным A параметрами макромолекулы:

$$D_f = 2,0 - 132 \times 10^{-3} A \quad (4)$$

для гибкоцепных полимеров и

$$D_f = 1,667 - 4,45 \times 10^{-3} A \quad (5)$$

для жесткоцепных, где величина A дается в нм.

На рис. 2 приведена аналогичная зависимость $D_f(A)$ для исследуемых полимеров, которая, как и ранее, показала снижение D_f по мере роста A и аналитически описывается следующей эмпирической корреляцией:

$$D_f = 1,82 - 14,5 \times 10^{-3} A, \quad (6)$$

где величина A снова дается в нм.

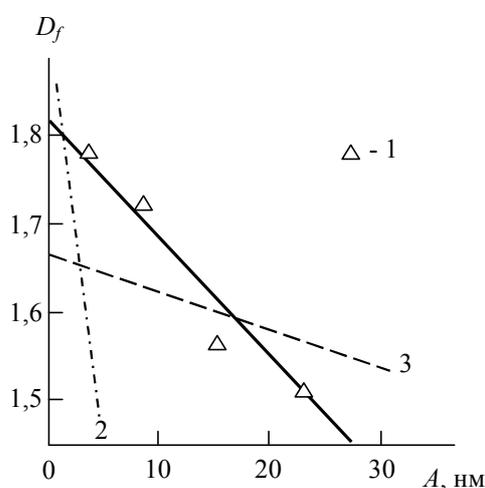


Рис. 2. Зависимость фрактальной размерности макромолекулярного клубка в растворе D_f от длины сегмента Куна A : 1 – данные для ПСД; 2, 3 – зависимости, построенные согласно уравнениям (4) (2) и (5) (3)

На рис. 2 также приведены зависимости, рассчитанные согласно уравнениям (4) и (5). Как можно видеть из приведенного сравнения, поведение ПСД в растворе гораздо ближе к поведению жесткоцепных полимеров, чем гибкоцепных, что и следовало ожидать, исходя из быстрого роста равновесной жесткости макромолекулы ПСД, характеризуемого повышением длины сегмента Куна. Уравнение (6) позволяет определить условие достижения макромолекулой ПСД стержневидной (палочкообразной) формы, которая характеризуется критерием $D_f=1,0$ [4]. Последний критерий реализуется при $A \approx 56,6$ нм, т.е., величине A , типичной для жесткоцепных полимеров [8]. Величина константы 1,82 в уравнении (6) определяется для исходного полистирола из следующих соображений. Коэффициент поступательной диффузии $D^{ПС}$ для ПС может быть рассчитан согласно следующему уравнению [1]:

$$D^{ПС} = 1,2 \times 10^{-4} M^{-0,55}, \quad (7)$$

где M – молекулярная масса полимера.

Показатель для молекулярной массы b_D в уравнении (7) связан с размерностью D_f следующим соотношением [3]:

$$D_f = \frac{1}{b_D}, \quad (8)$$

что для исходного ПС дает $D_f \approx 1,82$.

Таким образом, указанный коэффициент в уравнении (6) предстает собой размерность D_f для исходного ПС. Данные графика рис. 2 демонстрируют, что модификация ПС дендронами прогрессирующе повышает жесткость макромолекулы, характеризуемую длиной сегмента Куна A , и снижает степень свернутости цепи, характеризуемую размерностью D_f .

На рис. 3 приведена зависимость длины сегмента Куна A от номера генерации N для рассматриваемых ПСД. Как можно видеть, величина A и, следовательно, жесткость макромолекулы ПСД растет по мере увеличения числа генераций N . Экстраполяция графика $A(N)$ к $N > 4$ демонстрирует, что достижение палочкообразной формы макромолекулы ($D_f=1,0$ или $A \approx 56,6$ нм) реализуется при наличии 6 генераций.

Отметим важную особенность макромолекул ПСД. Реализация условия $D_f=1,0$ для них достигается при $A \approx 56,6$ нм, тогда как для жесткоцепных полимеров согласно уравнению (5) – при $A \approx 150$ нм. Авторы [8] отметили, что типичный жесткоцепной полимер полибутилизоцианат ($A=100$ нм) имеет макромолекулы с конформацией слабо изогнутого тонкого стержня, согласно уравнению (5) соответствующую $D_f=1,271$, что хотя и близко к $D_f=1,0$, но все же несколько больше этой предельной размерности. Такую же конформацию ПСД будет иметь при $A=37,9$ нм, т.е., при $N \approx 5$ (рис. 3). Очевидно, что это различие следует приписать наличию дендронов в макромолекулах ПСД.

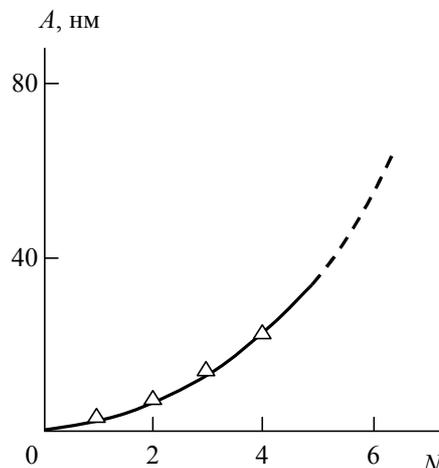


Рис. 3. Зависимость длины сегмента Куна A от номера поколения дендрона N для ПСД

Таким образом, выполненный в рамках фрактального подхода анализ поведения модифицированного дендронами полистирола в разбавленном растворе дал такие же выводы, как и анализ в рамках классических подходов. Основным различием указанных подходов является то, что в основу фрактального подхода положена структурная модель, позволяющая количественно описать структурное состояние и конформацию макромолекул. Другие характеристики (радиус инерции, длина сегмента Куна и т.п.) являются функцией указанного структурного состояния макромолекулы. Методы фрактального анализа, используемые для описания поведения линейных гибкоцепных полимеров, могут быть успешно применены и в случае более сложной макромолекулярной архитектуры.

Литература

1. Лезов А.В., Мельников А.Б., Филиппов С.К., Полушина Г.Е., Антонов Е.А., Михайлова М.Е., Рюмцев Е.И. Гидродинамические и конформационные свойства молекул модифицированного дендронами полистирола // Высокомолекулярные соединения А. 2006. Т. 48, № 3. С. 508–515.
2. Цветков Н.В., Андреева Л.Н., Филиппов С.К., Бушин С.В., Безрукова М.А., Марченко И.А., Стрелина И.А., Алябьева В.П., Гирбасова Н.В., Билибин А.Ю. Гидродинамические, оптические и электрооптические свойства макромолекул цилиндрических дендримеров третьей генерации в хлороформе и дихлоруксусной кислоте // Высокомолекулярные соединения А. 2010. Т. 52, № 1. С. 11–22.
3. Kozlov G.V., Dolbin I.V., Zaikov G.E. Fractal physical chemistry of polymer solutions // Chemical and Biological Kinetics. New Horizons. V. 1. Chemical Kinetics / Ed. Burlakova, E.B. Shilov, A.E. Varfolomeev, S.D. Zaikov, G.E. Leiden. Boston: Brill Academic Publishers, 2005. P. 448–483.
4. Vilgis T.A. Flory theory of polymeric fractals – intersection, saturation and condensation // Physica A. 1988. V. 153, N 2. P. 341–354.
5. Эбеллинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979. 275 с.
6. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
7. Козлов Г.В., Долбин И.В. Фрактальный вариант уравнения Марка – Куна – Хаувинка // Высокомолекулярные соединения Б. 2002. Т. 44, № 1. С. 115–118.
8. Филиппов С.К., Беяева Е.В., Тарабукина Е.Б., Амирова А.И. Свойства сверхразветвленных полимеров в растворах // Высокомолекулярные соединения С. 2011. Т. 53, № 7. С. 1281–1292.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОГНЕ- И ТЕПЛОСТОЙКОСТИ ПОЛИСУЛЬФОНОВ

*Долбин И.В., Молоканов Г.О., Хаширова С.Ю.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*i_dolbin@mail.ru

Исследованы процессы горения полимеров при температурах, близких к условиям реального пожара, и их термическая стабильность в зависимости от структуры и способа получения. Показана перспективность синтеза блок-сополимеров, обладающих меньшим тепловыделением и длительным временем достижения максимального тепловыделения по сравнению с чистыми полимерами.

Ключевые слова: полисульфон, блок-сополимер, огнестойкость, теплостойкость, структура.

INVESTIGATION FIRE AND HEAT RESISTANCE POLYSULFONES

Dolbin I.V., Molokanov G.O., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

Processes polymers combustion at temperatures close to those of a real fire and thermal stability depending on the structure and production process. The promising synthesis of block copolymers having less heat and long maximum heat dissipation as compared to pure polymers.

Keywords: polysulfone, block copolymer, flame resistance, heat resistance, structure.

Введение

На сегодняшний день проблема пожарной безопасности полимерных материалов не оставляет сомнений в связи с их широким применением в жилых домах, помещениях различного назначения, транспорте и других отраслях хозяйства и промышленности. Высокая горючесть и быстрая воспламеняемость полимеров является показателем пожарной опасности материалов на их основе.

Для решения проблем снижения горючести полимерных материалов необходимо знать особенности механизма воспламенения и горения полимеров.

Газы и летучие пары, состоящие из небольших молекул, соединены слабыми (< 1 кДж/кг) вторичными (дополнительными) химическими связями. Эти летучие соединения самопроизвольно образуют горючие смеси с воздухом, которые легко воспламеняются и горят с высокой скоростью. Полимеры же представляют собой большие макромолекулы, которые соединены межмолекулярными и внутримолекулярными химическими связями, и благодаря высокой молекулярной массе обладают очень высокой температурой кипения. По сравнению с низкомолекулярными соединениями, термическая деструкция полимеров является более сложным процессом. Для разрыва межмолекулярных и внутримолекулярных химических связей полимеров необходима непрерывная подача тепловой энергии (≈ 2 МДж/кг).

Поэтому процессы, связанные с химическими превращениями полимеров, происходящими под действием тепла и кислорода при повышенных температурах, вызывают необходимость их изучения не только с практической точки зрения, но и представляют теоретический интерес. Очевидно, что изучая термические процессы, протекающие в полимерных материалах, можно установить механизмы деструкции различных классов полимеров, и вынести суждение о структуре того или иного полимера. А указанное обстоятельство, в наши дни, приобретает значительную актуальность в виду наличия огромного количества работ, посвященных стабилизации и модификации ранее синтезированных и промышленно выпускаемых полимеров, а так же в связи с развитием направления по синтезу различных новых блок-сополимеров с высокими эксплуатационными характеристиками.

Целью настоящей работы является исследование процессов горения полимеров при температурах близких к условиям реального пожара и их термической стабильности в зависимости от структуры и способа получения, на примере полисульфонов.

Экспериментальная часть

Для оценки огнестойкости полимерных материалов, согласно стандартам ASTM 1354-92, ISO/DIS 13927, ISO 5660-1 [1–3], широко применяют универсальный кон-калориметрический метод исследования горючести материалов (рис. 1).

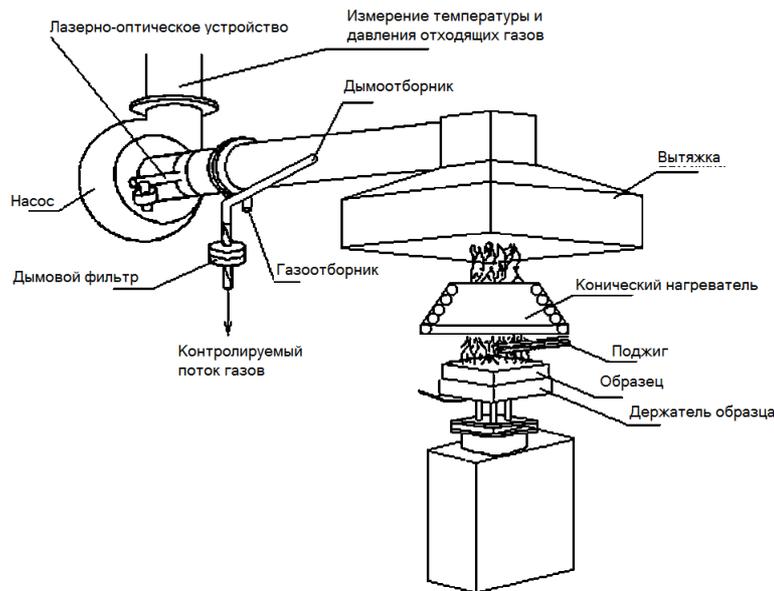


Рис. 1. Схема кон-калориметра

Испытания образцов проводились на кон-калориметре фирмы Noselab ast. Fire testing, модель Cone calorimeter – ISO 5660 (Италия). В ходе испытаний оценивались такие параметры, как скорость тепловыделения, скорость потери массы, эффективная теплота сгорания, дымовыделение, общее тепловыделение, период индукции воспламенения, а также количественные характеристики образования CO и CO₂.

Определение кислородного индекса образцов проводилось согласно ГОСТ 21793-76 [4] на приборе фирмы Noselab ast. Fire testing, модель Oxygen Index (Италия).

Температура размягчения термопластов (термостойкость) по Вика определялась на лабораторной установке согласно ГОСТ 15088-83 [5].

Результаты и обсуждение

Были исследованы следующие полисульфоны: полифениленсульфон (ПФСн), сополимер полифениленсульфон-фенолфталеин (ПФСнФФ), сополимер полифениленсульфонкетон-фенолфталеин (ПФСнКФФ), полисульфон на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (ПСФ), сополимер полисульфон-фенолфталеин на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана (ПСнФФ).

В результате проведенных работ по получению и подготовке к исследованию (сушке) полисульфонов было установлено, что при температурах 150 °С и выше наблюдается рост вязкости растворов полимеров в зависимости от времени выдерживания в сушильном шкафу. Для полифениленсульфона (ПФСн) вязкость возрастает примерно на четверть за 3 часа термообработки. Указанный эффект указывает на сшивание макромолекул ПФСн на стадии подготовки, что влечет за собой ухудшение перерабатываемости полимера и снижение его эксплуатационных свойств.

Таким образом, возникла необходимость детального исследования зависимости термических свойств и огнестойкости полученных полимеров от их структуры.

Для решения поставленных задач были использованы методы кон-калориметрии, определения кислородного индекса и теплостойкости по Вика.

Расчет фундаментального параметра, измеряемого кон-калориметром, скорости тепловыделения (СТВ), основан на принципе поглощения кислорода. Согласно этому принципу теплота, выделяющаяся при горении материала пропорциональна количеству кислорода, требующемуся для его сгорания. В основном, для твердых материалов расход 1 кг кислорода на их сгорание сопровождается тепловыделением в 13.1 МДж [1]. Общепринято, что внешний поток излучения мощностью 35 кВт/м² является эквивалентным тепловому излучению, возникающему в условиях реального пожара [2].

Проведенные исследования показали, что полученные полисульфоны не воспламенялись при тепловом потоке мощностью 35 кВт/м², поэтому исследования огнестойкости проводили при мощности излучения 50 кВт/м².

На рис. 2–7 приведены результаты кон-калориметрических испытаний образцов полисульфонов, синтезированных в Лаборатории прогрессивных полимеров и модельного полисульфона PPSU.

На рис. 2 и 3 показаны сравнительные результаты испытаний для ПФСн на основе фенолфталеина (рис. 2) и его сополимера с фенолфталеином ПФСнФФ (рис. 3). Видно, что скорость тепловыделения в случае сополимера (78,67 кВт/м²) значительно ниже, чем для ПФСн (107,5 кВт/м²), в то время как выделяемое количество теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения) практически одинаково для обоих материалов. Отметим, что тепловыделение для сополимера в отличие от ПФСн является более медленным процессом, который лимитируется скоростью термической деструкции полимера (рис. 2а, б; 3а, б). Значения эффективной теплоты сгорания для ПФСн более чем в 2 раза ниже, нежели для

ПФСнФФ и равны 8,93 МДж/кг и 20,18 МДж/кг, соответственно; это свидетельствует о наличии процессов газофазного ингибирования горения сополимера. Также необходимо отметить, что значения дымо-выделения у ПФСн (1004,016 м²/кг) ниже, чем у ПФСнФФ (1432,613 м²/кг).

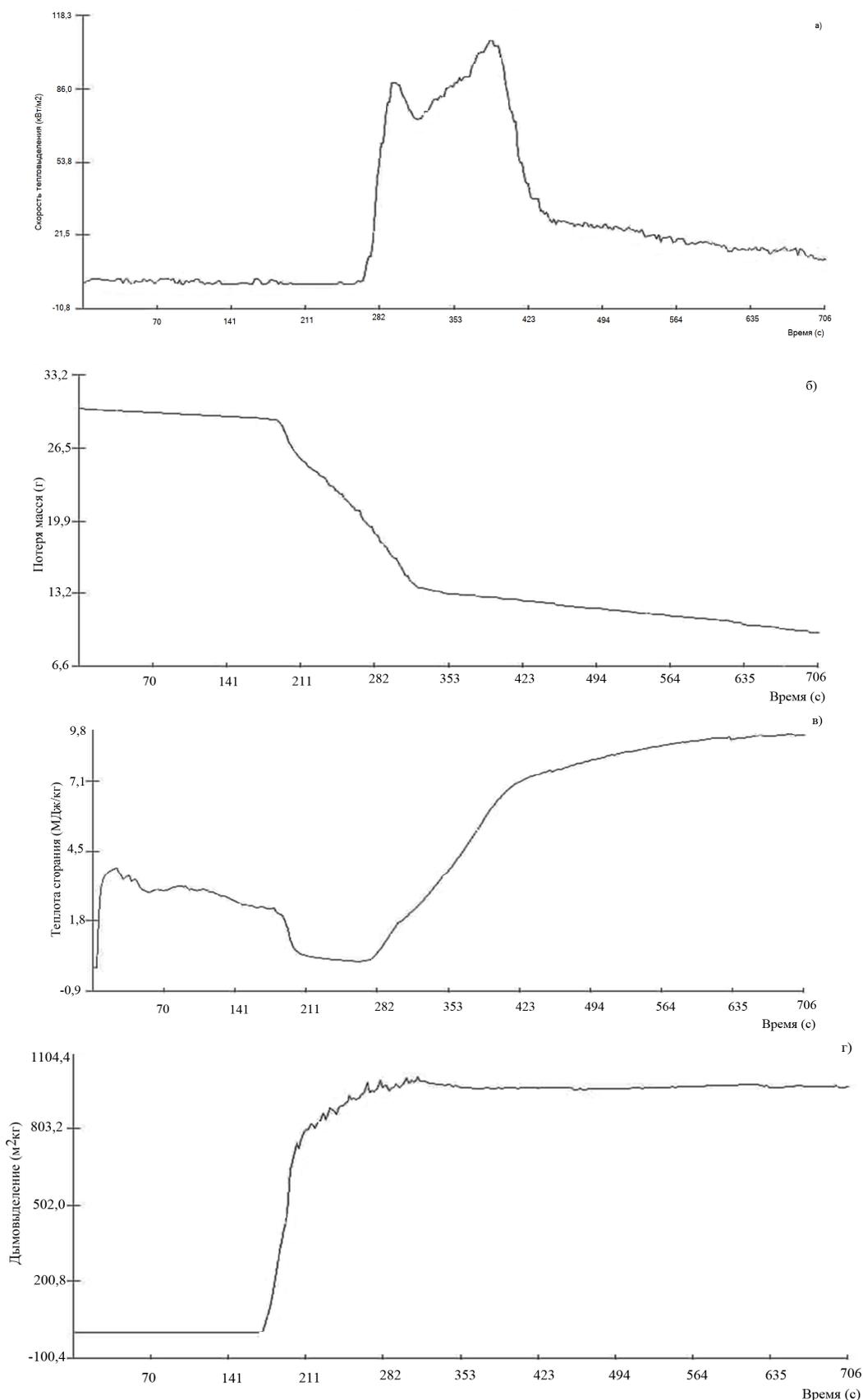


Рис. 2. Зависимость основных параметров горючести полифениленсульфона (ПФСн) от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м²):
 а) скорость тепловыделения, б) потеря массы, в) теплота сгорания, г) дымовыделение

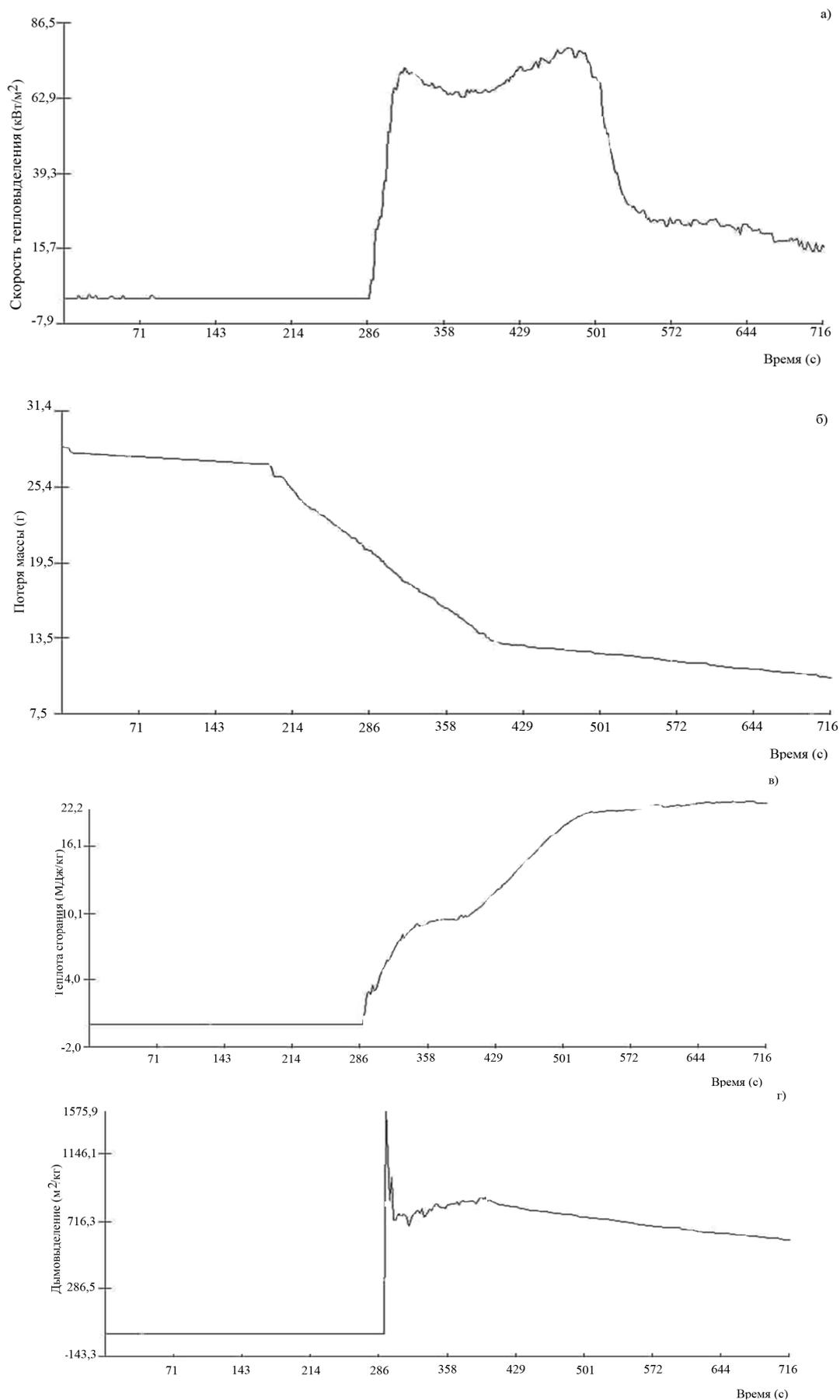


Рис. 3. Зависимость основных параметров горючести сополимера полифениленсульфон-фенолфталеин (ПФСнФФ) от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м^2): а) скорость тепловыделения, б) потеря массы, в) теплота сгорания, г) дымовыделение

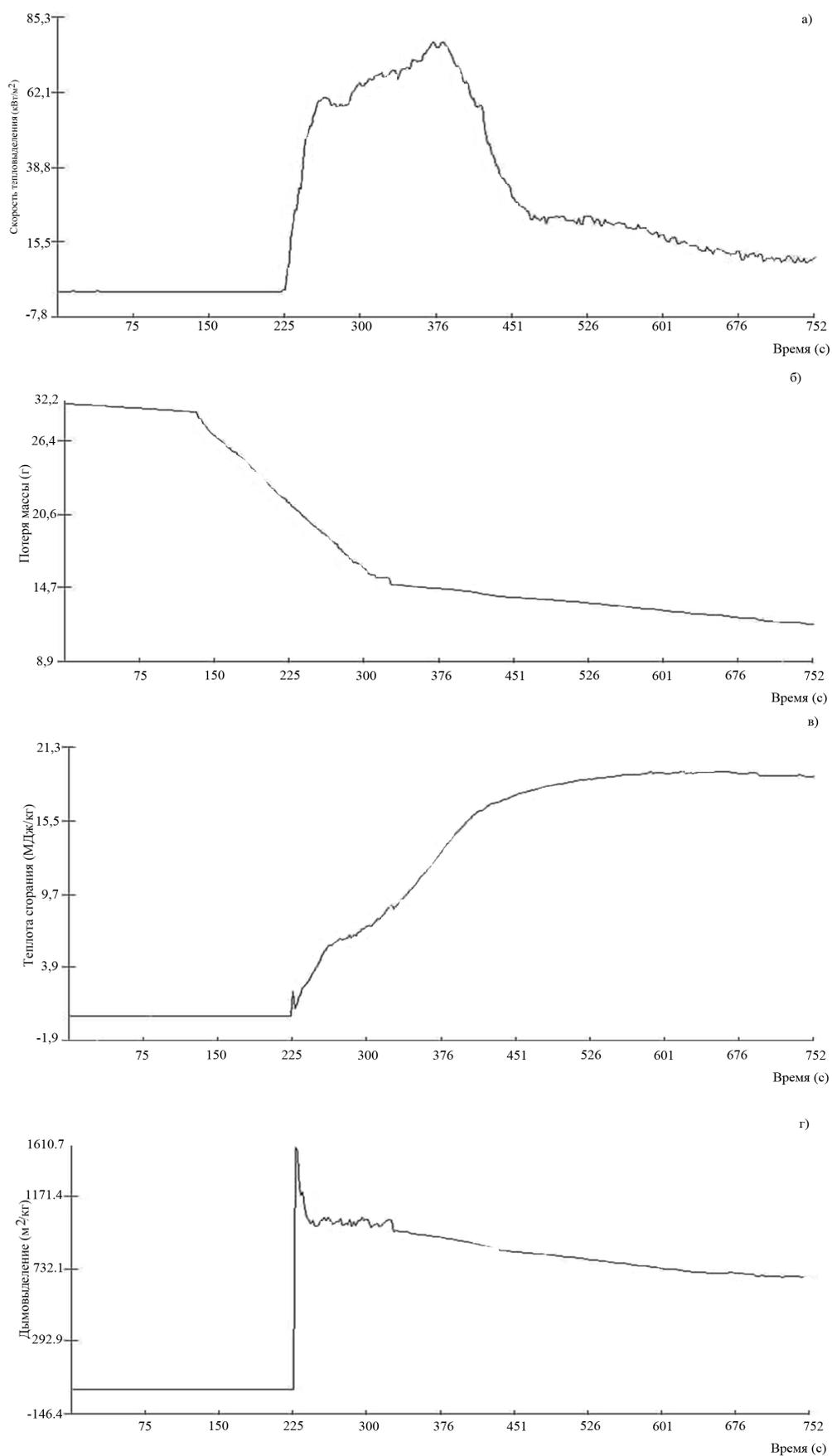


Рис. 4. Зависимость основных параметров горючести сополимера полифениленсульфонкетон-фенолфталеин (ПФСнКФФ) от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м²): а) скорость тепловыделения, б) потеря массы, в) теплота сгорания, г) дымовыделение

Отдельного внимания заслуживают данные кон-калориметрических испытаний сополимера полифениленсульфонкетон-фенолфталеин (ПФСнКФФ). На рис. 4 хорошо видно, что скорость тепловыделения ПФСнКФФ является минимальной для всего ряда исследуемых полисульфонов и равна $77,57 \text{ кВт/м}^2$, а выделяемое количество теплоты (интегральная область под кривой скорости тепловыделения) практически совпадает с данными для ПФСн и ПФСнФФ (см. рис. 2 и 3) для всех трех материалов. Показатель эффективной теплоты сгорания для ПФСнКФФ равен $15,10 \text{ МДж/кг}$, что свидетельствует о протекании процессов газофазного ингибирования горения сополимера. Значение дымовыделения ПФСнКФФ немного выше, чем у ПФСнФФ, и составляет $832,38 \text{ м}^2/\text{кг}$, но тем не менее укладывается в общий интервал значений дымовыделения для полисульфонов.

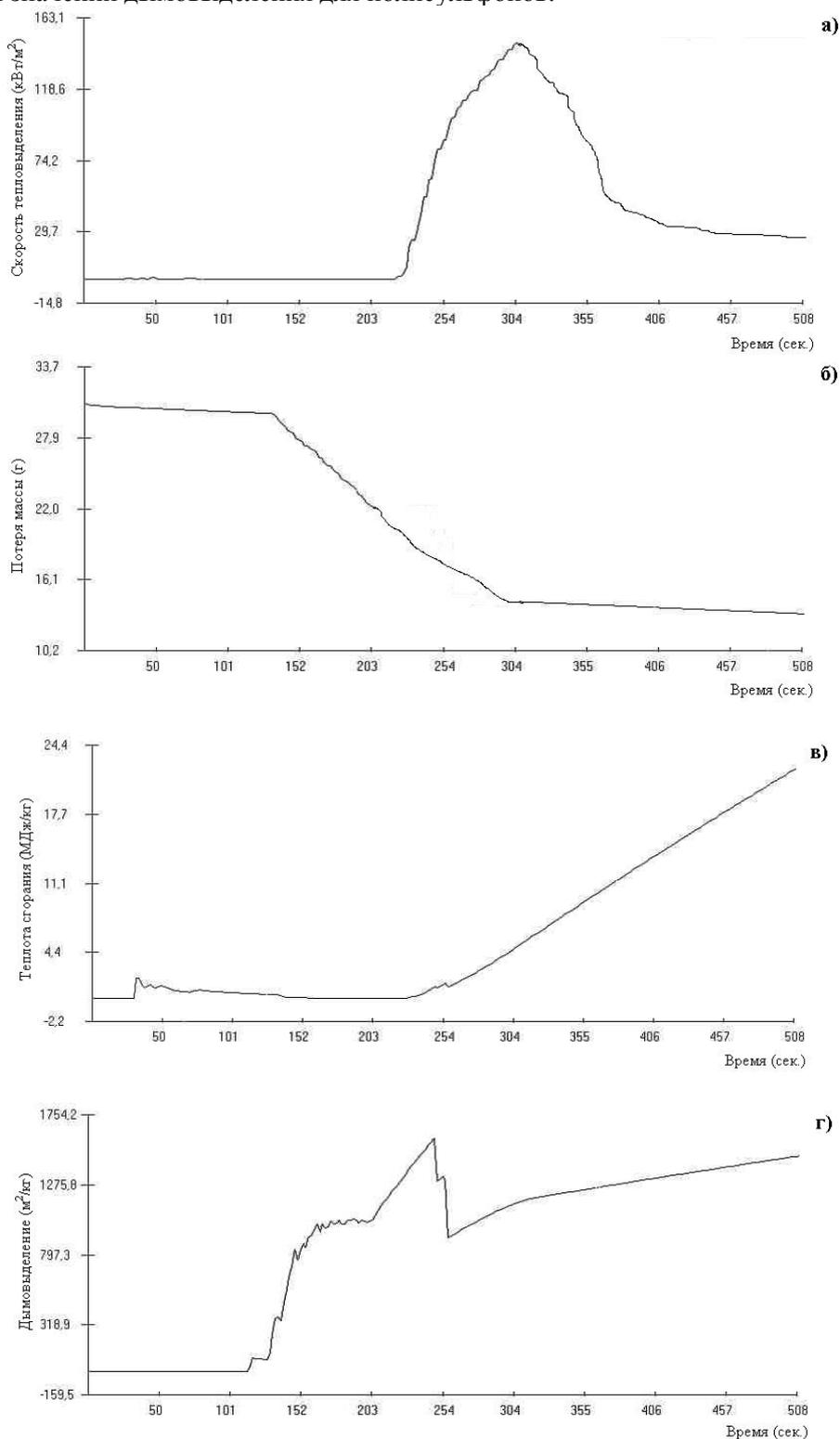


Рис. 5. Зависимость основных параметров горючести полисульфона на основе диана (ПСФ) от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м^2): а) скорость тепловыделения, б) потеря массы, в) теплота сгорания, г) дымовыделение

Аналогичные результаты были получены для полисульфона на основе диана ПСФ (рис. 5) и его сополимера с фенолфталеином ПСнФФ (рис. 6). Однако скорость тепловыделения для обоих указанных полимеров выше, чем для полимеров на основе фенилена и равны $135,78 \text{ кВт/м}^2$ и $148,3 \text{ кВт/м}^2$, соответственно. Значения эффективной теплоты сгорания для ПСФ почти в 2 раза выше, чем для ПСнФФ и равны $22,14 \text{ МДж/кг}$ и $13,5 \text{ МДж/кг}$, соответственно; этот факт может быть напрямую связан с каталитическим ускорением процесса терморазложения. Пиковые значения дымовыделения составили $1594,688 \text{ м}^2/\text{кг}$ для ПСФ и $753,919 \text{ м}^2/\text{кг}$ для ПСнФФ.

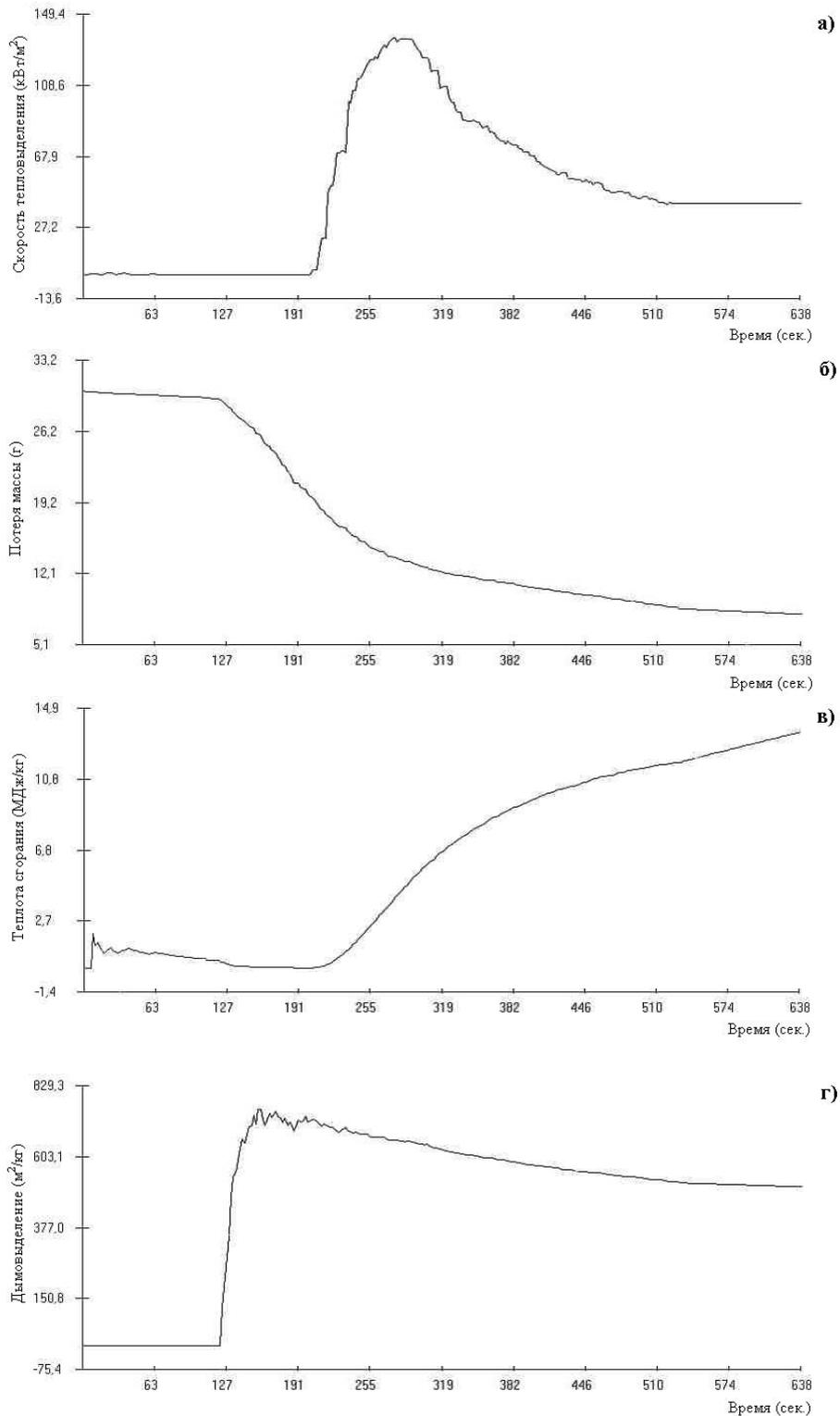


Рис. 6. Зависимость основных параметров горючести сополимера полисульфон-фенолфталеин на основе диана (ПСнФФ) от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м^2): а) скорость тепловыделения, б) потеря массы, в) теплота сгорания, г) дымовыделение

И, наконец, для сравнения был испытан зарубежный образец полисульфона марки PPSU-модель. Результаты испытаний приведены на рис. 7. Как видно, характер процесса горения указанного образца схож с аналогичными графиками для полимеров, синтезированных на основе фенилена. Так, скорость тепловыделения равна $113,64 \text{ кВт/м}^2$, эффективная теплота сгорания – $19,48 \text{ МДж/кг}$, дымовыделение – $1611,01 \text{ м}^2/\text{кг}$.

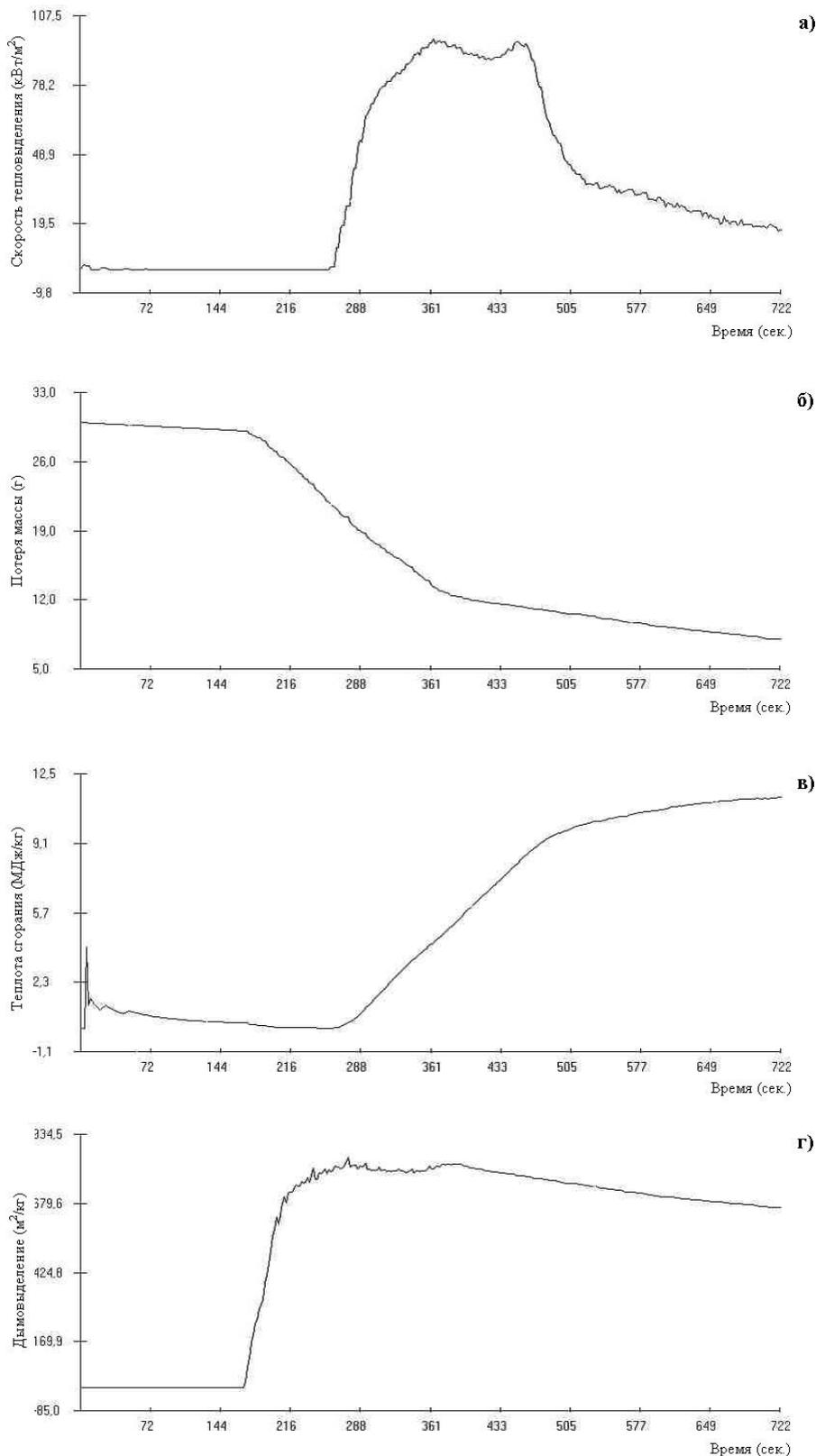


Рис. 7. Зависимость основных параметров горючести полисульфона PPSU-модель от времени сгорания образца (кон-калориметр, 50 кВт/м^2): а) скорость тепловыделения, б) потеря массы, в) теплота сгорания, г) дымовыделение

Рассматривая графики рис. 2–7, необходимо отметить, что значения относительной потери массы для исследованных полимеров находятся в интервале 6,0–9,5 г/м²с, показывая хорошую корреляцию с данными скорости тепловыделения соответствующих образцов.

Интересно также отметить влияние структуры полимера на его горючесть. Из полученных результатов очевидно, что полисульфоны, синтезированные на основе фенилена, дают гораздо лучшие результаты кон-калориметрических испытаний, чем синтезированные на основе диана. Тем не менее, заметна и еще одна закономерность – сополимеры с фенолфталеином демонстрируют лучшую огнестойкость, нежели базовые полисульфоны.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что наиболее перспективным направлением разработки огнестойких полисульфонов является синтез блок-сополимеров на основе фенилена и фенолфталеина (т.е., ПФСнФФ и ПФСнКФФ).

На основании данных рис. 2–7 была составлена сравнительная характеристика основных показателей горючести зарубежного и синтезированных образцов полисульфонов, полученных на кон-калориметре при внешнем тепловом потоке 50 кВт/м², и приведена в табл. 1.

Таблица 1

Сравнительные данные основных показателей горючести зарубежного и синтезированных образцов полисульфонов

Наименование показателя	ПФСн	ПФСнФФ	ПФСнКФФ	ПСФ	ПСнФФ	PPSU-модель
Относительная потеря массы, г/м ² с	7,6	6,3	6,0	9,5	9,3	8,3
Максимум СТВ, кВт/м ²	107,50	78,67	77,57	148,30	135,78	97,71
Среднее значение тепловыделения, кВт/м ²	25,81	45,53	34,53	78,91	46,72	34,50
Средняя теплота сгорания, МДж/кг	4,95	15,09	15,10	6,33	6,18	5,14
Дымовыделение (SEA), м ² /кг	695,97	727,99	832,38	947,79	481,15	559,69

Рассматривая графики рис. 2–7 и данные табл. 1, необходимо отметить, что значения относительной потери массы для исследуемых полисульфонов находятся в интервале 6,0–9,5 г/м²с, показывая удовлетворительную корреляцию с данными скорости тепловыделения соответствующих образцов.

Интересно также отметить влияние структуры полимера на его горючесть. Из полученных результатов очевидно, что полисульфоны, синтезированные на основе 4,4'-дигидроксидифенила, дают гораздо лучшие результаты при кон-калориметрических испытаниях, чем синтезированные на основе 4,4'-дигидрокси-2,2-дифенилпропана. Тем не менее, заметна и еще одна закономерность – сополимеры с фенолфталеином демонстрируют лучшую огнестойкость, нежели базовые полисульфоны, что связано с введением в полимерную цепь кардовых фрагментов фенолфталеина.

Таким образом, можно сделать заключение о том, что наиболее перспективным направлением в области разработки огнестойких полисульфонов является синтез блок-сополимеров на основе 4,4'-дигидроксидифенила и фенолфталеина (т.е., ПФСнФФ и ПФСнКФФ), обладающим меньшим тепловыделением и, что не менее важно для пожаробезопасности, длительным временем достижения максимального тепловыделения (222–288 с).

Как известно, чем выше концентрация кислорода в окружающей среде, тем больше растет скорость горения и тепловыделения, а также повышается температура пламени и увеличивается объем зоны горения. Поэтому важным параметром огнестойкости является показатель кислородного индекса материала.

Результаты проведенных исследований по определению кислородного индекса (КИ) образцов полисульфонов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения кислородного индекса образцов полисульфонов

№ п/п	Образец	КИ
1	ПФСн	42,3
2	ПФСнФФ	38,5
3	ПФСнКФФ	42,4
4	ПСФ	39,6
5	ПСнФФ	39,2
6	PPSU-модель	48,02

Из данных таблицы видно, что образец PPSU-модель дал достаточно высокое значение КИ=48,02 и содержит термостабилизирующие добавки и антипирены, вводимые в композицию в процессе промышленного производства.

Необходимо отметить, что все образцы полисульфонов, синтезированные нами без модифицирующих добавок, демонстрируют высокую огнестойкость (КИ>35).

Наиболее перспективным в плане огнестойкости является ПФСнКФФ, в котором кетогруппа понижает период индукции воспламенения, а введение в полимерную цепь кардовых фенолфталеиновых групп приводит к повышению кислородного индекса, что позволяет снизить и стабилизировать на низком уровне время остаточного горения как в режиме пиролиза, так и в режиме самого горения.

Процесс горения всех образцов полисульфонов сопровождается образованием коксообразного продукта, формирующегося на поверхности сополимера, который является достаточно эффективным диффузионным барьером на пути молекулярных продуктов пиролиза.

Одним из важных аспектов эксплуатации материалов является сохранение его механических свойств при воздействии высоких температур. Для оценки такой устойчивости используют параметр теплостойкости по Вика.

Результаты исследования теплостойкости по Вика приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения теплостойкости образцов полисульфонов по Вика

№ п/п	Образец	Теплостойкость, °С
1	ПФСн	222
2	ПФСнФФ	224
3	ПФСнКФФ	220
4	ПСФ	200
5	ПСнФФ	220
6	PPSU-модель	226

Проведенные исследования показали, что значение образца PPSU-модель достаточно высокое, но, как уже отмечалось выше, обусловлено наличием в нем термостабилизирующих добавок и антипиренов. Значения теплостойкости образцов полисульфонов, синтезированных без модифицирующих добавок, находятся в пределах 200–224 °С.

Очевидно, что теплостойкость сополимеров, содержащих кардовые фрагменты фенолфталеина, повышается относительно значений теплостойкости исходных полимеров с 200 до 220 °С в случае ПСФ и ПСнФФ и незначительно с 222 до 224 °С в случае ПФСн и ПФСнФФ. Для ПФСнКФФ наличие кетогруппы вызывает снижение теплостойкости, обусловленное изменением структуры макромолекулы. Тем не менее, все образцы синтезированных полисульфонов отвечают нормам теплостойкости полимерных материалов конструкционного назначения.

Выводы

Проведенные исследования показали, что наиболее перспективным направлением в области разработки огнестойких полисульфонов является синтез блок-сополимеров, которые обладают рядом ценных огнестойких свойств: минимальное время остаточного горения как в режиме пиролиза, так и в режиме самого горения, низкое тепловыделение, высокие значения теплостойкости.

Литература

1. ГОСТ 21793-76. Метод определения кислородного индекса. Введ. 1976-05-05. М.: Издательство стандартов, 1976. 7 с.
2. Babrauskas V., Wetterlung I. Testing of furniture composites in the cone calorimeter: a new specimen preparation method and round results // Fire Safety Journal. 1998. V. 30, N 2. P. 179–194.
3. Babrauskas V. Specimen heat fluxes for bench-scale heat release rate testing // Fire and Materials. 1995. V. 19, N 6. P. 243–252.
4. ISO 5660-1:2002(E). Reaction-to-fire test – heat release, smoke production and mass loss rate. Geneva:ISO Copyright Office, 2002. 39 p.
5. ГОСТ 15088-83 (СТ СЭВ 3760-82). Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика. М.: Издательство стандартов, 1991. 7 с.

НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ МНОГОСЛОЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ТРУБЫ ПРИ НЕЛИНЕЙНОЙ ПОЛЗУЧЕСТИ

*Дудник А.Е., Языев Б.М., Чепурненко А.С., Денего А.С.

Ростовский государственный строительный университет

*nasty777@bk.ru

В статье приводятся разрешающие уравнения для определения напряженно-деформированного состояния многослойных полимерных труб, испытывающих действие внутреннего давления с учетом ползучести материала. Задача решается методом конечных элементов в осесимметричной постановке. Выявлено существенное перераспределение напряжений между полимерными слоями и армирующим слоем.

Ключевые слова: полимерные многослойные трубы, напряженно-деформированное состояние, нелинейная ползучесть, метод конечных элементов, полиэтилен высокой плотности.

THE STRESS-STRAIN STATE OF MULTILAYERED PLASTIC PIPE AT NONLINEAR CREEP

Dudnik A.E., Yazyjev B.M., Chepurnenko A.S., Denego A.S.

Rostov State Construction University

The article presents the resolving equations to determine the stress-strain state of multilayered plastic pipes experiencing internal pressure considering creep. The problem is solved by finite element method in axisymmetric formulation. A significant redistribution of stresses between the polymer layers and the reinforcing layer is obtained.

Keywords: polymer multilayer pipes, stress-strain state, nonlinear creep, finite element method, polyethylene of high density.

Введение

В настоящее время в качестве основного средства транспортировки углеводородов выступают трубопроводы. Общеизвестным и проверенным материалом, используемым для их изготовления, является сталь. Однако трубы из стали имеют ряд существенных недостатков, основные из которых – это подверженность коррозии, большой вес, высокая теплопроводность.

Поэтому параллельно идет разработка труб из альтернативных материалов, самыми перспективными из которых являются полимеры. Чтобы улучшить прочностные характеристики труб, при их изготовлении используют несколько слоев из различных материалов, которые в совокупности обеспечивают высокую герметичность и прочность.



Рис. 1. Труба Soluforce RTP

Из последних разработок по многослойным полимерным трубам стоит отметить трубу Soluforce RTP. Внутренний слой выполнен из полиэтилена (ПЭ 100), средний слой – армирующая лента, а в качестве внешнего покрытия выступает белый полиэтилен (ПЭ 100), характеризующийся высокой стойкостью к ультрафиолетовым лучам (рис. 1).

Методика расчета таких труб в упругой постановке рассматривается в работе [1]. Однако расчет в упругой стадии не в полной мере отражает все аспекты напряженно-деформированного состояния полимерных материалов.

Для полимеров характерна явно выраженная ползучесть, которая проявляется даже при обычных эксплуатационных воздействиях. Для полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) справедливо нелинейное уравнение Максвелла – Гуревича, в случае трехосного напряженного состояния имеющее вид [2]:

$$\frac{\partial \varepsilon_{ij}^*}{\partial t} = \frac{f_{ij}^*}{\eta^*}; i = (r, \theta, z); j = (r, \theta, z), \quad (1)$$

где ε_{ij} – деформация ползучести, f_{ij} – функция напряжений; p – среднее напряжение, η^* – релаксационная вязкость.

$$f_{ij}^* = \frac{3}{2}(\sigma_{ij} - p\delta_{ij}) - E_\infty \varepsilon_{ij}^*; \quad p = \frac{\sigma_r + \sigma_\theta + \sigma_z}{3}; \quad \frac{1}{\eta^*} = \frac{1}{\eta_0^*} \exp\left(\frac{|f_{max}^*|}{m^*}\right), \quad (2)$$

где η_0^* – начальная релаксационная вязкость, E_∞ – модуль высокоэластичности, m^* – модуль скорости, δ_{ij} – символ Кронекера.

Целью исследования является анализ напряженно-деформированного состояния трехслойной полимерной трубы при действии на нее внутреннего давления с учетом ползучести материала.

Методика решения задачи. Решение задачи будем выполнять при помощи метода конечных элементов. В случае действия внутреннего давления можно воспользоваться осевой симметрией и свести объемную задачу к двумерной и даже к одномерной. Решение плоской осесимметричной задачи вязкоупругости в одномерной постановке приводится в работах [3, 4].

В настоящей работе будут получены разрешающие уравнения для решения задачи методом конечных элементов в двумерной постановке. При выводе разрешающих уравнений будем использовать вариационный принцип Лагранжа. Потенциальная энергия деформации определяется следующим образом:

$$\Pi = \frac{1}{2} \int_V \{\sigma\}^T \{\varepsilon^{el}\} dV, \quad (3)$$

где $\{\sigma\} = \{\sigma_r \quad \sigma_\theta \quad \sigma_z \quad \tau_{rz}\}^T$ – вектор напряжений, $\{\varepsilon^{el}\}$ – вектор упругих деформаций, представляющий разность между вектором полных деформаций $\{\varepsilon\}$ и вектором деформаций ползучести $\{\varepsilon^*\}$:

$$\{\varepsilon^{el}\} = \{\varepsilon\} - \{\varepsilon^*\} = \{\varepsilon_r \quad \varepsilon_\theta \quad \varepsilon_z \quad \gamma_{rz}\}^T - \{\varepsilon_r^* \quad \varepsilon_\theta^* \quad \varepsilon_z^* \quad \gamma_{rz}^*\}^T. \quad (4)$$

Связь между напряжениями и деформациями с учетом ползучести записывается в виде:

$$\{\sigma\} = [D] \left(\{\varepsilon\} - \{\varepsilon^*\} \right), \quad (5)$$

$$\text{где } [D] = \frac{E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \begin{bmatrix} 1-\nu & \nu & \nu & 0 \\ \nu & 1-\nu & \nu & 0 \\ \nu & \nu & 1-\nu & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1-2\nu}{2} \end{bmatrix}.$$

В пределах элемента перемещения аппроксимируются следующим образом:

$$\begin{Bmatrix} u \\ w \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} N_i & 0 & N_j & 0 & N_k & 0 \\ 0 & N_i & 0 & N_j & 0 & N_k \end{bmatrix} \{U\}, \quad (6)$$

где $\{U\} = \{u_i \quad w_i \quad u_j \quad w_j \quad u_k \quad w_k\}^T$ – вектор узловых перемещений; N_i, N_j, N_k – функции формы.

$$N_i = \frac{1}{2A} (a_i + b_i r + c_i z), \quad (7)$$

где A – площадь элемента; $a_i = r_j z_k - r_k z_j$, $b_i = z_j - z_k$, $c_i = r_k - r_j$,

где $r_i, r_j, r_k, z_i, z_j, z_k$ – координаты узлов.

С учетом (6) вектор деформаций примет вид:

$$\{\varepsilon\} = \{\varepsilon_r \quad \varepsilon_\theta \quad \varepsilon_z \quad \gamma_{rz}\}^T = \left\{ \frac{\partial u}{\partial r} \quad \frac{u}{r} \quad \frac{\partial w}{\partial z} \quad \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right\}^T = [B] \{U\}, \quad (8)$$

$$\text{где } [B] = \frac{1}{2A} \begin{bmatrix} b_i & 0 & b_j & 0 & b_k & 0 \\ 0 & c_i & 0 & c_j & 0 & c_k \\ 2A \cdot N_i / r & 0 & 2A \cdot N_j / r & 0 & 2A \cdot N_k / r & 0 \\ c_i & b_i & c_j & b_j & c_k & b_k \end{bmatrix}.$$

Полная энергия \mathcal{E} представляет сумму потенциальной энергии деформации и работы внешних сил. Минимизируя функционал полной энергии, получим систему линейных алгебраических уравнений:

$$[K]\{U\} = \{F\} + \{F^*\}, \quad (9)$$

где $[K] = \int_V [B]^T [D] [B] dV$ – матрица жесткости, $\{F\}$ – вектор внешних узловых нагрузок, $\{F^*\} = \int_V [B]^T [D] \{\varepsilon^*\} dV$ – дополнительная нагрузка, связанная с ползучестью.

Было проведено исследование ползучести трубы при следующих исходных данных: внутренний диаметр $d_i = 100$ мм, толщина внутреннего слоя из ПЭВП $\delta_1 = 7$ мм, толщина среднего слоя из арамидной ленты $\delta_2 = 3.5$ мм, толщина наружного слоя из ПЭВП $\delta_3 = 3.5$ мм. Модуль упругости среднего слоя $E_{cp} = 10^4$ МПа. Внутреннее давление принималось равным 6.5 МПа. Считали, что средний слой работает упруго, а внутренний и наружный – вязкоупруго. Реологические параметры ПЭВП были взяты из работы [5].

Результаты исследования

На рис. 2 показан график изменения напряжений σ_θ во внутреннем слое в зависимости от времени при $r = 50$ мм, на рис. 3 – изменение во времени окружных напряжений в армирующем слое при $r = 57$ мм, на рис. 4 – изменение напряжений σ_θ в наружном слое при $r = 60.5$ мм.

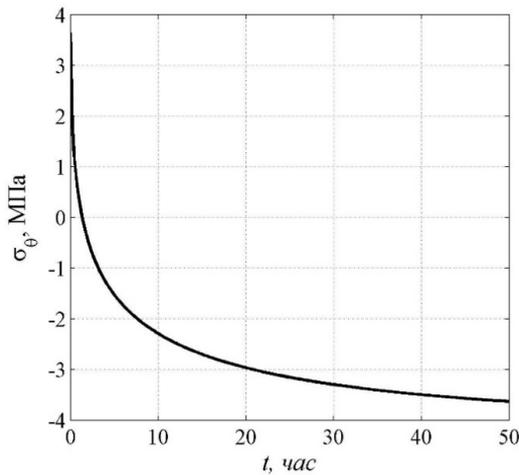


Рис. 2. Изменение напряжений σ_θ во внутреннем слое при $r = 50$ мм

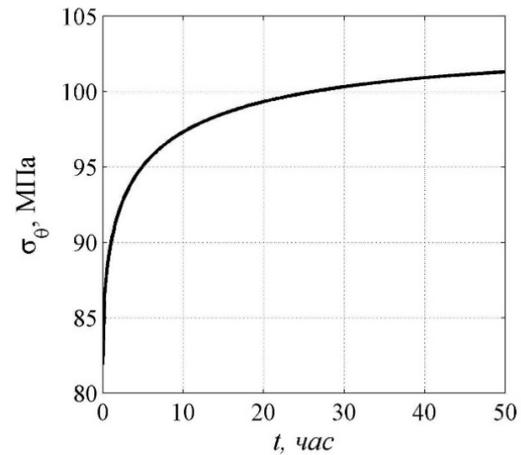


Рис. 3. Изменение напряжений σ_θ в армирующем слое при $r = 57$ мм

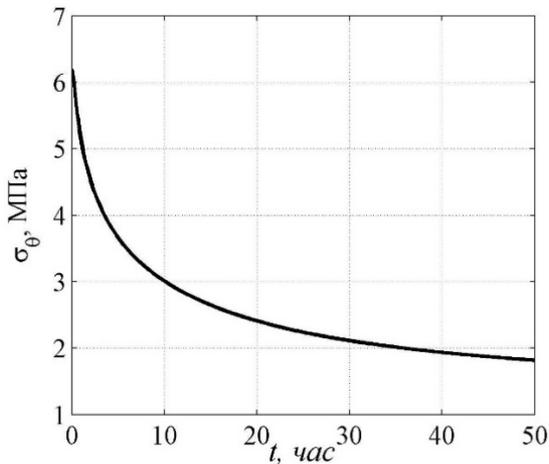


Рис. 4. Изменение напряжений σ_θ во внешнем слое при $r = 60.5$ мм

Из рис. 2–4 видно, что в процессе ползучести происходит перераспределение напряжений между полимерными слоями и армирующим слоем: напряжения в полимерных слоях с течением времени убывают, во внутреннем слое они даже становятся сжимающими, а в армирующем слое окружные напряжения возрастают. Характер ползучести затухающий.

На внутренней поверхности при $r = r_i$ напряжения σ_θ снизились с 4.33 МПа до –3.8 МПа. В среднем слое напряжения σ_θ при $r = 57$ мм возросли с 81.9 МПа до 102.3 МПа, т.е. на 25 %. В наружном слое максимальные напряжения σ_θ снизились с 6.2 до 1.53 МПа.

Выводы

Расчет с учетом ползучести показал существенное перераспределение напряжений между слоями полимерной трубы. Таким образом, реология материала является фактором, которым ни в коем случае нельзя пренебрегать.

Литература

1. Бочкарева С.А., Реутов Ю.А. Исследование напряженно-деформированного состояния многослойных полимерных труб методом конечных элементов // Известия Томского политехнического университета. 2013. Т. 322, № 2. С. 81–84.
2. Рабинович А.Л. Введение в механику армированных полимеров. М.: Наука, 1970. 283 с.
3. Дудник А.Е., Чепурненко А.С., Никора Н.И. Плоская осесимметричная задача термовязкоупругости для полимерного цилиндра // Инженерный Вестник Дона. 2015. № 1. Ч. 2 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1p2y2015/2816>.
4. Дудник А.Е., Чепурненко А.С., Литвинов С.В., Денего А.С. Плоское деформированное состояние полимерного цилиндра в условиях термовязкоупругости // Инженерный Вестник Дона. 2015. № 2. Ч. 2 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3063/>
5. Гольдман А.Я. Прочность конструкционных пластмасс. Л.: Машиностроение. Ленингр. отделение, 1979. 320 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗЫ И АКРИЛАТА ГУАНИДИНА
С ИОНАМИ КОБАЛЬТА**

***Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Жанситов А.А., Хаширов А.А.**

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

**zalinais80@gmail.com*

Работа посвящена изучению комплексообразования композиционных материалов на основе модифицированной целлюлозы и акрилатных соединений гуанидина с кобальтом. Приведен иллюстративный материал, отражающий анализ комплексообразующих свойств в растворах, содержащих ионы кобальта.

Ключевые слова: целлюлоза, кобальт, акрилат гуанидина, полимеризация, ИК-спектроскопия, комплексные соединения, растровая электронная микроскопия.

**INVESTIGATION OF NEW COMPOSITE MATERIALS BASED
ON DIALDEHYDE CELLULOSE AND ACRYLATE GUANIDINE WITH COBALT IONS**

Isupova Z.Yu., Elcheparova S.A., Zhansitov A.A., Khashirov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

The work is devoted to the study of complex formation of composite materials based on modified cellulose and acrylate guanidine compounds with cobalt. Is given illustrative material, reflective analysis of complexing properties in solutions containing cobalt ions.

Keywords: cellulose, cobalt, acrylate guanidine, polymerization, IR-spectroscopy, iron ions, complex compounds, scanning electron microscopy.

Введение

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к металлосодержащим композиционным материалам. С одной стороны, это обусловлено тем, что ионы металлов, такие как, железо, медь, кобальт и некоторые другие, играют особо важную роль в биохимических процессах животных организмов. Например, они участвуют в ферментативных реакциях (металлоэнзимы), мышечных сокращениях, явлении энерго- и массопереноса (реакции гемоглобина), мембранных процессах (натрий-калиевый насос) и многих других. С другой стороны необходимость изучения композитов полимер/металл связана с практическими задачами – мониторингом и извлечением редких, благородных и «опасных» металлов из водоемов и водотоков, в том числе, из промышленных сточных вод. Особый интерес связан с созданием высокоэффективных гомо- и гетерогенных полимерных катализаторов, термо- и механотойких полимерных материалов, полупроводников, мембран и т.д. Возрастает роль комплексных соединений полимеров в медицине. Всестороннее исследование процессов комплексообразования с целью определения состава, структуры и констант устойчивости комплексов, кинетики и механизма их формирования, анализ влияния микроструктуры, конформационного состояния макромолекул и хелатного эффекта, в конечном счете, может привести к установлению основных закономерностей комплексообразования и физико-химического поведения координационных соединений в растворах [1, 2].

Целью настоящей работы является получение новых гуанидинсодержащих композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы (ДАЦ) с ионами кобальта и исследование их структуры.

Композиционные материалы на основе диальдегидцеллюлозы и акрилата гуанидина (АГ) с кобальтом были исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного элементного анализов.

Методика эксперимента

Спектры исследуемых образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum Two фирмы Perkin Elmer в средней инфракрасной области $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$ со спектральным расширением $0,4\text{ см}^{-1}$, микрофотографии композита получены на электронном сканирующем микроскопе Vega 3 LMN (Tescan,

Чехия). Рентгенофазовый анализ образцов осуществлялся на настольном порошковом дифрактометре D2 PHASER (Bruker), рентгенофлуоресцентный элементный анализ образцов осуществлялся на рентгенофлуоресцентном элементном анализаторе spectroscan MAKS-GV (Спектрон).

Экспериментальная часть

Композиционные материалы на основе диальдегидцеллюлозы и акрилата гуанидина получали по методике, приведенной в работе [3].

Синтез комплексов новых композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилата гуанидина (ДАЦ/АГ) с кобальтом осуществляли в процессе смешения ДАЦ/АГ с $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в водном растворе с выдерживанием в течение 7 суток при комнатной температуре (композит 1) и в процессе получения композита радикальной сополимеризацией ДАЦ и АГ в присутствии $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (in situ) – композит 2.

Как видно на рис. 1, в спектрах композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина при взаимодействии с ионами кобальта наблюдаются изменения. Так, при образовании комплексов композита АГ+ДАЦ с Co^{2+} исчезает интенсивная полоса в области 1660 см^{-1} , связанная с деформациями NH_2 групп гуанидинового фрагмента. Все это может свидетельствовать об образовании комплексных соединений, в результате чего происходят изменения в структуре исходных композитных материалов.

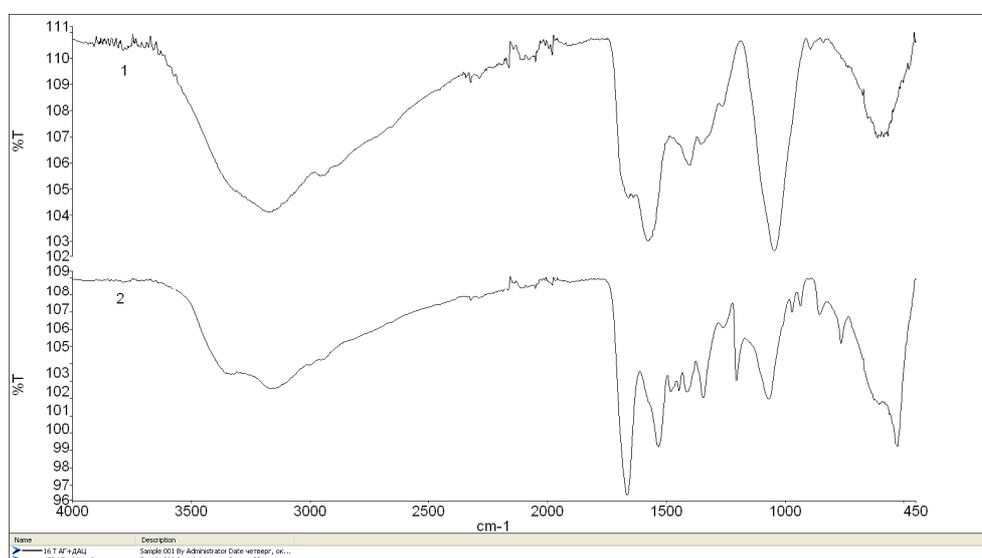


Рис. 1. ИК-спектры композитов: 1 – композит (ДАЦ/АГ);
2 – ДАЦ/АГ/ Co^{2+} in situ, (композит 2)

Образование нового композита ДАЦ/АГ/ Co^{2+} (2) сопровождается значительными изменениями ИК-спектра исходного композита, что свидетельствует об иммобилизации метал-иона как внутри полимерного клубка композита ДАЦ/АГ, так и на его поверхности.

Наблюдается расщепление полосы $\text{C}=\text{O}$ связей АГ в области 1250 см^{-1} , а также перераспределение интенсивностей в области $1260\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ где проявляются деформационные колебания CH -, CH_2 - и OH -групп композита, что явно указывает на сильное влияние ионов кобальта на ДАЦ/АГ и свидетельствует об образовании композита.

Как видно из сравнения спектров, присутствие ионов кобальта приводит к возрастанию интенсивности асимметричного колебания карбоксилат-иона в композите при 1523 см^{-1} и расщеплению частоты симметричного колебания 1415 см^{-1} .

Полосы в области $604\text{--}606 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям сульфогруппы, входящей в структуру композита.

Полученные данные по изучению взаимодействия ионов кобальта с ДАЦ/АГ свидетельствуют о том, что в водном растворе атом кислорода карбоксилат-иона связывается с ионом кобальта посредством электростатического взаимодействия. Другим местом координации металла, по данным наших исследований является атом азота аминной группы. Так в отличие от спектра композита, в спектре композита ДАЦ/АГ/ Co^{2+} (2) появляются полосы в области $450\text{--}590 \text{ см}^{-1}$, которые относятся к полосам валентных колебаний связей $\text{Co}\text{--}\text{O}$ и $\text{Co}\text{--}\text{N}$. При этом, присутствие в спектре композита только одной полосы $\text{Co}\text{--}\text{N}$ свидетельствует об образовании композита состава 1:2 с транс-конфигурацией.

Итак, на основании спектроскопических данных можно считать установленным образование композита 2 состава Co^{2+} :ДАЦ/АГ = 1:2.

Полученный композит исследован методом растровой электронной микроскопии (рис. 2). Анализ микрофотографии композита позволяет предложить следующую схему формирования полимерных микросфер с иммобилизованными на их поверхности ионами кобальта. Активные альдегидные и аминогруппы композита способствуют иммобилизации ионов кобальта в полимерной матрице и образованию прочных адсорбционных слоев полимерных микросфер. Расположение частиц кобальта преимущественно внутри полимерных микросфер подтверждается методом растровой электронной микроскопии.

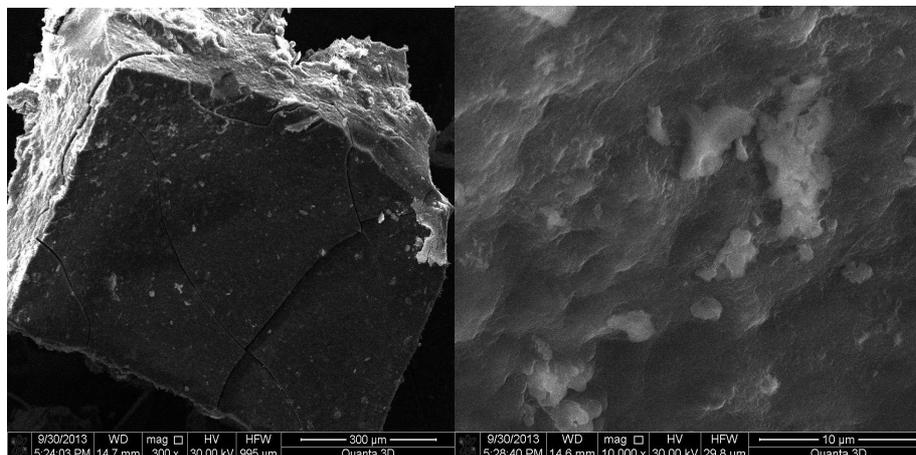


Рис. 2. Микрофотографии композита ДАЦ/АГ/ Co^{2+}

Электронно-микроскопические исследования металлосодержащих композитов, полученных методом *in situ*, показали образование высокодисперсных металлических частиц преимущественно сферической формы и узким распределением по размерам.

Рентгеновский микроанализ участков образца ДАЦ/МАГ/ Co^{2+} показывает содержание в микросферах до 78 % металлической фазы. Содержание металлов в композитах составляет 3 %.

Совокупность полученных экспериментальных данных позволяет нам заключить, что микроразмерные частицы изученных переходных металлов, образующиеся в процессе полимеризации *in situ*, имеют характерную структуру «ядро-оболочка», где ядром являются металлические частицы, а оболочка представляет собой композит на основе ДАЦ и АГ. Расположение частиц металла преимущественно внутри полимерных микросфер подтверждается методом растровой электронной микроскопии.

Рентгенофлуоресцентный элементный анализ композита показал, что в композите 1 (АГ+ДАЦ+ Co^{2+} (смешение)) ионов кобальта больше по интенсивности проявления, чем в композите 2 (АГ+ДАЦ+ Co^{2+} (*in situ*)). Результаты анализа представлены на рис. 3 и 4.

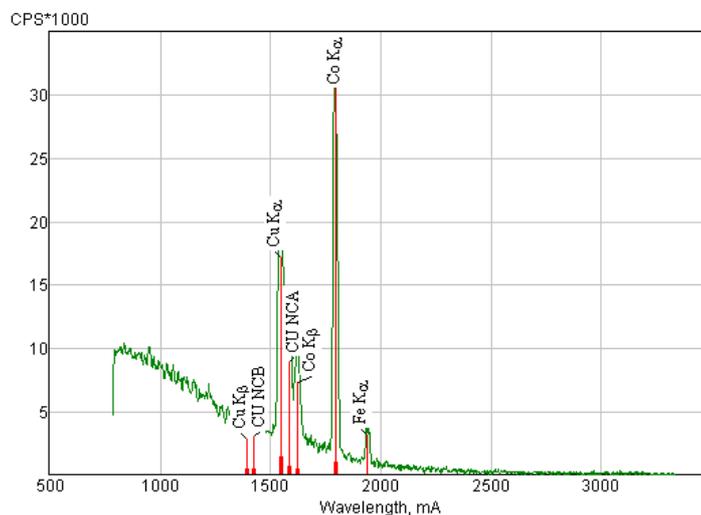


Рис. 3. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ (АГ+ДАЦ+ Co^{2+} (*in situ*); композит 2

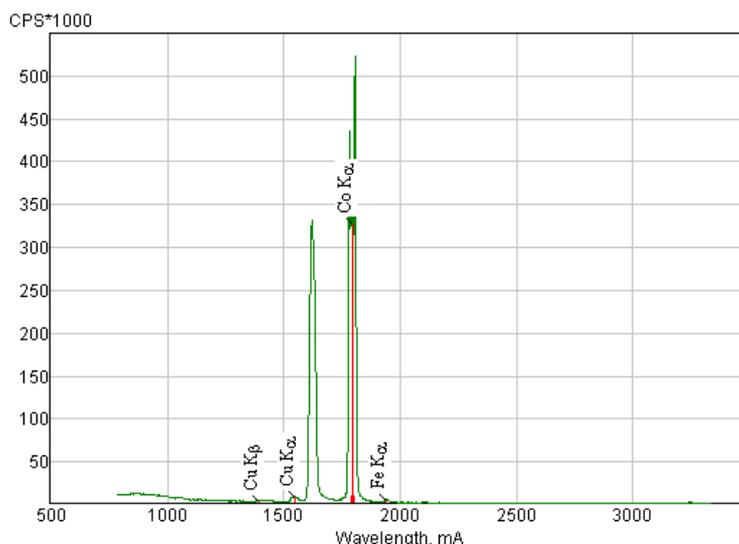


Рис. 4. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ (АГ+ДАЦ+ПСА+Co²⁺(смешение)); композит 1

Выводы

Полученные результаты показывают, что новые гуанидинсодержащие композиционные материалы на основе диальдегидцеллюлозы обладают эффективными комплексообразующими свойствами по отношению к ионам кобальта и открывают возможности для создания новых фармацевтических препаратов с регулируемыми свойствами. Кроме того, полученные данные имеют научно-практическое значение для развития представлений об адсорбционных процессах на набухающих полимерах, механизме комплексообразования и структуре металлсодержащих комплексов на основе целлюлозных материалов.

Литература

1. Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. Исследование структуры тройного полимер-металлического комплекса полиакриловая кислота–полиэтиленимин–медь (II) // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. А21. С. 209–218.
2. Кабанов Н.М., Кожевникова Н.А., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. Исследование структуры тройного полимер-металлического комплекса полиакриловая кислота–медь (II) – поли-4-винилпиридин // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. А21. С. 1891–1897.
3. Тлупова З.А., Жанситов А.А., Эльчепарова С.А., Хаширова С.Ю. Новые композиционные материалы на основе микрокристаллической целлюлозы и акрилатных производных гуанидина // Химические науки. 2012. № 11. С. 739–743.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПОЛИАКРИЛАТА
ГУАНИДИНА С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА**

***Исупова З.Ю., Эльчепарова С.А., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю., Тленкопачев М.Р.**

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

**zalinais80@gmail.com*

Синтезированы и изучены новые полимерные соединения акрилата гуанидина (АГ) с ионами железа (II). Методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и растровой электронной микроскопии исследованы состав и строение полученных полимерных соединений. Установлено, что ионы Fe^{2+} за счет взаимодействия с атомом кислорода карбоксилат-иона и с атомом азота аминной группы полиакрилата гуанидина образуют новые координационные соединения.

Ключевые слова: акрилат гуанидина, полимеризация, ИК-спектроскопия, ионы железа, комплексные соединения, растровая электронная микроскопия.

**STUDY OF NEW COMPOSITE MATERIALS
OF POLYACRYLATE GUANIDINE WITH IRON IONS**

Isupova Z.Yu., Elcheparova S.A., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu., Tlenkopachev M.R.

Kabardino-Balkarian State University

Synthesized and studied a new polymeric compounds of guanidine acrylate (AG) with ions of iron (II). By IR-spectroscopy, X-ray diffraction and scanning electron microscopy shows the composition and structure of the obtained polymer compounds. It is found that the Fe^{2+} ions by the interaction with the oxygen atom of the carboxylate ion, and the nitrogen atom of the amino group polyacrylate guanidine form a new coordination compounds.

Keywords: acrylate guanidine, polymerization, IR-spectroscopy, iron ions, complex compounds, scanning electron microscopy.

Введение

Создание полимерных материалов, содержащих в своем составе химически связанные металлы, активно происходит на стыке металлоорганической, координационной и химии высокомолекулярных соединений. Это обусловлено практической ценностью металлосодержащих полимеров, обладающих целым рядом уникальных свойств: высокой каталитической активностью, необычными магнитными, электрофизическими свойствами, биологической активностью и др.

Металлополимеры – композиционные материалы, которые в полимерной матрице содержат частицы металла. Они могут быть получены несколькими методами: термическим разложением металлосодержащих соединений в расплаве-растворе полимера; капсулированием наночастиц; конденсацией паров на полимерную подложку и т.д. [1, 2].

В последние годы металлополимеры привлекают возросшее внимание в качестве компонентов или предшественников для получения нанокompозитных материалов, что обусловлено необычными физическими и химическими свойствами металлосодержащих наночастиц, связанные с проявлением квантовых размерных эффектов [3]. Вместе с тем, металлосодержащие наночастицы склонны к агломерации, вследствие чего происходит потеря их уникальных свойств. Поэтому поиск путей стабилизации наночастиц металлов является актуальной задачей. Кроме того серьезной проблемой является получение наночастиц определенного фазового состава, с тем, чтобы на таких объектах исследовать изменение строения и свойств при переходе от объемного материала к нанодисперсному [4].

Металлополимеры могут выступать в роли «нанореакторов» с образованием металлических наночастиц в полимерной матрице, служить модельными объектами биологических систем и проявлять ряд важнейших биофункций [5]. Поэтому при изучении их свойств важно использовать подходы и методы различных разделов

химии и смежных наук. Междисциплинарный характер подобных исследований позволит наиболее успешно применять полимерметаллические соединения в различных областях науки и техники.

Металлополимеры полигуанидинов практически не известны. Поэтому целенаправленные исследования в области синтеза металлополимерных соединений с новыми гуанидинсодержащими композиционными материалами, анализ и обобщение полученной информации, поиск закономерностей и особенностей имеют огромное практическое и научное значение.

Целью настоящей работы является получение и исследование новых комплексных соединений на основе полиакрилата гуанидина (ПАГ) с ионами железа.

Методика эксперимента

Синтез новых композиционных материалов полиакрилата гуанидина с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ осуществляли в процессе полимеризации (*in situ*) в водном растворе. Полученные новые металлокомпозиты были исследованы методами ИК-спектроскопии. Спектры исследуемых образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре SpectrumTwo фирмы PerkinElmer в средней инфракрасной области $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$ со спектральным расширением $0,4\text{ см}^{-1}$. Рентгенофазовый анализ образцов осуществлялся на настольном порошковом дифрактометре D2 PHASER (Bruker).

Экспериментальная часть

ИК-спектральные исследования показали, что введение ионов железа в полиакрилат гуанидина приводит к значительным изменениям их ИК-спектров (рис. 1).

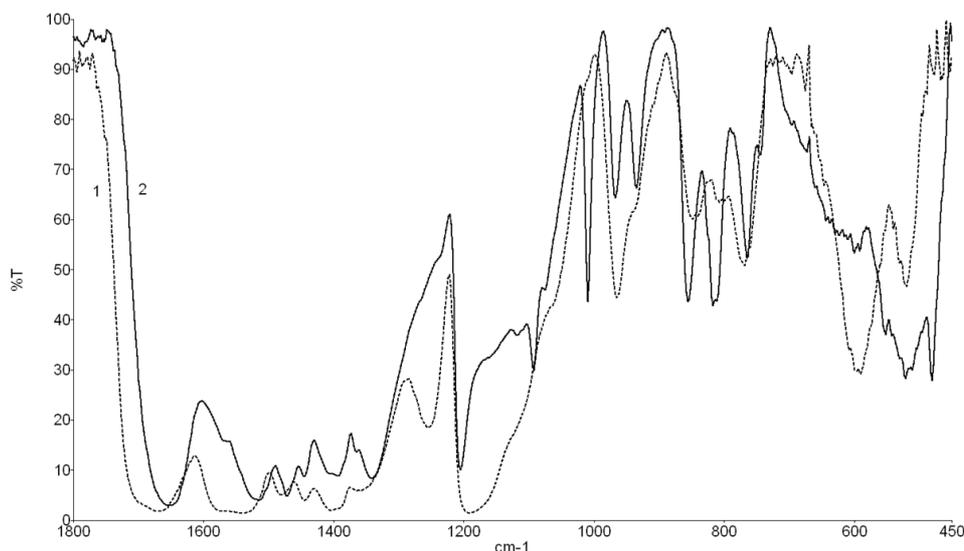


Рис. 1. ИК-спектры ПАГ(1) и ПАГ/ Fe^{2+} (2)

В ИК-спектрах композита ПАГ/ Fe^{2+} присутствуют характерные полосы поглощения основных функциональных групп ПАГ. Так, в области 1647 см^{-1} наблюдается несильное увеличение интенсивности асимметричного валентного колебания карбоксилат-иона в композите и при этом полоса симметричного колебания при 1391 см^{-1} тоже немного повышается. Наблюдается расщепление полосы поглощения при 1092 см^{-1} , соответствующая валентному колебанию C-N связи ПАГ, а также перераспределение интенсивностей маятникового колебания связи N-H при 855 и 817 см^{-1} ПАГ и усиление полосы поглощения веерного колебания N-H в области 852 см^{-1} ПАГ/ Fe^{2+} . Наличие двух соседних пиков поглощения в области $700\text{--}680\text{ см}^{-1}$ композита говорит об образовании водородных связей N-H групп. Из рисунка также видна полоса поглощения при 525 см^{-1} , которая относится к полосам валентных колебаний связей Me-O и Me-N. Это свидетельствует о том, что ионы Fe^{2+} за счет взаимодействия с атомом кислорода карбоксилат-иона и с атомом азота аминной группы полиакрилата гуанидина, образуют новые координационные соединения.

Также был проведен рентгенофазовый анализ ПАГ и ПАГ/ Fe^{2+} . Дифракционные рефлексы свидетельствуют о том, что исходный полимер ПАГ имеет кристаллическую структуру, так как на графике явно отсутствует аморфное гало (рис. 2).

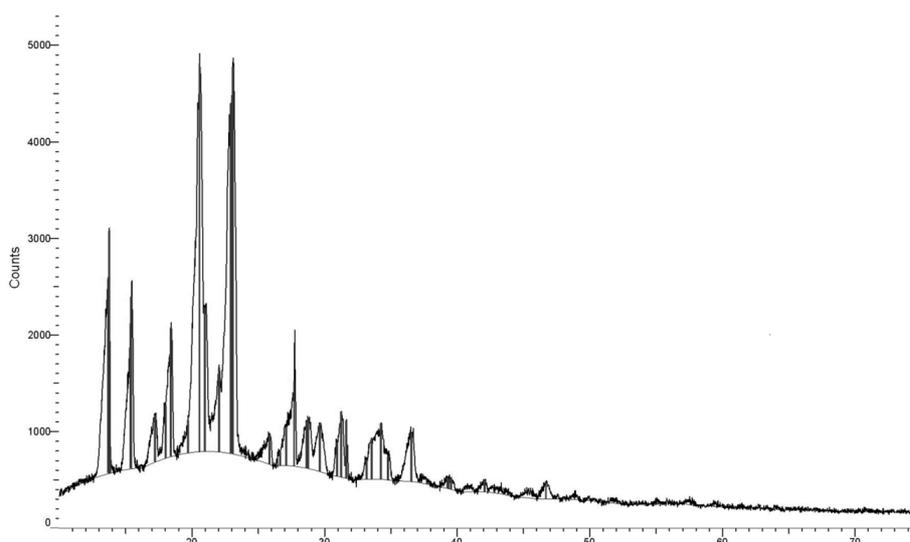


Рис. 2. Дифрактограмма ПАГ

Как видно из рис. 3, при полимеризации ПАГ с сульфатом железа (II) образуется новое соединение, которое тоже имеет кристаллическое строение, но при этом проявляется и некоторая аморфность. Следует отметить, что при сравнении рентгеновских данных ПАГ и ПАГ/ Fe^{2+} , ПАГ/ Fe^{2+} не сохраняет признаков ПАГ. Это возможно связано с тем, что ионы железа проникая в матрицу полимера, образуют комплексное соединение, которое может быть имеет следующее строение:

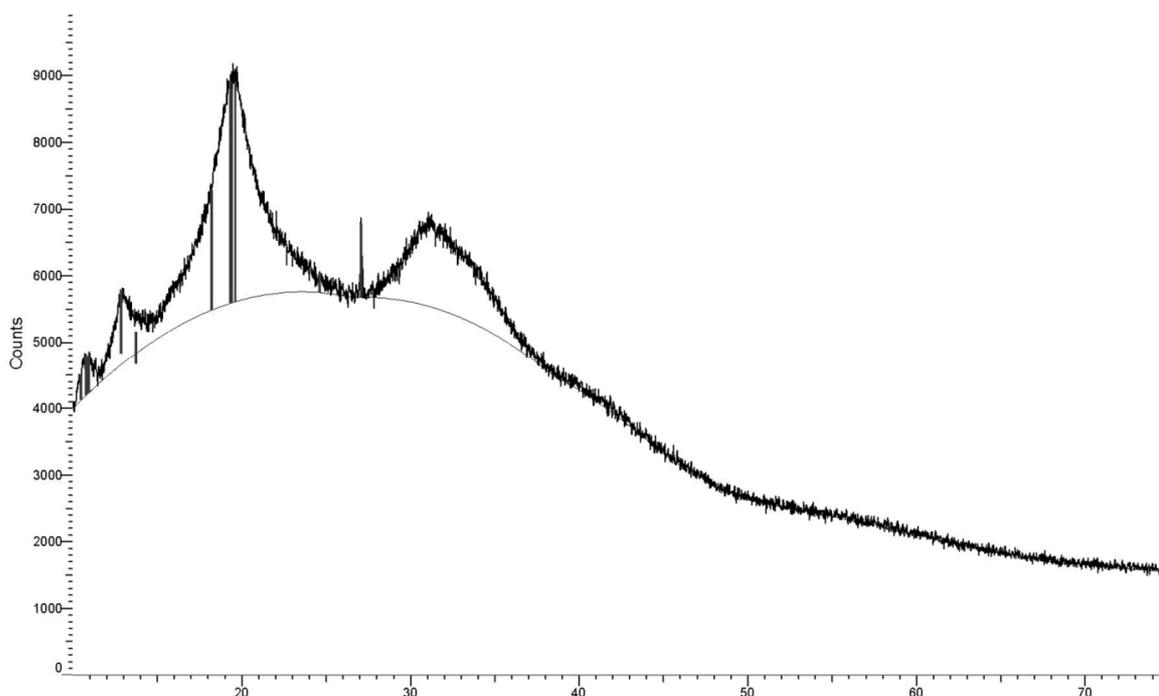
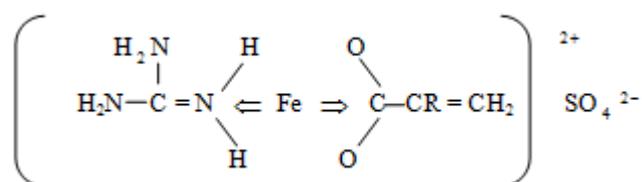


Рис. 3. Дифрактограмма ПАГ/ Fe^{2+}

Расположение ионов железа преимущественно внутри полимерных микросфер подтверждается методом растровой электронной микроскопии (рис. 4, 5).

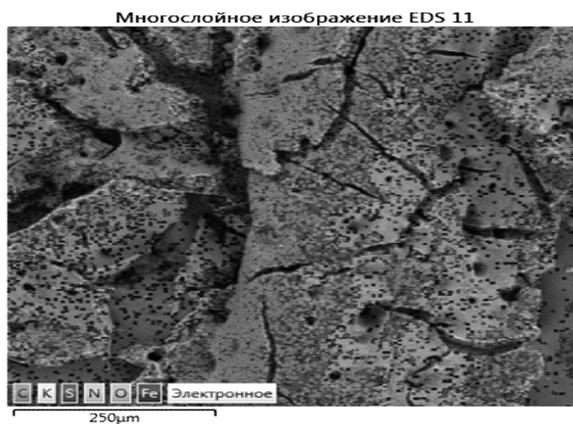


Рис. 4. Микрофотография ПАГ/Fe²⁺

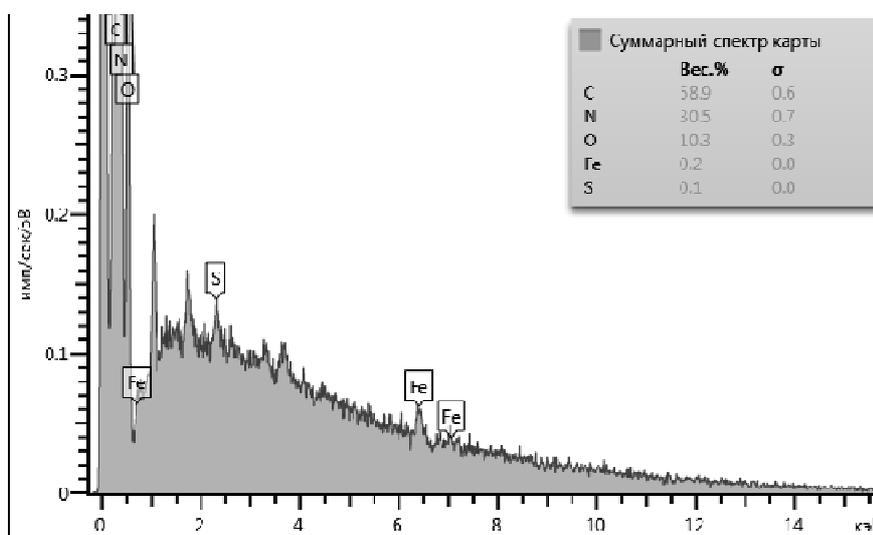


Рис. 5. Элементный анализ участков образца ПАГ/Fe²⁺

Активные альдегидные и аминные группы композита способствуют иммобилизации ионов железа в полимерной матрице и образованию прочных адсорбционных слоев полимерных микросфер.

Выводы

Таким образом, синтезированы и исследованы новые металлокомпозитные материалы полиакрилата гуанидина с ионами железа с регулируемыми свойствами. Кроме того полученные данные имеют научно-практическое значение.

Литература

1. Лякишев Н.П., Алымов М.И. Наноматериалы конструкционного изучения // Российские нанотехнологии. 2006. Т. 1, № 1. С. 78–84.
2. Суворова Ю.В., Алексеева С.И., Фроня М.А., Викторова И.В. Исследования физических и механических свойств полимерных нанокомпозитов (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 7. С. 45–48.
3. Помогайло Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. Металлокомплексы как прекурсоры самоорганизованных нанокомпозитов // Росс. хим. ж. (Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева). 2009. Т. 53. С. 140–151.
4. Dzhardimalieva G.I., Pomogailo A.D., Rozenberg A.S., Leonowicz M. Magnetic metallopolymernanocomposites. Chapter in book «Magnetic Nanoparticles» ed. S.P. Gubin. Wiley, 2009. P. 63.
5. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. Метакрилат- и акрилатгуанидины: синтез и свойства // Нефтехимия. 2004. № 1. С. 47–51.
6. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: справочные материалы. М., 2012. С. 16–32.

**КОНВЕРСИЯ ГИДРОКСИЛЬНЫХ И КАРБОКСИЛЬНЫХ ГРУПП
В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ
АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ГЛИКОЛЕЙ**

Кожаева З.Т., *Борукаев Т.А., Кяров А.А.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*boruk-chemical@mail.ru

Изучена кинетика и определена глубина процесса полиэтерификации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола. Показано, что введение в реакционную среду органоглины приводит к заметному снижению продолжительности процесса получения полиэфира, т.е. необходимые значения кислотного и гидроксильного чисел достигаются заметно в менее короткое время.

Ключевые слова: полиэфиры, синтез, кинетика, кислотное число, гидроксильное число, органоглина.

**CONVERSION OF THE HYDROXYL AND CARBOXYL GROUPS
IN THE PROCESS OF OBTAINING POLYESTERS BASED
ON ALIPHATIC DICARBOXYLIC ACIDS AND GLYCOLS**

Kozhaeva Z.T., Borukayev T.A., Kyarov A.A.

Kabardino-Balkarian State University

Kinetics and depth of the process of polyesterification adipic acid, ethylene glycol and 1,4-butanediol are determined. It is shown that adding of organoclay to the reaction environment leads to a noticeable shortening of production of polyester, i.e. the required values of the acid and hydroxyl numbers are achieved in a markedly shorter time.

Keywords: polyesters, synthesis, kinetics, acid number, hydroxyl number, organoclay.

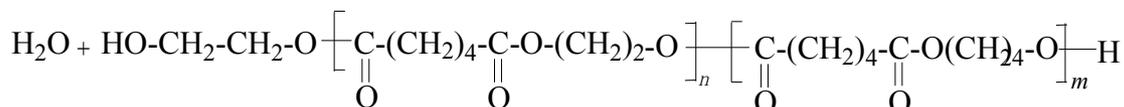
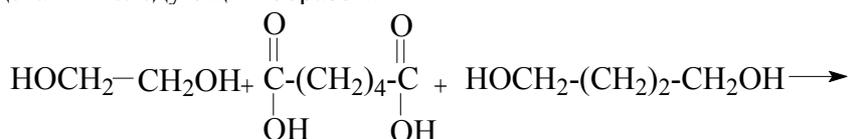
Состояние и достижения науки в области кинетики в значительной степени определяют технический уровень производства в химической промышленности, так как изучение кинетики поликонденсации является теоретической базой химической технологии, и поэтому позволяют выяснить механизм реакций, открывая пути для управления процессом, ускоряя желательные и замедляя нежелательные химические реакции.

Главнейшими факторами, определяющими скорость химической реакции, являются природа реагирующих веществ и их концентрация, температура, катализаторы, среда. В случае гетерогенных реакций велико влияние площади поверхности контактирующих фаз. Вещества, находящиеся в мелкораздробленном состоянии (порошки, пыль и т.п.), с точки зрения кинетики гораздо более реакционноспособны.

По мере течения процесса поликонденсации дикарбоновых кислот и алифатических гликолей кислотное число (КЧ) реакционной смеси падает, а количество выделяющейся при поликонденсации воды увеличивается. Определение КЧ на различных стадиях поликонденсации и измерение объема выделившейся воды дает возможность проследить за кинетикой процесса и соответственно за изменением молекулярной массы полимера.

Особой областью исследований, связанной с разработкой регулируемого синтеза и необходимостью установления молекулярных характеристик, играющих важную роль в дальнейших превращениях, является синтез полиэфилов для полиуретанов. Контроль процесса получения полиуретанов проще всего осуществлять в тех случаях, когда применяются полиэфиры, содержащие только гидроксильные группы. Отсюда ясно, что предпочтительнее использовать полиэфиры с очень низкими значениями КЧ [1]. Для получения эластомеров применяют низкомолекулярные линейные полиэфиры с молекулярным весом 2000–3000 [2]. Данные полиэфиры получают методом термической и/или каталитической поликонденсацией адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола [3]. Процесс ведется в избытке этиленгликоля с целью получения концевых гидроксильных групп с последующей вакуумной отгонкой избытка этиленгликоля от полученного полиэфира. При этом отмечается, что процесс получения полиэфилов с заданной молекулярной массой можно контролировать с помощью определения КЧ в ходе реакции полиэтерификации. В связи с этим, в работе приводятся результаты исследований кинетики и глубины процесса полиэтерификации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола.

Сложные полиэфиры на основе адипиновой кислоты, этиленгликоля, 1,4-бутандиола – полибутиленэтиленгликолядипинаты (ПБЭГА) получали по известной методике [4, 5]. Схему реакции получения ПБЭГА можно представить следующим образом:



Полученные полиэфиры представляли собой вязкие материалы от светло желтого до коричневого цвета. В процессе синтеза полиэфиры, в реакционную смесь вводили 1–7 % органоглины от массы мономеров, выступающей в качестве наполнителя-модификатора.

Для изучения кинетики процесса получения ПБЭГА, были измерены КЧ отобранных образцов каждые 2–3 ч; когда оно достигало желаемой величины, реакцию останавливали. Значения КЧ определяли по стандартной методике [6], титрованием навески реакционной смеси (0,3–0,4 г), растворенной в 25 мл ацетона, 0,1 н. спиртовым раствором КОН. Теоретическое кислотное число (или начальное кислотное число исходной реакционной смеси) рассчитывают из соотношения компонентов и их молекулярного веса:

$$\text{КЧ}_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{M_{\Sigma}},$$

где M_{Σ} – суммарный молекулярный вес исходной смеси.

Выход полиэфира определяли как прямым взвешиванием, так и по разности загрузки компонентов и количества выделившейся воды.

Молекулярный вес полиэфиры находили по содержанию карбоксильных и гидроксильных групп, выраженных кислотным и гидроксильными числами:

$$\text{КЧ}_{\text{теор}} = \frac{2 \cdot 56,11 \cdot 1000}{\text{КЧ} + \text{ГЧ}}.$$

В качестве органоглины использовали слоистый силикат модифицированный 30 % алкилбензилдиметиламмоний хлоридом.

На рисунке и в таблице приведены результаты кинетических исследований. Как видно из них значение $\text{КЧ}_{\text{теор}}$ (расчетное) для всех одинаковое (таблица). Однако при получении полиэфиры чистого и в присутствии органоглины в количестве 1 %, КЧ данных полимеров в начальный момент синтеза отличаются (меньше) от других образцов. Низкие значения КЧ для данных образцов можно объяснить тем, что количество карбоксильных групп резко снижается за счет этерификации молекул дикарбоновой кислоты и гликолей с образованием сложноэфирных связей. В отличие от этих образцов, введение в реакционную среду органоглины в количестве 2–7 % в начальный момент реакции не приводит к эффективному столкновению –ОН групп гликолей с карбоксильными группами кислоты. Поэтому значения КЧ данных образцов близки теоретическим (рисунок).

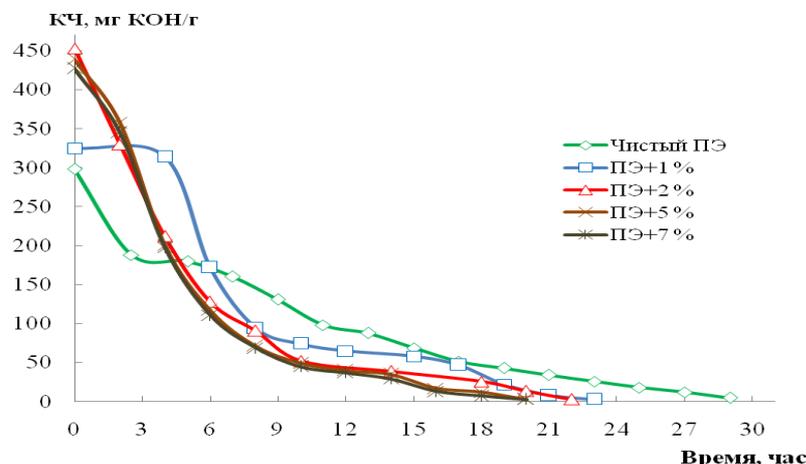


Рисунок. Зависимость кислотного числа сложных полиэфиры от времени синтеза

Следует заметить, что в присутствии в реакционной массе органоглины в количестве 2–7 % наблюдается резкое снижение КЧ. Причем это снижение наблюдается в течение всего процесса полиэтерификации. Снижение значений КЧ и в случае синтеза полиэфиров без органоглины и в присутствии 1 % органоглины тоже наблюдаются (рисунок). Однако скорость снижения значений КЧ в процессе синтеза полиэфиров при содержании органоглины в количестве 2–7 % выше, т.е. глубина превращений в процессе полиэтерификации значительно больше в присутствии 2–7 % наполнителя-модификатора. В конечном итоге, эти процессы приводят к сокращению продолжительности всего процесса получения полиэфиров (таблица).

Таблица

Состав и свойства сложных полиэфиров линейного строения

Свойства Состав	КЧ _{теор} /КЧ _{эф} , мг КОН/г	ГЧ, мг КОН/г	Молекулярная масса	Время синтеза, ч
ПЭ+1 %	500,5/3,1	22,8	2166	8
ПЭ+2 %	500,5/2,6	20,4	2439	8
ПЭ+5 %	500,5/2,7	20,9	2377	6
ПЭ+7 %	500,5/2,6	20,3	2450	
ПЭ _{чист}	500,5/4,7	23,1	2018	8

Как видно из таблицы, продолжительность реакции, необходимая для достижения требуемой молекулярной массы полиэфира, которая контролируется определением КЧ и гидроксильного числа реакционной среды, сокращается на 6–9 ч. Это существенная экономия энергии и времени процесса полиэтерификации.

Таким образом, результаты кинетических исследований показывают, что продолжительность процесса полиэтерификации адипиновой кислоты, этиленгликоля и 1,4-бутандиола при введении в реакционную среду 1–7 % слоистого силиката, модифицированного алкибензилдиметиламмоний хлоридом, значительно сокращается на 6–9 ч, т.е. необходимое значение КЧ полиэфира достигается за менее короткое время.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Литература

1. Патент РФ № 2024556. МПК С08G63/12, с08G18/42. Способ получения полиэфиров для эластичных пенополиуретанов / Кудюков Ю.П. Оpubл. 15.12.1994.
2. Вейнберг И.А. Новое в производстве обуви высокого качества методом жидкого формования. М.: Легкая индустрия, 1980. 50 с.
3. Аверьянов Д.Н., Спиридонова Р.Р., Кочнев А.М., Самуилов Я.Д. Синтез сложных олигоэфиров под действием микроволнового излучения // Пластические массы. 2009. № 5. С.14–19.
4. Патент РФ № 2286358. МПК С08G63/12. Способ получения сложных полиэфиров для полиуретанов (варианты) / Палютин Ф.М. Оpubл. 28.04.2004.
5. Патент РФ № 2480486. МПК С08G63/12. Способ получения алифатических и алифатически-ароматических полиэфиров / Потапов А.Г. Оpubл. 27.04.2013.
6. ГОСТ 25210-82. Полиэфиры простые и сложные для полиуретанов. Метод определения кислотного числа. 7 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ И ФТОРБОРАТ-ИОНОВ НА ВОЛЬФРАМОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ И СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ НА ИХ ОСНОВЕ В ЭВТЕКТИЧЕСКОМ РАСПЛАВЕ K, Na, Cs/Cl ПРИ 823 К

***Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Абазова А.Х., Кярова З.Х.**

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

**karashaeva@mail.ru*

Проведено исследование электровосстановления ионов церия на фоне эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl при 823 К. Показано, что электровыделение металлического церия из галогенидных комплексов происходит при потенциалах положительнее потенциалов разложения расплавов галогенидов щелочных металлов и является первичным электрохимическим процессом. Установлен механизм электровосстановления ионов церия на фоне эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl. Проведен низкотемпературный электрохимический синтез боридов церия на фоне эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl при T=823 К. Разработан процесс электрохимического синтеза наноразмерных порошков гексаборидов церия. Установлена зависимость фазового состава наноразмерных порошков боридов церия от соотношения компонентов и потенциала электролиза. Исследован фазовый и элементный состав полученных порошков двойных соединений на основе церия и бора. Методом лазерного дифракционного анализа определены размеры частиц синтезированных порошков.

Ключевые слова: электровосстановление, электрохимический синтез, галогенидный расплав, борид церия, вольфрамовый электрод.

INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF ELECTROREDUCTION OF CERIUM AND FLUOROBORATE IONS ON A TUNGSTEN ELECTRODE AND THE SYNTHESIS OF COMPOUNDS BASED ON THEM IN THE EUTECTIC K, Na, Cs/Cl MELT AT 823 K

Kushkhov H.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Abazova A.H., Kyarova Z.H.

Kabardino-Balkarian State University

The electroreduction of cerium ions on the background of the eutectic KCl–NaCl–CsCl melt at 823 K was study. It is shown that electrodeposition metal from cerium halide complexes takes place at potentials more positive than the decomposition potential of molten halides of alkali metals and is the primary electrochemical process. The mechanism of electroreduction of cerium ions on the background of the eutectic melt KCl–NaCl–CsCl was investigated. Low-temperature electrochemical synthesis of cerium borides on the background of the eutectic KCl–NaCl–CsCl melt at T=823 K was conducted. The electrochemical synthesis process of nanosized powders of cerium hexaboride crystals was developed. The dependence of phase composition of nanosized powders of cerium borides from the ratio of the components and potential of the electrolysis was established. The phase and elemental composition of the obtained powders of binary compounds based on cerium and boron was investigated. The method of laser diffraction analysis determined the particle size of synthesized powders.

Keywords: electroreduction, electrochemical synthesis, halide melts, cerium boride, tungsten electrode.

Введение

Повышенный интерес к вопросам разработки новых эффективных методов получения боридов редкоземельных металлов (РЗМ) обусловлен замечательными свойствами этих материалов, которые позволяют использовать их в качестве материалов конструкционного и функционального назначения в современной технике – в таких отраслях как машиностроение, химическая промышленность, энергетика, электроника, инструментальная промышленность, военно-промышленный комплекс. Качество изделий из боридов церия определяется дисперсностью, т.е. размером зерна, исходного порошка из которого он сделан. Чем меньше размер зерен порошка тугоплавкого соединения, тем выше качество изделий.

К основным способам получения материалов различного функционального назначения, в том числе боридов редкоземельных металлов (РЗМ), относятся методы физического и химического осаждения из пара, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и высокотемпературный электрохимический синтез (ВЭС) в солевых расплавах [1].

В зависимости от предъявленных требований к получаемому целевому продукту, каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Одни из них обеспечивают высокую производительность, другие достаточно эффективную очистку или максимальное приближение к заданному составу.

Высокотемпературный электрохимический синтез позволяет упростить технологическую схему получения металлоподобных тугоплавких соединений боридов редкоземельных металлов и дает возможность регенерации электролита, а также делает технологию практически безотходной и экологически более чистой.

Так, например, в работе [2] электросинтез борида церия проводили в графитовых тиглях, служащих в качестве анода, а катодом был графитовый или молибденовый стержень. Состав электролизной ванны включал окислы редкоземельных металлов и борный ангидрид с добавками фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, для того, чтобы снизить температуру и вязкость электролизной ванны. Температура электролиза была 1223–1273 К, напряжение на ванне 3,0–15,0 В, плотность тока составляла 0,3–3,0 А/см². Как отмечалось в работе [2], получение отдельных боридных фаз церия практически невозможно или очень сложно. Недостатками также являются высокая температура синтеза и сложность разделения продукта электролита из-за низкой растворимости боратов и фторидов, загрязнение побочными продуктами, такими как бораты.

Ранее авторами [3–6] были исследованы процессы совместного электровосстановления ионов редкоземельных металлов с бором ионов в растворах KCl–NaCl и KCl–NaCl–CsCl на различных электродах. Показано, что процесс электровосстановления фторборат-ионов происходит при более положительных потенциалах, чем потенциал осаждения металлического церия.

В работах [7–9] изучено электрохимическое поведение бора, закономерности электродных процессов его рафинирования, растворимость соединений бора в расплаве хлоридов щелочных металлов. В литературе процессы совместного электровосстановления ионов церия и бора в галогенидных расплавах на вольфрамовом электроде недостаточно изучены.

Целью настоящей работы является установление механизма совместного электровосстановления ионов церия и фторборат-ионов и определение условий электрохимического синтеза боридов церия в эвтектическом расплаве K, Na, Cs/Cl при 823 К.

Методика эксперимента

Исследование электрохимического поведения ионов церия и фторборат-ионов проводилось вольтамперметрическим методом при стационарных и нестационарных режимах поляризации в трехэлектродной ячейке. Вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30, сопряженного с компьютером. Потенциостатический электролиз проводился с помощью источника питания с токовой нагрузкой до 5А. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве рабочего электрода служила вольфрамовая проволока диаметром 0,3 мм. В качестве электрода сравнения был использован квазиобратимый стеклоуглеродный электрод, площадь которого более чем на порядок превышал площадь катода.

Ион церия вводился в расплав в виде безводного трихлорида церия (99,9 %, ультра сухой). Во избежание образования оксихлоридов, эксперименты проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона в герметичной ячейке. До эксперимента хлориды калия, натрия квалификации «ч.д.а.», перекристаллизованные и тщательно осушенные в процессе вакуумирования при ступенчатом нагревании до 573–620 К сплавлялись в необходимой пропорции в атмосфере аргона. Тетрафторборат калия перед использованием перекристаллизовывали в HF с последующей отмывкой в спирте. Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных соединений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном K_α-излучении с длиной волны 1,54051 Å. Размер частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech (Германия).

Ранее нами были проведены работы по получению гексаборида церия высокотемпературным электрохимическим синтезом из расплава KCl–NaCl при 973 К [4]. В этой статье, используя полученные результаты по совместному электровосстановлению ионов церия и фторборат-ионов, показана практическая возможность реализации электрохимического синтеза боридов церия при более низкой температуре (823 К) в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl.

Экспериментальная часть

Исследование совместного электровосстановления ионов церия и фторборат-ионов в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при T=823 K

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы, снятые в эвтектическом расплаве KCl–NaCl–CsCl при T=823 K на вольфрамовом электроде относительно стеклоглеродного электрода сравнения при последовательном добавлении трихлорида церия. Отсутствие каких-либо волн на фоновой кривой эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl и низкий остаточный ток при относительно высоких отрицательных потенциалах позволяет нам сделать заключение о чистоте фонового электролита (кривая 1).

При добавлении в расплав трихлорида церия $C(\text{CeCl}_3)=3,33 \times 10^{-4}$ моль/см³ при потенциалах – (2,4÷2,5) В на циклических вольтамперных зависимостях появляется только одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов Ce^{3+} (рис.1, кривые 2–4). Увеличение концентрации трихлорида церия в расплаве приводит к росту волны восстановления (рис 1, кривые 2–4) и к смещению потенциалов пика и полупика в область более положительных значений.

Циклические вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–CsCl–CeCl₃, полученные на вольфрамовом электроде при различных скоростях поляризации, приведены на рис. 2. Скорость поляризации менялась от 0,02 до 2,0 В/с, т.е. соответствовала как стационарному, так и нестационарному режимам поляризации.

Увеличение скорости поляризации приводит к росту волны восстановления ионов церия, а также к смещению потенциала пика и полупика в область более отрицательных значений.

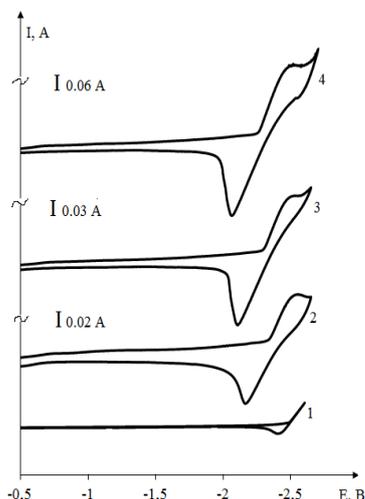
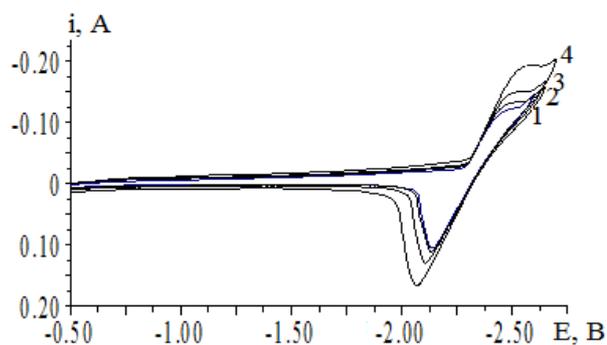


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–CsCl–CeCl₃, полученные на вольфрамовом электроде относительно стеклоглеродного электрода сравнения при последовательном добавлении CeCl₃, $C(\text{CeCl}_3) \cdot 10^{-4}$, моль/см³: 1 – фоновый электролит KCl–NaCl–CsCl; 2 – 3,33; 3 – 4,29; 4 – 4,92. T = 823 K. V = 0,2В/с. S = 0,128 см²

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы расплава KCl–NaCl–CsCl–CeCl₃ на вольфрамовом электроде относительно стеклоглеродного электрода сравнения при различных скоростях поляризации V, В/с; 1 – 0,05; 2 – 0,07; 3 – 0,1; 4 – 0,2. $C(\text{CeCl}_3)=4,92 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; T = 823 K, S = 0,128 см²



Следует отметить, что во всем интервале скоростей поляризации, как на катодных, так и на анодных ветвях наблюдается только одна волна восстановления ионов церия и окисления продукта катодной волны.

Для выяснения механизма электровосстановления ионов церия в хлоридном расплаве нами были проанализированы вольтамперные зависимости, полученные на вольфрамовом электроде относительно стеклоглеродного электрода сравнения, по общеизвестным диагностическим критериям [10]. Для этого был проведен расчет тока, потенциалов пика и полупика, полуширины пика при различных концентрациях CeCl₃ и скоростях поляризации. Эти данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Электрoхимические параметры электрoвосстановления CeCl_3 в расплаве $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ на W электрoде относительно стеклoуглерoдного электрoда сравнения при $T = 823 \text{ K}$

$V, \text{ В/с}$	$V^{1/2} (\text{В/с})^{1/2}$	$i_p, \text{ А/см}^2$	$\frac{i_p/V^{1/2}}{Ac^{1/2}} \frac{\text{А/см}^2}{\text{В}^{1/2}\text{см}^2}$	$-E, \text{ В}$	$-E_{p/2}, \text{ В}$	$\Delta E, \text{ В}$	$n (\Delta E = -\frac{2.2RT}{nF})$	$n (\Delta E = -\frac{0.77RT}{nF})$
$C_1 (\text{CeCl}_3)=3.33 \times 10^{-4} \text{ моль/см}^3$								
0.05	0.2236	0.205	0.917	2.503	2.447	0.056	2.8	0.98
0.07	0.2646	0.235	0.888	2.515	2.455	0.060	2.6	0.91
0.1	0.3162	0.282	0.892	2.545	2.484	0.061	2.6	0.90
0.2	0.4472	0.317	0.709	2.547	2.479	0.068	2.3	0.80
0.5	0.707	0.438	0.620	2.601	2.529	0.072	2.2	0.76
$C_2 (\text{CeCl}_3)=4.29 \times 10^{-4} \text{ моль/см}^3$								
0.05	0.2236	0.237	1.06	2.488	2.430	0.058	2.7	0.94
0.07	0.2646	0.273	1.03	2.507	2.451	0.056	2.8	0.98
0.1	0.3162	0.330	1.04	2.535	2.475	0.06	2.6	0.91
0.2	0.4472	0.428	0.96	2.553	2.483	0.07	2.4	0.78
0.5	0.707	0.587	0.83	2.624	2.554	0.07	2.2	0.78
$C_3 (\text{CeCl}_3)=4.92 \times 10^{-4} \text{ моль/см}^3$								
0.05	0.2236	0.305	1.36	2.490	2.438	0.052	3.0	1.05
0.07	0.2646	0.350	1.32	2.496	2.440	0.056	2.8	0.98
0.1	0.3162	0.422	1.34	2.522	2.462	0.06	2.6	0.91
0.2	0.4472	0.538	1.20	2.541	2.473	0.068	2.3	0.80
0.5	0.707	0.697	0.99	2.553	2.482	0.071	2.2	0.77

Анализ стационарных вольтамперных кривых по уравнению Гейровского – Ильковича $E = E_{1/2} + 2,3 \frac{RT}{nF} \ln \frac{i}{i_p - i}$ дает число электронов, равное 3. Эти данные свидетельствуют о диффузионном контроле электрoвосстановления ионов церия при стационарных режимах поляризации.

На рис. 3 представлены зависимости тока электрoвосстановления ионов церия от концентрации трихлорида церия на вольфрамовом электрoде в хлоридном расплаве, из которых видно, что наблюдается прямо пропорциональная зависимость роста тока с увеличением концентрации трихлорида церия. Значение соотношения $i_p/nFC=(1,1 \div 2,1) \times 10^{-3} \text{ см/с}$, характеризующего способ доставки электрoхимически активных частиц к поверхности электрoда, соизмеримо с величиной диффузионной константы χ .

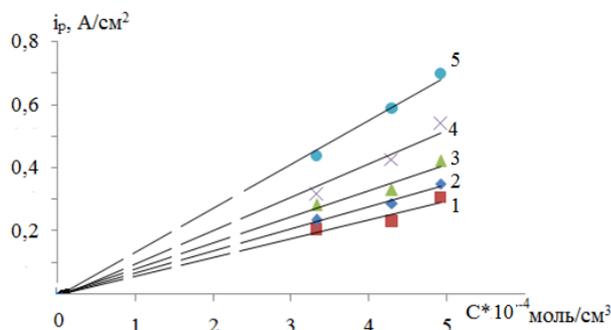


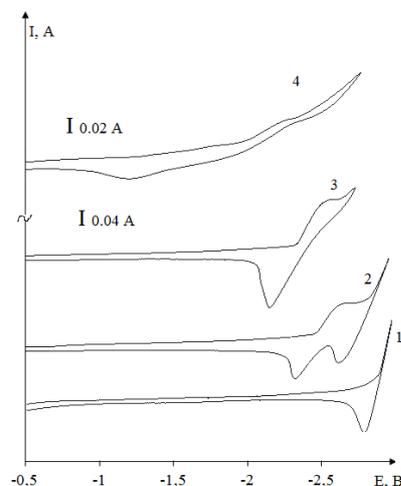
Рис. 3. Зависимость тока пика процесса электрoвосстановления CeCl_3 в эвтектическом расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{CsCl}$ от концентрации CeCl_3 на вольфрамовом электрoде относительно стеклoуглерoдного электрoда сравнения: скорость поляризации $V, \text{ В/с}$: 1 –0,1; 2 –0,2; 3 –0,5; 4 –1,0; 5 –2,0

Таким образом, процесс электрoвосстановления хлоридных комплексов церия на вольфрамовом электрoде в эвтектическом расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{CsCl}$ при стационарных и нестационарных режимах поляризации до $V \leq 0,1 \text{ В/с}$ лимитируется стадией диффузионной доставки, а при более высоких скоростях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда.

Циклические вольтамперные кривые в хлоридном расплаве $\text{KCl}-\text{NaCl}-\text{CsCl}$ при добавлении трихлорида церия и фторбората калия представлены на рис. 4. Кривая 1 на этом рисунке представляет собой

вольтамперограмму эвтектического расплава KCl-NaCl-CsCl . Отсутствие каких-либо волн на ней и низкий остаточный ток при относительно высоких отрицательных потенциалах позволяет нам сделать заключение о чистоте фонового электролита.

Рис. 4. Циклические вольтамперограммы расплава $\text{KCl-NaCl-CsCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$, полученные на вольфрамовом электроде относительно стеклоуглеродного электрода сравнения при последовательном добавлении, $\text{C}(\text{CeCl}_3) \cdot 10^{-4}$, моль/см³: 1 – фоновый электролит KCl-NaCl-CsCl ; 2 – 1,0; 3 – 1,9; $\text{C}(\text{KBF}_4)$ 5 – 19,8. $T = 823 \text{ K}$. $V = 0,07\text{В/с}$. $S = 0,128 \text{ см}^2$



При добавлении в фоновый расплав трихлорида церия $\sim 4,3 \times 10^{-4}$ моль/см³ (кривая 2) при потенциалах $-(2,4-2,5)$ В на вольтамперной зависимости появляется хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов церия относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения. Волна восстановления фторборат-ионов наблюдается при потенциалах $-(1,5-1,7)$ В (рис. 4, кривая 4). С добавлением концентрации фторборат-иона по отношению к исходной концентрации хлоридных комплексов церия на циклической вольтамперограмме (рис. 4) происходит слияние волны электровосстановления фторборат-иона и хлоридных комплексов церия в растянутую по оси потенциалов волну восстановления, что мы связываем с образованием сплавов церия с бором.

Свободная энергия образования боридных фаз не компенсирует большую разницу в потенциалах выделения бора и церия. Вследствие этого электросинтез боридов церия можно реализовать в потенциостатическом режиме. Таким образом, получена достоверная информация о фазовом составе синтезированных посредством электролиза соединений и показана возможность прямого электрохимического синтеза сплавов Ce_xB_y в галогенидных расплавах.

Электрохимический синтез боридов церия

Полученные результаты по совместному электровосстановлению были взяты за основу при практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза боридов церия.

Электросинтез боридов церия осуществляли в расплавленной смеси $\text{KCl-NaCl-CsCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$ при температуре 823 К на вольфрамовом электроде. Процессы совместного электроосаждения ионов церия и бора на вольфрамовом электроде в расплаве $\text{NaCl-KCl-CsCl-CeCl}_3\text{-KBF}_4$ сопровождалась формированием на катоде металло-солевых «груш» (рис. 5).



Рис. 5. Фотографический снимок груши (а), продукт электролиза до отмывки (б) и полученный после отмывки порошок (в), полученные электрохимическим синтезом в системе $\text{CeCl}_3(6,70)\text{-KBF}_4(9,66)\text{-KCl}(14,57)\text{-NaCl}(14,10)\text{-CsCl}(58,97)$ массовых частей при напряжении на ванне 2,7 В и $T = 823 \text{ K}$

Важным, по нашему мнению, является способность продукта электролиза удерживаться на электроде. Это объясняется не только тем, что общий выход по току снижается за счет частичного растворения в расплаве упавшего с электрода продукта, но и общими трудностями очистки полученного осадка.

В случае образования катодно-солевой груши сильно упрощаются процессы извлечения осадка из тигля и последующей отмытки фонового электролита.

Груша, после окончания электролиза, вынимается из расплава на электроде и остывает вместе с ячейкой над поверхностью расплава в инертной атмосфере. Отмывка катодного продукта осуществляется в дистиллированной воде при нагревании с последующей многократной декантацией.

Далее нами был проведен ряд исследований, позволивших выявить, при каких условиях можно получить бимодальные порошки боридных фаз.

Найдены оптимальные соотношения концентраций трихлорида церия и фторбората калия, а также напряжения на ванне для получения бимодального порошка гексаборида церия. Отсюда следует, что получаются порошки размером меньше 100 нм и больше 100 мкм. Размер частиц порошка определяли с помощью лазерного анализатора Fritsch Analysette-22 Nanotech (рис. 6).

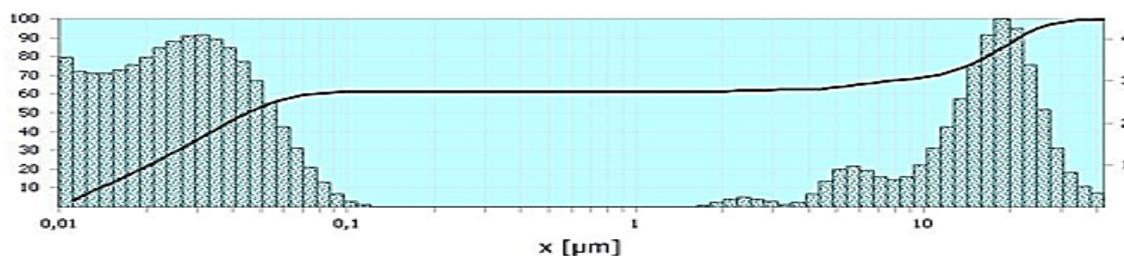


Рис. 6. Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных электрохимическим синтезом в системе $\text{CeCl}_3(6,70)\text{--KBF}_4(9,66)\text{--KCl}(14,57)\text{--NaCl}(14,10)\text{--CsCl}(58,97)$ массовых частей при напряжении на ванне 2,7 В и 823 К, вольфрамовый электрод

В зависимости от состава и параметров электролиза получались как фаза индивидуального бора, смеси фаз боридов церия, но основным продуктом является высший борид церия CeB_6 . При выборе концентрационных соотношений CeCl_3 и KBF_4 необходимо принимать во внимание первую стадию электросинтеза, в течение которой идет выделение более электроположительного компонента бора. Выделение же церия начинается по мере выработки фторбората калия. Оптимальная концентрация KBF_4 составляет порядка $7,8\text{--}18,0 \times 10^{-3}$ моль/см³. Появление фазы борида начинается при молярном соотношении $\text{CeCl}_3:\text{KBF}_4=1:3$. При дальнейшем повышении содержания фторбората калия в расплаве увеличивается содержание боридных фаз в катодном осадке. Образование высшего борида происходит при молярном соотношении порядка $\text{CeCl}_3:\text{KBF}_4=1:6$. Электросинтез боридов проводили в потенциостатическом режиме, поскольку именно потенциал определяет ход реакций и определяет природу реакции осаждения.

Продолжительность ведения электролиза существенно влияет на состав катодного осадка. Оптимальная продолжительность электролиза для получения боридных фаз составляет 150÷180 мин [4]. В целом процесс электросинтеза боридов церия определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой.

Исследование влияния состава электролита на состав катодного осадка

Проведенная нами серия экспериментов по совместному низкотемпературному электрохимическому синтезу боридов церия в системе $\text{KCl--NaCl--CsCl--CeCl}_3\text{--KBF}_4$ при $T=823\text{ К}$, также показала возможность получения высшего гексаборида церия при соотношении концентрации $\text{KBF}_4:\text{CeCl}_3=1:3$ (рис. 7 и табл. 2).

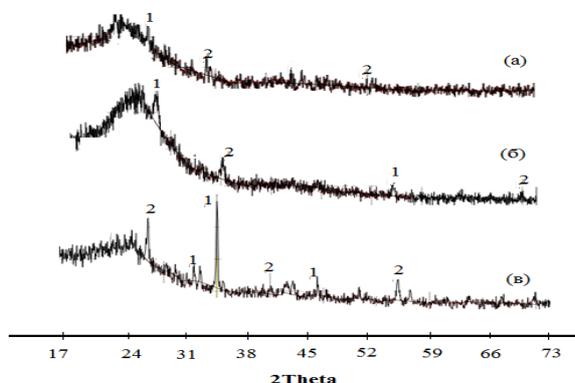


Рис. 7. Рентгенограммы продуктов электролиза системы $\text{NaCl--KCl--CsCl--CeCl}_3\text{--KBF}_4$ при разных соотношениях $C(\text{KBF}_4) : C(\text{CeCl}_3)$: а) 1:3; б) 1:4; в) 1:6. 1 – пик, соответствующий CeB_6 , 2 – CeB_4 . Напряжение на ванне 2,6 В. $T=823\text{ К}$

Таблица 2

Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза системы NaCl–KCl–CsCl–CeCl₃–KBF₄ от молярного соотношения компонентов расплава

C(KBF ₄), масс. %	C(CeCl ₃), масс. %	C(KBF ₄) : C(CeCl ₃)	Состав продукта электролиза
6,7	4,5	1:3	CeB ₆
8,8	4,5	1:4	CeB ₆ , B
12,7	4,3	1:6	CeB ₆ , CeB ₄ , B ₁₂ , B _{47,47}

Исследование влияния напряжения на ванне на состав катодных осадков

Была проведена серия экспериментов в потенциостатическом режиме при различных напряжениях на ванне. Продуктом потенциостатического электролиза расплава NaCl–KCl–CsCl–CeCl₃–KBF₄ при потенциалах от –2,4 В и более отрицательных значениях, вплоть до потенциалов выделения щелочных металлов, является гексаборид церия (табл. 3).

Таблица 3

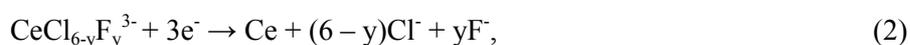
Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза расплава KCl–NaCl–CsCl–CeCl₃–KBF₄ от напряжения на ванне

Состав расплава, вес. %	Напряжение на ванне, В		
	2,4	2,6	2,7
CsCl – 60,70; NaCl – 13,18; KCl – 14,44; CeCl ₃ – 4,57; KBF ₄ – 6,73	CeB ₄	CeB ₄	CeB ₆
CsCl – 59,40; NaCl – 13,60; KCl – 14,14; CeCl ₃ – 4,47; KBF ₄ – 8,71	CeB ₆ CeB ₄	CeB ₆ CeB ₄	CeB ₆
CsCl – 57,90; NaCl – 14,00; KCl – 14,56; CeCl ₃ – 5,40; KBF ₄ – 8,14	CeB ₆ CeB ₄ B	CeB ₆ B	CeB ₆ , B
CsCl – 51,2; NaCl – 11,72; KCl – 12,20; CeCl ₃ – 3,86; KBF ₄ – 11,27	CeB ₆ B ₁₂ , B _{47,47}	CeB ₆ B ₁₂ , B _{47,47}	CeB ₆ , B ₁₂ , B _{47,47}

Мы считаем, что процесс электросинтеза можно представить в виде следующих последовательных стадий:

- выделение более электроположительного компонента (бор);
- выделение более электроотрицательного компонента (церий) на предварительно выделенном боре;
- взаимная диффузия церия и бора с образованием различных по составу боридных фаз Ce_xB_y.

Электрохимические процессы, происходящие при образовании боридов церия можно представить следующими уравнениями:



Выводы

Показано, что электровыделение металлического церия из галогенидных комплексов происходит при потенциалах положительнее потенциалов разложения расплавов галогенидов щелочных металлов и является первичным электрохимическим процессом. Установлены механизмы электровосстановления ионов церия и совместного электровосстановления ионов церия и фторборат-ионов на фоне эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl. Реализован низкотемпературный электрохимический синтез боридов церия на фоне эвтектического расплава KCl–NaCl–CsCl при T=823 К. Определены оптимальные параметры синтеза (состав расплава, напряжение на ванне, продолжительность электролиза). Найдены условия получения получения боридов церия в виде наносубмикродисперсных порошков.

Литература

1. Самсонов Г. В., Падерно Ю.Б. Бориды редкоземельных металлов. Киев: Изд-во АН УССР, 1961. 94 с.
2. Самсонов Г.В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М.: Металлургия, 1964. 244 с.
3. Виндижева М.К., Карашаева Р.А., Шерметова С.А., Тленкопачев М.Р. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов церия и бора на фоне расплава NaCl–KCl–CsCl // Сборник научных трудов молодых ученых. Нальчик, 2006. С. 293–295.
4. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Абазова А.Х. Исследование механизма совместного электровосстановления ионов церия и фторборат-ионов в эквимольном расплаве K, Na//Cl при 973K // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2013. С. 1–5.
5. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р. Высокотемпературный электрохимический синтез тугоплавких соединений самария и бора в галонегидных расплавах // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2011. Т. I, № 2. С. 29–34.
6. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Нафонова М.Н., Тленкопачев М.Р. Электрохимический синтез бориды лантана в галонегидных расплавах // Материалы 15 Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных солей и твердых электролитов. Нальчик, 2010. С. 181–182.
7. Danek V., Votava L., Matisovsky B. Reactions of potassium tetrafluoroborate in molten alkali chlorides // Chem. Izvestiya. 1976. V. 30. P. 377–383.
8. Polyakova L.P., Bukatova G.A., Polyakov E.G., Christensen E., von Barer J.H., Bjerrum N.J. Electrochemical behaviour of boron in LiF–NaF–KF–Melts. // Journal of The Electrochemical Society. 1996. V. 143, No. 10. P. 3178–3186.
9. Fellner P., Makita M., Matishovski K., Silny A. The mechanism of cathodic process at electrodeposition of boron from Ionic melts // V Conference of socialist countries in chemistry of Ionic melts. Kiev, 1984. P. 43.
10. Электроаналитические методы. Теория и практика: учебное пособие / под ред. Ф. Шольца / пер. с англ. М.: Бином, 2009. 326 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОГО
ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ С ИОНАМИ
КОБАЛЬТА И БОРА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДВОЙНЫХ
БОРИДОВ ЦЕРИЯ И КОБАЛЬТА ИЗ ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

***Кушхов Х.Б., Абазова А.Х., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Кяров А.А., Кярова З.Х.**

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

***karashaeva@mail.ru**

Установлен механизм совместного электровосстановления ионов церия с ионами кобальта и бора на фоне эквимольного расплава KCl–NaCl. Проведен высокотемпературный электрохимический синтез интерметаллидов церия и кобальта, двойных боридов церия и кобальта на фоне эквимольного расплава KCl–NaCl при T=973 K. Исследован фазовый и элементный состав полученных порошков интерметаллидов церия и кобальта, двойных боридов церия и кобальта. Методом лазерного дифракционного анализа определены размеры частиц синтезированных порошков.

Ключевые слова: электровосстановление, электрохимический синтез, галогенидный расплав, двойной борид церия и кобальта, интерметаллиды церия и кобальта.

**INVESTIGATION OF JOINT ELECTROREDUCTION CERIUM IONS
WITH COBALT IONS AND BORON AND ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS
DOUBLE BORIDES OF CERIUM AND COBALT FROM HALIDE MELTS**

Kushkhov H.B., Abazova A.H., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Kyarov A.A., Kyarova Z.H.

Kabardino-Balkarian State University

The mechanism of joint electroreduction of cerium ions with cobalt and boron ions on the background of equimolar KCl–NaCl melt was studied. The high-temperature electrochemical synthesis of intermetallic compounds of cerium and cobalt, double boride of cerium and cobalt on background equimolar KCl–NaCl melt at T=973 K was carried out. The phase and elemental composition of the powders obtained intermetallic cerium and cobalt, double boride of cerium and cobalt was established. By laser diffraction analysis determined the particle size of the synthesized powders.

Keywords: electroreduction, electrochemical synthesis, halide melts, double boride of cerium and cobalt, cerium and cobalt intermetallic compounds.

Введение

Современный уровень науки и техники требует создания новых технологических процессов в области производства материалов с заданными свойствами. К таким материалам, в частности, относятся сплавы и интерметаллические соединения на основе церия.

На практике синтез сплавов и соединений на основе церия, кобальта и бора осуществляют спеканием при высокой температуре порошков металлического кобальта, бора и церия. Так получение магнитотвердых материалов на основе двойных боридов церия и кобальта осуществляют спеканием при температуре 1100 °С в специальных печах в атмосфере инертного газа в течение 3–4 ч. В сравнении с таким способом получения интерметаллидов церия и кобальта, двойных боридов церия и кобальта, электрохимический синтез имеет ряд неоспоримых преимуществ. Во-первых, отсутствие необходимости использования металлических порошков кобальта, бора и церия. Во-вторых, электросинтез можно реализовать при более низких температурах (700–800 °С), что ощутимо снижает энергозатраты [1–3]. Для эффективного использования электрохимического синтеза нужно обладать надежной информацией об электрохимическом поведении как ионов церия, так и ионов кобальта и бора в галогенидных расплавах, а также об их совместном электровосстановлении. В литературе имеется определенная информация об исследованиях электрохимического поведения ионов кобальта [4, 5], бора [6–8], церия [9–12]. Так, эти вопросы, а также определение кинетических параметров электродных процессов в галогенидных расплавах являются предметом изучения японских, испанских и российских

исследователей [9–13]. В то же время лишь в единичных работах рассматриваются процессы электрохимического синтеза интерметаллидов церия и кобальта [14] и боридов церия путем совместного электровыделение компонентов синтезируемых соединений [13]. Также в литературных источниках электросинтез двойных боридов церия и кобальта в галогенидных расплавах информации практически отсутствует.

Целью настоящей работы является установление механизма совместного электровосстановления ионов церия, кобальта и бора, а также определение условий электрохимического синтеза двойных боридов церия и кобальта в эвтектическом расплаве K, Na, /Cl при 973 К.

Методика эксперимента

Исследование совместного электрохимического восстановления ионов церия, кобальта и фторборат-ионов проводилось методом циклической вольтамперометрии при различных скоростях поляризации в трехэлектродной ячейке. Вольтамперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30, сопряженного с компьютером. Потенциостатический электролиз проводился с помощью источника питания с токовой нагрузкой до 5А. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве рабочего электрода служила вольфрамовая проволока диаметром 0,5 мм. В качестве электрода сравнения был использован квазиобратимый стеклоуглеродный электрод, площадь которого более чем на порядок превышал площадь катода.

Ион церия вводился в расплав в виде безводного трихлорида церия (99,9 %, ультра сухой). Во избежание образования оксихлоридов, эксперименты проводили в герметичной ячейке в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Компоненты электролизной ванны хлориды калия, натрия квалификации «ч.д.а.», перекристаллизовали и тщательно осушали вакуумированием при ступенчатом нагревании до 573–620 К, а затем сплавлялись в необходимой пропорции в атмосфере аргона. Тетрафторборат калия перекристаллизовывали в HF, а затем промывали в спирте. Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных соединений проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6.0 на медном K_{α} -излучении с длиной волны 1,54051Å. Размер частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 Nanotech (Германия).

Экспериментальная часть

С целью определения условий совместного электровыделение церия, кобальта и бора нами были проведены вольтамперометрические измерения в эквимольном расплаве KCl–NaCl содержащем хлориды кобальта и церия, фторборат калия. Последовательность проведения измерений была такова: в эквимольный расплав KCl–NaCl добавляли определенное количество дихлорида кобальта ($C(\text{CoCl}_2)=1,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) и регистрировали вольтамперные зависимости расплава (рис. 1, кривая 2). При потенциалах – (0,5÷0,7)В на циклических вольтамперных зависимостях появляется одна хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов кобальта, которая хорошо согласуется с литературными данными [4, 5]. Введение в расплав, содержащий хлорид кобальта трихлорида церия приводит к появлению волны восстановления ионов церия при потенциалах – (2,0÷2,2)В (рис. 1, кривая 4).

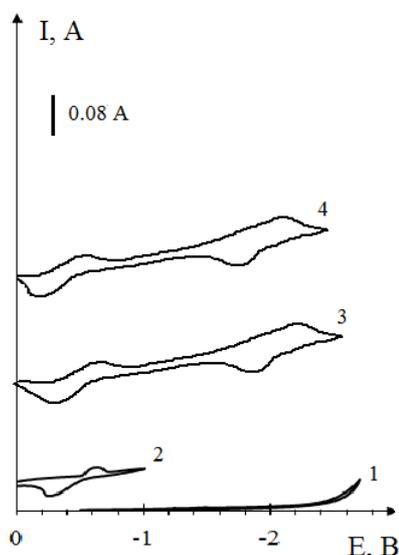
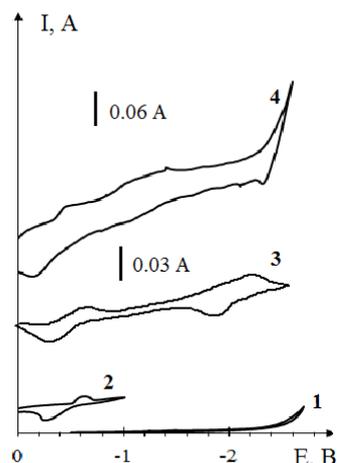


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl–KCl–CoCl₂–CeCl₃ на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении CeCl₃: 1 – фоновый электролит; 2 – $C(\text{CoCl}_2) = 1,5 \times 10^{-4}$ моль/см³; 3 – $C(\text{CeCl}_3) = 2,0 \times 10^{-4}$ моль/см³, 4 – $C(\text{CeCl}_3) = 3,0 \times 10^{-4}$ моль/см³, $T = 973 \text{ K}$. $V = 0,1 \text{ В/с}$. $S = 1,5 \text{ см}^2$

Отличительной особенностью волны восстановления трихлорида церия в хлоридном расплаве, содержащем хлорид кобальта, от ранее полученных результатов по электровосстановлению ионов церия в эквимольном расплаве KCl-NaCl на вольфрамовом электроде [13] является то, что при содержании в расплаве хлорида кобальта церий выделяется на вольфрамовом электроде покрытой металлическим кобальтом. Благодаря этому волна восстановления ионов церия более растянута по оси потенциалов и смещена в более положительную область потенциалов. Деполяризация выделения церия в хлоридном расплаве содержащем хлорид кобальта связано с образованием интерметаллидов церия с кобальтом. Из вольтамперных измерений следует, что потенциалы выделения кобальта на вольфрамовом электроде и церия на вольфрамовом электроде, покрытом предварительно выделившимся кобальтом, различаются более чем на 1,0 В. Поэтому электросинтез интерметаллидов церия и кобальта возможен только в кинетическом режиме.

Введение фторбората калия в хлоридный расплав содержащий хлориды кобальта и церия приводит к изменению циклических вольтамперных зависимостей. Как видно из рис. 2 (кривая 4) введение фторбората калия приводит к появлению раздвоенной растянутой волны восстановления находящийся между потенциалами восстановления ионов кобальта и церия. По-видимому, первая волна соответствует выделению бора на вольфрамовом электроде покрытой кобальтом, а вторая волна выделения церия на предварительно выделившемся боре. При этом деполяризация выделения церия на предварительно выделившемся боре значительна, чем в случае выделения церия на вольфрамовом электроде покрытой кобальтом. Это, по-видимому, связано с тем, что свободная энергия образования бориды церия больше чем свободная энергия образования интерметаллидов церия и кобальта.

Рис. 2. Циклические вольтамперограммы расплава $\text{NaCl-KCl-CoCl}_2\text{-CeCl}_3\text{-KBF}_4$ на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении CeCl_3 :
 1 – фоновый электролит; 2 – $C(\text{CoCl}_2) = 1,5 \times 10^{-4}$ моль/ см^3 ; 3 – $C(\text{CeCl}_3) = 3,1 \times 10^{-4}$ моль/ см^3 ,
 4 – $C(\text{KBF}_4) = 12,3 \times 10^{-4}$ моль/ см^3 ,
 $T = 973\text{K}$. $V = 0,1$ В/с. $S = 1,4$ см^2



Полученные результаты по совместному электровосстановлению ионов церия, кобальта и бора были взяты за основу при практической реализации высокотемпературного электрохимического синтеза двойных боридов церия и кобальта.

Электросинтез интерметаллидов церия и кобальта осуществляли в расплавленной смеси $\text{KCl-NaCl-CoCl}_2\text{-CeCl}_3$ при температуре 973K на вольфрамовом электроде. При выборе концентрационных соотношений CoCl_2 и CeCl_3 необходимо принимать во внимание первую стадию электросинтеза, в течение которой идет выделение более электроположительного компонента кобальта. Выделение же церия начинается по мере выработки хлорида кобальта. Оптимальная концентрация CoCl_2 составляет порядка $3,0 \times 10^{-4}$ моль/ см^3 . Появление фазы Ce_xCo_y начинается при молярном соотношении $\text{CoCl}_2:\text{CeCl}_3 = 1:1$. Электросинтез Ce_xCo_y проводили в потенциостатическом режиме, поскольку именно потенциал определяет ход реакций и определяет природу реакции осаждения.

Продолжительность введения электролиза существенно влияет на состав катодного осадка. Оптимальная продолжительность электролиза для получения Ce_xCo_y фаз составляет 60÷120 мин. В целом процесс электросинтеза Ce_xCo_y определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой (табл. 1). Фазовый состав катодного осадка приведен на рис. 3.

Зависимость состава продукта электролиза расплава $KCl-NaCl-CoCl_2-CeCl_3$ от различных параметров синтеза. $T=973\text{ K}$

Состав расплава, мас.%	Напряжение на ванне, В	Продолжительность электролиз, час	Состав продукта электролиза
$NaCl(42,19\%) - KCl(53,69\%) - CeCl_3(2,88\%) - CoCl_2(1,52\%)$	2,5	1,0	$CeCo_2$ $CeCo_5$
$NaCl(42,91\%) - KCl(54,62\%) - CeCl_3(0,78\%) - CoCl_2(1,7\%)$	2,6	1,5	Ce_5Co_{17}
$NaCl(42,51\%) - KCl(54,11\%) - CeCl_3(0,97\%) - CoCl_2(2,41\%)$	2,7	2,0	Ce_5Co_{19}

Электросинтез двойных боридов церия и кобальта $Ce_xCo_yB_z$ проводили в расплавленной смеси $KCl-NaCl-CoCl_2-CeCl_3-KBF_4$ при температуре 973 К на вольфрамовом электроде.

В целом процесс электросинтеза $Ce_xCo_yB_z$ определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, напряжением на ванне, продолжительностью электролиза, температурой (табл. 2).

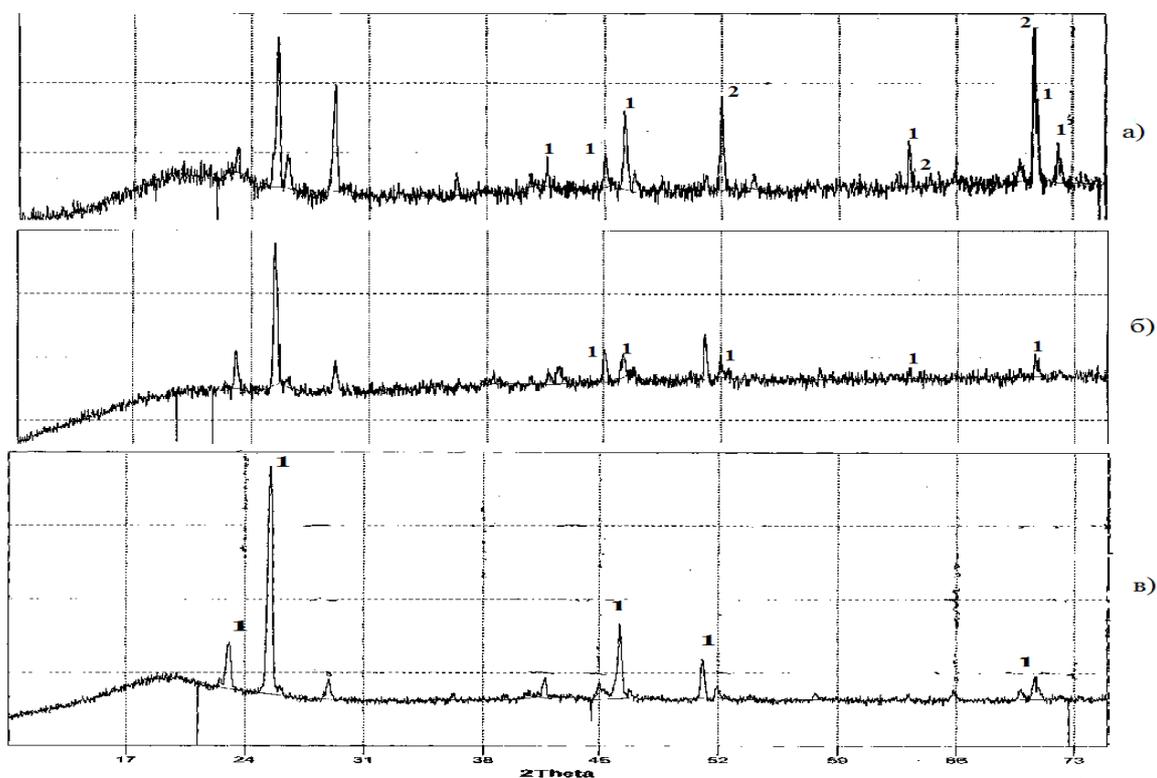


Рис. 3. Рентгенограмма порошка Ce_xCo_y , полученного из расплава $KCl-NaCl-CeCl_3-CoCl_2$ на вольфрамовом электроде. Линии: а) 1 – $CeCo_2$, 2 – $CeCo_5$; б) 1 – Ce_5Co_{17} ; в) 1 – Ce_5Co_{19}

Зависимость состава продукта электролиза расплава KCl–NaCl–CoCl₂–CeCl₃–KBF₄ от различных параметров электролиза. T=973K

Состав электролита, масс. %	Напряжение на ванне, В	Время τ, мин	Фаза	Размер частиц, нм
Молярное отношение CeCl ₃ :CoCl ₂ :KBF ₄ = 1:2:6				
NaCl – 48; KCl – 38; CeCl ₃ – 4,3 CoCl ₂ – 1,1; KBF ₄ – 8,9	2.5	60	Ce ₂ Co ₇ B ₃ CeCo ₄ B	100–110
Молярное отношение CeCl ₃ :CoCl ₂ :KBF ₄ = 1: 2 : 6				
NaCl – 41; KCl – 33; CeCl ₃ – 4,2 CoCl ₂ – 3,2; KBF ₄ – 18,5	2.5	180	CeCo ₃ B ₂	100–110
Молярное отношение CeCl ₃ : CoCl ₂ :KBF ₄ = 1:1:3				
NaCl – 46; KCl – 36; CeCl ₃ – 5,7 CoCl ₂ – 0,76; KBF ₄ – 9	2.6	180	CeCo ₃ B ₂ Ce ₂ Co ₇ B ₃	100–110

Важным, по нашему мнению, является способность продукта электролиза удерживаться на электроде в виде катодно-солевой груши (рис. 4). Это объясняется не только тем, что общий выход по току снижается за счет частичного растворения в расплаве упавшего с электрода продукта, но и общими трудностями очистки полученного осадка. В случае образования катодно-солевой груши значительно упрощаются процессы извлечения осадка из тигля и последующей отмывки фонового электролита.

а)

б)

в)



Рис. 4. Фотографический снимок груши (а), продукт электролиза до отмывки (б) и полученный после отмывки порошок (в), полученные электрохимическим синтезом в системе CeCl₃(6,70)–CoCl₂(3.2)–KBF₄(9,66)–KCl(14,57)–NaCl(14,10) массовых частей при напряжении на ванне 2,7 В T=973 К

Как видно из рис. 4в, полученный порошок после отмывки обладает магнитными свойствами.

После окончания электролиза, груша вынимается из расплава, дают остыть вместе с ячейкой над поверхностью расплава в инертной атмосфере. Отмывка катодного продукта осуществляется в дистиллированной воде при нагревании с последующей многократной декантацией. Фазовый состав продукта электролиза приведен на рис. 5.

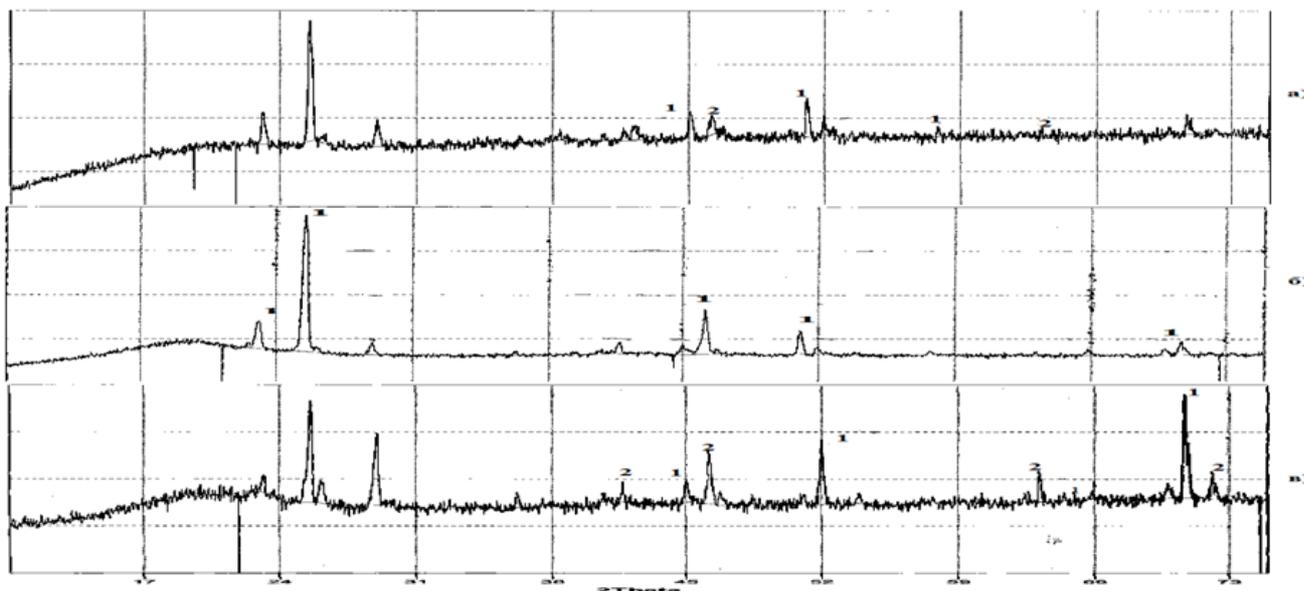


Рис. 5. Рентгенограмма порошка $Ce_xCo_yB_z$, полученного из расплава $KCl(14,57)-NaCl(14,10)-CeCl_3(6,70)-CoCl_2(3,2)-KBF_4(9,66)$ на вольфрамовом электроде.
Линии: а) 1 – $Ce_2Co_7B_3$, 2 – $CeCo_4B$; б) 1 – $CeCo_3B_2$; в) 1 – $CeCo_3B_2$, 2 – $Ce_2Co_7B_3$

Размер частиц определяли лазерным дифракционным анализатором Fritsch Analysette-22 (рис. 6).

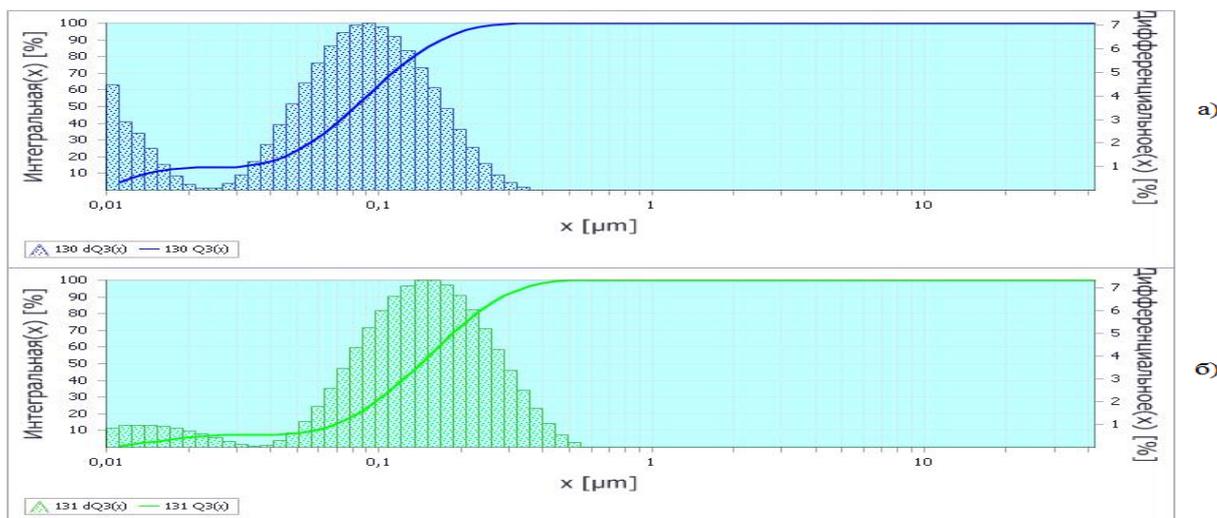


Рис. 6. Диаграмма распределения по размерам частиц, Ce_xCo_y и $Ce_xCo_yB_z$, полученных при 973 К электрохимическим синтезом (по данным табл. 2)

Как видно из рисунка распределение частиц по размерам имеет бимодальный характер. В основном все частицы имеют размер меньше 300 нм. Около 50 % частиц синтезированного порошка имеют размер меньше 100 нм.

Выводы

На основе выполненных исследований выявлены закономерности совместного электровосстановления ионов церия с ионами кобальта и с фторборат-ионами. Показана принципиальная возможность высокотемпературного электрохимического синтеза интерметаллидов церия и кобальта и двойных боридов церия и кобальта.

Литература

1. Takahisa I., Toshiyuki N., Yasuhiko I. Electrochemical formation of Sm–Co alloys by codeposition of Sm and Co in a molten LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ system // *Electrochimica Acta*. 2003. V. 48. P. 2517–2521.
2. Takahisa I., Toshiyuki N., Yasuhiko I. Electrochemical formation of Sm–Co alloy films by Li codeposition method in a molten LiCl–KCl–SmCl₃ system // *Electrochimica acta*. 2003. V. 48. P. 901–906.
3. Osamu T., Takashi I., Masayoshi H., Yuzuru S. Electrochemical production of Sm–Co thin film in molten LiCl–KCl system // *Meet. abstr. Electrochem.* 2008. Soc. 802. P. 3057.
4. Sytchev J., Kushkhov H. Voltammetric Investigation of the reduction processes of nickel, cobalt, and Iron Ions in chloride and chloro-fluoride melts // *LIMOS. Research Group. Physical Chemistry*. 2006. V. 1. P. 73–78.
5. Кушхов Х.Б., Супаташвили Д.Г., Новоселова Н.А. и др. Совместное электровосстановление различных форм вольфрама с катионами никеля и кобальта в галогенидных расплавах // *Электрохимия*. 1990. № 6. С. 720–723.
6. Чемезов О.В. Электрохимическое поведение бора в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1987. С. 17.
7. Polyakova L.P., Bukatova G.A., Polyakov E.G., Christensen E., von Barer J.H., Bjerrum N.J. Electrochemical behaviour of boron in LiF–NaF–KF–melts // *J. Electrochem. Soc.* V. 143, N 10. 1996. P. 3178–3186.
8. Кузнецов С.А. Электровосстановление бора в хлоридно-фторидных расплавах // *Электрохимия*. 1996. Т. 32, № 7. С. 829–835.
9. Conctantin V., Popescu A.-M., Olteanu M. Electrochemical studies on cerium (III) in molten fluoride mixtures // *Journal of Rare Earths*. 2010. V. 28, N 3. P. 428–434.
10. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Arocas D., Martinez A.M., Barrado E. Chemical and electrochemical behavior of cerium (III) in molten LiCl–KCl and CaCl₂–NaCl // *Progress in Molten Salt Chemistry*. 2000. V. 1. P. 143–149.
11. Shuqiang J., Hongmin Z. An investigation into the electrochemical recovery of rare earth ions in a CsCl–based molten salt // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 189, N 3. P. 821–826.
12. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Pardo R., Martínez A.M. // Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium–oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2002. V. 522, 2. P. 124–140.
13. Kushkhov H.B., Mukozheva R.A., Tlenkopachev M.R., Vindizheva M.K. Electrochemical synthesis of CeB₆ nanotubes // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2014. V. 2. P. 57–62.
14. Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А., Луппов К.А. Исследование процесса диффузионного насыщения никеля неодимом в галогенидных расплавах // *Всерос. науч.-техн. конф. «Наука–производство–технология–экология»: тез. докл. Киров, 2008. С. 44–46.*

ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАЗНООКИСЛЕННЫХ ОТХОДОВ ОКСИ-ПАН И ВОЗМОЖНОСТЕЙ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

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

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.

*olga-morugova@mail.ru

Показана принципиальная возможность использования разноокисленных отходов окси-ПАН в качестве армирующих систем при полимеризационном наполнении ПА-6. Доказано, что ПА-6, модифицированный на стадии синтеза 10 % отходами окси-ПАН, характеризуется тенденцией к повышению физико-механических свойств, является более технологичным, что обеспечивает формирование монолитного материала с минимальным количеством дефектов.

Ключевые слова: полимеризационное наполнение ПА-6, разноокисленные отходы окси-ПАН, плотность волокна, физико-механические свойства композитов.

PROPERTIES OF A DIFFERENT DEGREE OF OXIDATION OF WASTE OXY-PAN AND THEIR POSSIBLE USE

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

Saratov State Technical University

Basic possibility of use the a different degree of oxidation of waste oxy-PAN as the reinforcing systems is shown at polymerization filling of PA-6. It is proved that PA-6 modified at a stage of synthesis of 10 % by oxy-PAN waste is characterized by a tendency to increase of physicommechanical properties, is more technological that provides formation of monolithic material with the minimum quantity of defects.

Keywords: polymerization filling of PA-6, differently the oxidized waste of oxy-PAN, fiber density, physicommechanical properties of composites.

При производстве полимерных материалов неизбежно образуются отходы производства, которые являются одновременно источником постоянно пополняемых ресурсов и фактором негативного воздействия на окружающую среду. Поэтому обеспечение наиболее полной переработки текстильных отходов производства в полезные для общества материалы и изделия следует считать главной задачей в области использования вторичных ресурсов [1].

Производство углеродного волокна (УВ) не является исключением из этого правила. Важно отметить, что отходы образуются на всех стадиях получения УВ, но карбонизованные и графитизированные отходы находят своих потребителей и потому реализуются, а окисленные отходы до настоящего времени не нашли своего практического применения. В связи с большим количеством отходов на стадии окисления (отходы окси-ПАН) проблема их использования в качестве наполнителей в полимерных композиционных материалах (ПКМ) наиболее актуальна.

Таким образом, целью работы являлось изучение особенностей отходов окси-ПАН и их влияние на структуру и свойства волоконнаполненного композита, полученного методом катионной полимеризации ПА-6.

В качестве объектов исследования были выбраны:

1) ПА-6, синтезированный в лабораторных условиях методом катионной полимеризации на основе ϵ -капролактама и фосфорной кислоты;

2) рубленые отходы производства углеродных волокон после стадии термостабилизации длиной 5–7 мм, представляющие собой разноокисленный полиакрилонитрильный жгут плотностью 1,17–1,36 г/см³ и различающиеся по цвету (от белого до черного) производства ООО «Аргон».

Для оценки структуры и свойств разноокисленных отходов окси-ПАН предложена их классификация по объемной плотности на четыре группы (табл. 1).

Характеристики волокнистого наполнителя

Наименование волокнистого наполнителя	Объёмная плотность, г/см ³	Уровень окисления, усл. ед.	Условное обозначение
ПАН-прекурсор	1,17–1,19	0	ПАН
отходы окси-ПАН Образец 1	1,20–1,22	0,2	ПАН–ОК _{0,2}
Образец 2	1,24–1,26	0,4	ПАН–ОК _{0,4}
Образец 3	1,28–1,30	0,6	ПАН–ОК _{0,6}
Образец 4	1,31–1,34	0,8	ПАН–ОК _{0,8}
Кондиционный окси-ПАН	1,36–1,40	1	ПАН–ОК ₁

Из приведенных данных следует, что по уровню окисления 0 – это неокисленное ПАН волокно с плотностью 1,17г/см³, а 1,0 – кондиционное окисленное ПАН волокно с плотностью 1,37 г/см³. Поэтому для исследования были взяты образцы отходов с параметрами окисления 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0.

Методом ИК-спектроскопии проведена оценка изменения химического состава отходов термостабилизации ПАН волокон разного уровня окисления (рис. 1).

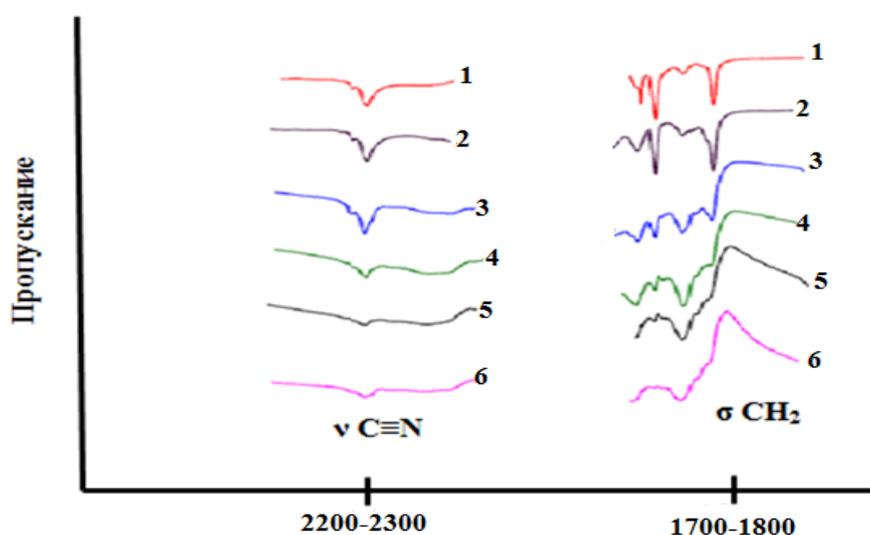


Рис. 1. ИК-спектры отходов окси-ПАН: 1 – ПАН исх; 2 – ПАН–ОК_{0,2}; 3 – ПАН–ОК_{0,4}; 4 – ПАН–ОК_{0,6}; 5 – ПАН–ОК_{0,8}; 6 – ПАН–ОК₁

Анализ полученных ИК-спектров исследуемых отходов по изменению интенсивности пиков в области 2300–2200 см⁻¹, характерных для валентных колебаний групп С≡N – и областью 1700–1800 – деформационным колебаниям групп СН₂, подтверждает различные уровни их окисления.

С увеличением уровня окисления завершаются процессы циклизации ПАН волокон, что сопровождается изменением цвета и геометрических характеристик поперечного среза волокон (рис. 2, табл. 2).

Таблица 2

Геометрические размеры поперечных срезов отходов окси-ПАН

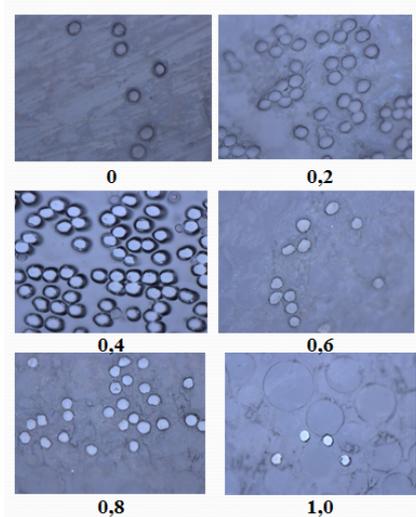


Рис. 2. Микрофотографии поперечных срезов отходов окси-ПАН, n=900

Уровень окисления, усл.ед	Объёмная плотность волокна, г/см ³	Условный диаметр элементарного сечения d, мкм	Площадь элементарного сечения, S мкм ²
0	1,17–1,19	14,4	168,3
0,2	1,20–1,22	14,8	182,8
0,4	1,24–1,26	16,9	228,7
0,6	1,28–1,30	14,0	156,4
0,8	1,32–1,34	13,7	148,2
1,0	1,36–1,40	11,1	102,7

На микрофотографиях, полученных с помощью электронной оптической микроскопии видно, что начиная с образца со степенью окисления 0,4, элементарное волокно имеет четко выраженную оболочку. Очевидно, при такой степени окисления происходит наибольшее насыщение кислородом внешних слоёв волокна. По мере увеличения степени окисления с 0,6 по 1,0 контраст становится более выраженным, что свидетельствует о постепенном продвижении кислорода к центру волокна со скоростью, контролируемой диффузионными процессами. Данные табл. 2 подтверждают предположение о том, что именно при степени окисления 0,4 происходит наибольшее насыщение кислородом внешних слоёв волокна, что способствует увеличению условного диаметра и площади элементарного сечения волокна. По мере дальнейшего увеличения степени окисления диаметр и площадь уменьшаются и при степени окисления 1,0 составляют d=11,05 мкм и S=102,67 мкм². Очевидно, такое уменьшение размеров элементарных волокон связано с выделением продуктов пиролиза.

Проведенная оценка физико-механических свойств отходов окси-ПАН (табл. 3) показала, что увеличение степени окисления волокнистых отходов приводит к снижению относительной разрывной нагрузки (с 0,6 ГПа при нулевом уровне окисления до 0,3 ГПа при параметре окисления 1,0), что, очевидно, связано со структурными изменениями, происходящими в волокне в процессе термостабилизации.

Следует отметить, что при этом увеличивается модуль упругости волокнистого наполнителя (максимальное значение 10,6 ГПа, в то время как у исходного волокна оно составляет 7,5 ГПа), повышающее армирующие свойства разноокисленных отходов окси-ПАН.

Таблица 3

Физико-механические свойства отходов окси-ПАН с различными степенями окисления

Уровень окисления, усл. ед.	Разрывная нагрузка, ГПа		Разрывное удлинение, %		Модуль упругости, ГПа		Линейная плотность, текс	
	ср. знач.	коэф. вариаци.	ср. знач.	коэф. вариаци.	ср. знач.	коэф. вариаци.	ср. знач.	коэф. вариаци.
0	0,60	10,3	23,41	12,9	7,49	4,7	0,17	10,4
0,2	0,49	14,3	13,43	17,4	10,62	4,8	0,13	16,8
0,4	0,39	10,5	15,02	14,1	9,39	4,1	0,16	11,7
0,6	0,38	8,5	17,25	13,4	9,01	2,9	0,15	6,2
0,8	0,36	7,5	18,72	11,4	9,05	2,4	0,17	2,9
1,0	0,29	9,8	17,52	19,8	8,56	2,9	0,16	13,3

Реализуемый в композите армирующий эффект волокнонаполнения определяется адгезионной совместимостью полимерной матрицы/наполнителя. В связи с этим исследована зависимость смачиваемости разноокисленных отходов окси-ПАН раствором капролактама от уровня их окисления (рис. 3).

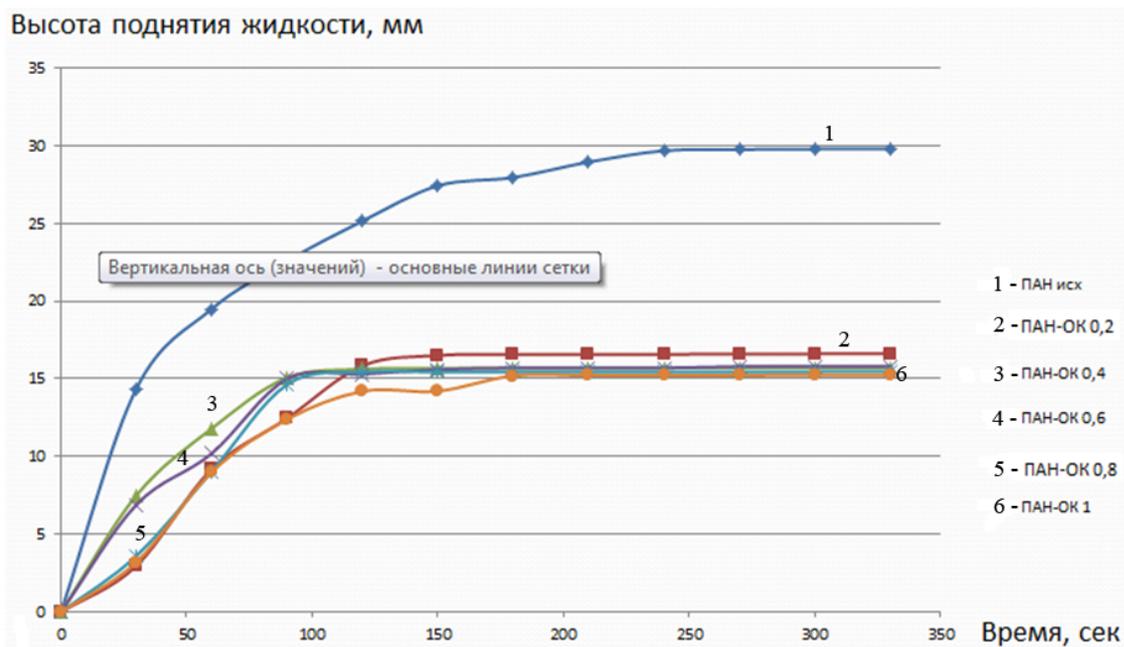


Рис. 3. Кинетические кривые смачивания отходов окси-ПАН раствором КЛ

Установлено, что этот показатель для разноокисленных отходов остается достаточно высоким, что свидетельствует об адгезионной совместимости в системе отходы окси-ПАН–полиамидная матрица.

Проведённый анализ структурных особенностей и свойств исследуемых отходов окси-ПАН показывает, что, несмотря на различный уровень окисления, они характеризуются близкими и стабильными армирующими свойствами, что определяет целесообразность их использования в технологии ПКМ без разделения по уровням окисления. Кроме того, разделение отходов по уровням окисления технологически сложно осуществимо.

В связи с этим предложено применение разноокисленных отходов окси-ПАН для получения ПКМ на основе ПА-6. Оценку физико-механических свойств, разработанного ПКМ на основе ПА-6 и окси-ПАН проводили по таким показателям как плотность, разрушающее напряжение при сдвиге и сжатии, твердости по Бринеллю, теплостойкости по Вика и водопоглощению (табл. 4).

Таблица 4

Физико-механические свойства полимеризационно наполненного ПА-6 с различным содержанием отходов окси-ПАН

Материал	Плотность, кг/м ³	Разрушающее напряжение, МПа		Твердость по Бринеллю, МПа	Водопоглощение, %	Теплостойкость по Вика, °С
		сдвиг	сжатие			
ПА-6	1128	31	67	146	1,8	192
ПА6+10 % отходы окси-ПАН	1130–1135	39	70	152	1,5	234
ПА-6+20 % отходы окси-ПАН	1130–1135	40	70	167	1,7	240
ПА-6+30 % отходы окси-ПАН	Монолитные образцы не получились. Образцы обладают рыхлой структурой со свободными участками волокон					

Из полученных данных следует, что количество вводимых волокнистых отходов окси-ПАН не должно превышать 20 %, так как при их 30 %-ном содержании не удается синтезировать монолитные образцы, формируется материал, обладающий рыхлой структурой с волокнистыми участками.

При содержании исследуемого волокнистого наполнителя 20 % проявляется тенденция к повышению разрушающего напряжения при сдвиге: с 31 до 40 МПа, и твердости по Бриннелю со 146 до 167 МПа, однако при этом все же не достигается требуемой монолитности и принципиального изменения прочностных характеристик. Отличительной особенностью разработанного композита является повышение его теплоустойчивости примерно на 50 °С.

ПА-6, модифицированный на стадии синтеза 10 % отходов окси-ПАН, также характеризуется тенденцией к повышению физико-механических свойств. Кроме того, композит, содержащий 10 % волокнистого наполнителя, является более технологичным, так как только в этом случае обеспечивается формирование монолитного образца с минимальным количеством дефектов, что видно из микрофотографий (рис. 4).

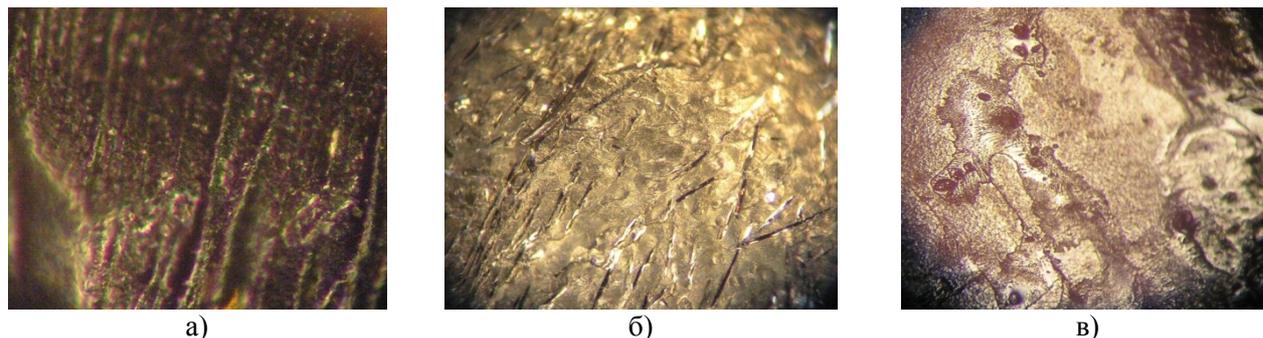


Рис. 4. Микрофотографии образцов (n=200):
 а) ненаполненный ПА–6; б) ПА–6 с 10 % отходами окси-ПАН;
 в) ПА–6 с 20% отходами окси-ПАН

Изучение морфологических особенностей ненаполненного ПА–6 (а) и композитов, содержащих отходы окси-ПАН (б) и (в), свидетельствует о том, что микроструктура исследуемого полимеризационно наполненного ПА-6, содержащего 10 % отходов окси-ПАН отличается достаточно высокой однородностью распределения волоконцев и монолитностью.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

- доказана возможность использования отходов окси-ПАН в качестве волокнистых наполнителей па-6;
- проведена классификация и исследованы структурные особенности и свойства разноокисленных отходов окси-ПАН. С использованием данных ИКС обоснован предполагаемый химический состав разноокисленных отходов окси-ПАН и проведена оценка их физико-механических свойств, свидетельствующая об обратной зависимости изменения этих характеристик от степени их окисления;
- выбраны оптимальный состав и количество вводимых волокнистых отходов в термопластичные матрицы. Доказано, что ПА-6, модифицированный на стадии синтеза 10 % отходами окси-ПАН, характеризуется тенденцией к повышению физико-механических свойств, является более технологичным, что обеспечивает формирование монолитного материала с минимальным количеством дефектов.

Литература

1. Федеральный закон от 24 июня 1998 г. № 89-ФЗ «Об отходах производства и потребления» в ред. от 28.07.2012 // Собрание законодательства Российской Федерации [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://base.garant.ru/12112084>.

СИНТЕЗ ПОЛИФЕНИЛЕНЭФИРКЕТОНФОРМАЛЬОКСИМАТА И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В КАЧЕСТВЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ К ПБТФ И ПВХ

*Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*musaev41@mail.ru

Предложен оптимальный способ получения сополигетероарилена, содержащего регулярно повторяющиеся оксиматные и метиленовые группировки, кето-группы и простые эфирные связи. Изучены физико-химические свойства сополигетероарилена. Установлено, что добавление полифениленэфиркетонформальоксимата (ПФЭКФО) в качестве модифицирующей добавки к производимым в промышленном масштабе полибутилентерефталату и поливинилхлориду.

Ключевые слова: поликонденсация, полигетероарилены, полифениленэфиркетонформальоксимат, полибутилентерефталат, поливинилхлорид, модифицирующая добавка, композит.

SYNTHESIS OF THE POLYPHENYLENETHERKETONFORMALOXIMATE AND ITS USE AS THE MODIFYING ADDITIVE TO PBTF AND PVC

Musaev U.I., Musaeva E.B., Balaeva M.O., Kozhemova K.R., Gashaeva F.A.

Kabardino-Balkarian State University

The optimum way of receiving the sopolyheteroarylen containing regularly repeating the oxymate and methylene groups, keto-groups and simple radio communications is offered. Physical and chemical properties of a sopolyheteroarylen are studied. It is established that addition of a polyfenilenetherketonformaloximate as the modifying additive to the polybutylen terephthalate and polyvinylchloride made in the industrial scale.

Keywords: polycondensation, polyphenylenetherketonoxymate, polyheteroarylens, polybutylen terephthalate, polyvinyl chloride, modifying agent, composite.

Поликонденсационные полимеры, в частности, простые ароматические полиэфиры с различными группировками в полимерной цепи – алифатическими, гетероциклическими, оксиматными, кето-группами и т.п., занимают важное место среди многочисленных классов полимеров, обладающих сочетанием ряда уникальных ценных свойств. В связи с возрастанием потребности в изделиях на основе таких полимерных материалов происходит систематическое наращивание объемов производства этих полимеров.

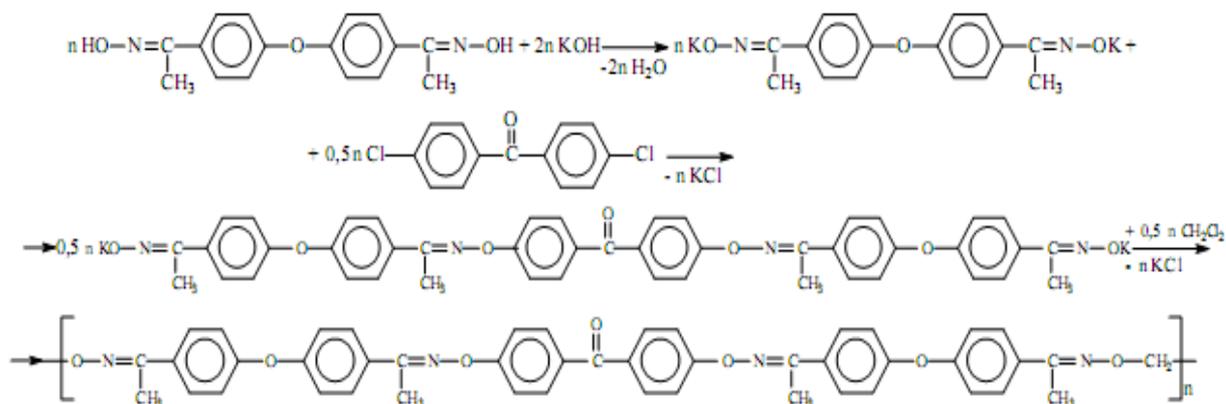
Таким образом, актуальным становится синтез новых полигетероариленов, а также разработка способов направленного изменения их свойств за счет включения в полимерную цепь новых сочетаний химических фрагментов. Такой способ формирования макромолекул полигетероариленов, то есть изменение природы исходных мономеров, позволяет в достаточно широких пределах варьировать свойства и структуру полученных полимеров, а также их химическое строение. Это все позволит решать самые разные практические задачи.

Полиариленэфиркетоны, в которых М – различные мостиковые группировки $[-O-Ar-M-Ar-O-Ar-CO-Ar-]_n$ – высокомолекулярные соединения с комплексом ценных свойств, что позволяет использовать их в качестве суперконструкционных полимерных материалов в различных отраслях промышленного производства [1]. Их получают неравновесной нуклеофильной поликонденсацией ароматических дифенолятов с дифторбензофеноном в апротонных диполярных растворителях (АДПР) [2]. Реакцией ароматических дикетоксимов с дифторбензофеноном в ДМСО нами ранее был синтезирован ПФЭКФО, содержащий наряду с кето-группами и простыми эфирными связями, оксиматные группировки [3].

С целью улучшения некоторых физико-химических характеристик, в частности, растворимости, нами был разработан способ получения ПФЭКФО, в который были введены метиленовые мостиковые группы. Известно, что ароматические полиформали являются перспективным классом полимеров, которые нашли широкое применение во многих отраслях техники [4]. Все они содержат в полимерных цепях

группировку $-O-CH_2-O-Ag-$. Их получают реакцией поликонденсации дифенолятов щелочных металлов с дигалогенметиленами [5]. Полиформали строения $[-O-Ag-M-Ag-O-CH_2-]$, где М – мостиковая группировка между фенильными ядрами; Ag- фенильные радикалы с заместителями или без них, относятся к высокомолекулярным термопластичным смолам, из которых можно получать пленки методом литья под давлением (инжекционное прессование) [6].

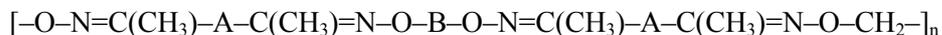
Синтез полифениленэфиркетонформальоксимата (ПФЭКФО) проводили согласно схеме указанной в патенте РФ [3].



Полученный ПФЭКФО растворяется в хлороформе, ацетоне, диметилсульфоксиде, образует из раствора в хлороформе прочные эластичные пленки.

Строение синтезированного полимера подтверждено элементным анализом и ИК- и ПМР-спектроскопией.

Данные элементного анализа:



где А – $(C_6H_4-O-C_6H_4)$; В – $(C_6H_4-CO-C_6H_4)$.

Найдено, %: С = 72,67; Н = 4,95; N = 7,31.

Вычислено для $C_{46}H_{38}N_4O_7$ % : С = 72,82; Н = 5,01; N = 7,39.

В ИК-спектрах полимеров имеются полосы поглощения в области 690 см^{-1} (ароматическое кольцо), 1665 см^{-1} ($>C=O$), 1365 см^{-1} ($-CH_3$ sym.), $1406-412\text{ см}^{-1}$, соответствующие $C=N$ -группам, а также 1242 см^{-1} , соответствующие связи $(C_6H_4-O-C_6H_4)$, а также $-O-CH_2-$.

ПФЭКФО проявляет хорошую химическую стойкость к воздействию агрессивных сред ($H_2SO_4(10\%)$, $HCl_{разб}$, а также $NaOH(10\%)$ при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$, которая оценивалась в соответствии с ГОСТ 12020-72 по изменению массы образца (количество экстрагируемых веществ). Через сутки потери массы образцов практически не наблюдалось, через месяц потери массы составляли не более 1,5 %.

Термогравиметрический анализ образца полимера, проведенный на воздухе, показал, что область интенсивной потери массы лежит в интервале температур $500-700\text{ }^\circ\text{C}$, коксовый остаток – 60 % при $760\text{ }^\circ\text{C}$, до $500\text{ }^\circ\text{C}$ полимер теряет 20 % (масс), очевидно, из-за процесса структурирования, который протекает при температурах выше $200\text{ }^\circ\text{C}$.

Таким образом, нами получен ПФЭКФО, который содержит в основной полимерной цепи метиленовый мостик, фрагмент бензофенона, остаток дикетоксима с кислородным мостиком и группировками $-O-N=C(R)-$, т.е. в элементарном звене имеются метиленовые, оксиматные, простые эфирные и кето-группы. Полимер имеет приведенную вязкость $\eta_{пр} = 0,4-0,5$ дл/г, молекулярную массу $M_w \approx 40800-51000$.

Известно, что добавка ПФЭКФО в количестве до 1 % (масс) к полибутилентерефталату существенно увеличивает термостойкость и улучшает технологические свойства последнего [7].

Исходя из химического строения ПФЭКФО, нами исследовалась возможность его использования в качестве модифицирующей добавки в композициях полибутилентерефталатом и поливинилхлоридом с целью улучшения эксплуатационных качеств последних. Основой для полимерной композиции являлись полибутилентерефталат марки-901 и поливинилхлорид (ПВХ) марки 40-13А. Получали композиции, содержащие 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1 % модификатора. Для всех композиций определяли показатель текучести расплава.

ПТР композиций ПБТ-901 и ПВХ-40-13А с модификатором ПФЭКФО

Композит	ПВХ-40-13А+ПФЭКФО						ПБТ-901+ПФЭКФО					
	–	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	–	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0
Содержание модификатора, %												
ПТР, г/10 мин	8,25	8,26	7,17	6,67	7,13	8,99	7,68	6,71	6,68	6,15	6,23	7,32

Наименьшие значения ПТР имеют композиции ПБТ-901 и ПВХ 40-13А, содержащие 0,2 % ПФЭКФО. По всей видимости, это связано с увеличением молярной массы полимера за счет химического взаимодействия молекул ПБТ-901 и ПФЭКФО при данной температуре.

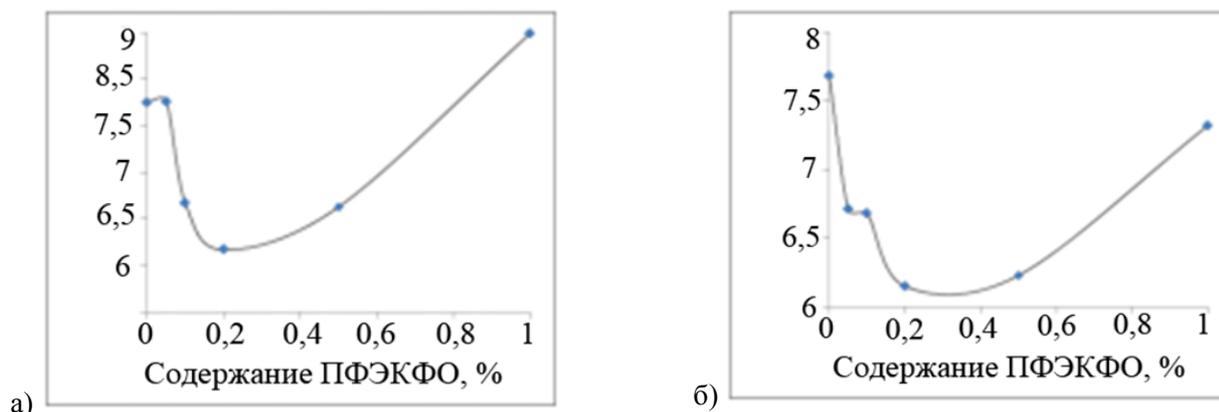


Рисунок. Зависимость ПТР композиций ПВХ-40-13А+ПФЭКФО (а) и ПБТ-901+ПФЭКФО (б) от процентного содержания ПФЭКФО

Для данных композитов, содержащих 0,2 % ПФЭКФО, были исследованы основные физико-механические свойства, такие, как предел текучести и модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, твердость по Шору, ударная вязкость по Изоду, прочность при разрыве, скорость горения. Для композита ПБТ-901 с 0,2 % ПФЭКФО в 2 раза увеличивается модуль упругости при растяжении, а ударная вязкость по Изоду без надреза уменьшается в 2 раза. Было установлено, что при сохранении основных физико-механических свойств, присущих этой марке полимера, резко возрастает устойчивость ПБТ-901 к горению: скорость горения образца композита 65 мм/мин, тогда как не модифицированного образца ПБТ-901 – 114 мм/мин. Результаты исследований представлены ниже в табл. 2.

Таблица 2

Основные физико-механические свойства полученных композитов

Составы	ПБТ-901	ПБТ-901+0,2 % ПФЭКФО	ПВХ-40-13-А	ПВХ-40-13+0,2 % ПФЭКФО
Скорость горения, мм/мин	114	65	–	–
Модуль упругости при изгибе, Мпа	82	83	30	34
Модуль упругости при растяжении, Мпа (1 мм/мин)	27	65	36	42
Модуль упругости при растяжении, Мпа (10 мм/мин)	35	70	40	45
Предел текучести, Мпа	54	50	15	16
Прочность при разрыве, Мпа	48	36	16	17
Твердость по Шору, Д (1 секунда измерения)	73	71	34	35
Твердость по Шору, Д (15 секунд измерения)	76	75	52	58
Ударная вязкость по Изоду без надреза, уДж/м ²	29,43	18,75	–	–

Таким образом, по комплексу положительного воздействия на ПБТ ПФЭКФО в малых количествах (0,2 % масс.) может выступать в качестве химически модифицирующей добавки.

Синтезированный ПФЭКФО обладает высокой тепло-, термо-, хемостойкостью, уникальными физико-механическими характеристиками, а также растворимостью в ряде органических растворителей, что позволяет использовать его в различных отраслях промышленного производства. Хорошая совместимость новых ароматических полиэфиров с полибутилентерефталатом и поливинилхлоридом свидетельствует о возможности его использования (даже после вторичной переработки) в качестве небольших добавок в полимерные композиции с целью улучшения их эксплуатационных характеристик, т.е. увеличения рабочей температуры эксплуатации и температурного интервала переработки.

Литература

1. McGrail P.T. Polyaromatics // Polymer International. 1996. V. 41. P. 103.
2. Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В. и др. Закономерности реакции 4,41-дифторбензофенона с калиевым дифенолятом 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропана // Известия Академии наук. Серия химическая. 1996. № 10. С. 2526–2530.
3. Патент РФ № 2567386. Полифениленэфиркетонформальоксимат и способ его получения / Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Балаева М.О., Кожемova К.Р. Оpubл. 10.11.2015.
4. US 3069386. Оpubл. 18.12.1962.
5. Ясусукэ С. Конденсационные полимеры III. Синтез полиацеталей // J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Soc. 1964. V. 67, № 2. P. 374–377.
6. Hay A.S., Williams F.I., Loucks G.M., Relles H.M., Boulette B.M., Donahue P.E., Johnson D.S. Synthesis of new aromatic polyformals // Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1982. V. 23, № 2. P.117–118.
7. Патент РФ № 2261878. Полимерная композиция / Мусаев Ю.И., Машуков Н.И., Мусаева Э.Б., Микитаев А.К., Квашин В.А. Оpubл. 09.03.04.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ
НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ*****Слонов А.Л., Мусов И.В., Ржевская Е.В.***Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова****azamatslonov@yandex.ru**

В статье приведены результаты исследования влияния полиэтилена высокой плотности (ПНД) на физико-механические и теплофизические свойства сополимера пропилена и этилена (ПП). Показано, что введение ПЭ сопровождается повышением ударной вязкости ПП, при этом данные полимеры образуют гетерофазную структуру. Также выявлено эффективное модифицирующее действие ПЭ в наполненных карбонатом кальция композитах на основе ПП. Введение 5 % ПЭ при содержании 20 и 30 % карбоната кальция позволяет получить ударопрочный и жесткий материал.

Ключевые слова: полипропилен, полиэтилен, карбонат кальция, композиционные материалы.

**STUDY INFLUENCE OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE ON THE
PROPERTIES OF POLYPROPYLENE AND FILLED COMPOSITES BASED ON IT****Slonov A.L., Musov I.V., Rzhevskaya E.V.***Kabardino-Balkarian State University*

This paper presents the results of research of influence of high-density polyethylene (HDPE) on physical and mechanical properties of a copolymer of propylene and ethylene (PP). It has been shown that the introduction of the PE is accompanied by increased impact strength PP thus formed heterophasic structure. Also found effective in modifying the action of PE composites filled with calcium carbonate, based on PP. Introduction PE 5 %, at a content of 20 and 30 % calcium carbonate, provides a high impact and tough material.

Keywords: polypropylene, polyethylene, calcium carbonate, composite materials.

Получение композитных материалов является наиболее эффективным способом улучшения свойств отечественных полимеров, которые зачастую не отвечают современным требованиям производства. В частности, российские марки полипропилена (ПП), обладая рядом достоинств, не всегда могут обеспечить необходимую крупногабаритным и высоконагруженным изделиям ударопрочность с их одновременной жесткостью. Исходя из этого, встает задача по разработке материалов, которые бы обладали комплексом необходимых свойств. При этом весьма желательным является использование наиболее дешевых и доступных материалов.

Зачастую, в качестве инертного и дешевого наполнителя используется карбонат кальция (мел) [1]. Наполнение им полимеров приводит к некоторым положительным изменениям механических свойств, в частности повышению модуля упругости. Вместе с тем, при достаточно высоких концентрациях возможно снижение ударной вязкости и охрупчивание материала, хотя последнее, в случае использования карбоната кальция происходит в меньшей степени, нежели при использовании в качестве наполнителя, например талька, что связано с формами их частиц (для мела характерна форма близкая к сферической, а для талька – пластинчатая) [2].

Для достижения необходимого комплекса свойств, т.е. получения одновременно ударопрочного и жесткого материала, вместе с твердым наполнителем вводятся эластифицирующие добавки, которые выступают в качестве модификатора ударной вязкости. При этом, весьма желательно, чтобы их введение не сопровождалось существенным снижением модуля упругости, как это зачастую происходит при применении различных низкомолекулярных эластомеров.

В данной статье приведены результаты исследования влияния полиэтилена низкого давления (ПЭНД) на свойства ненаполненного ПП и композитов на его основе, с целью установления пригодности его использования в качестве модификатора ударной вязкости.

Объектами исследования являлись блок-сополимер пропилена и этилена марки PP 8348P (ПП) производства ПАО «Нижнекамскнефтехим», карбонат кальция М 90 Т производства ЗАО «Руслайм» ($D_{cp}=1$ мкм), ПЭНД марки ПЭ2НТ22-12 производства ПАО «Казаньоргсинтез».

Композиты получали смешением в расплаве на двухшнековом экструдере Jangsu Xinda Science Technology PSHJ-20 (Китай), с $L/D=36$. Образцы для испытаний были получены методом литья под давлением на машине Polytest компании Ray-Ran (Великобритания) при температуре материального цилиндра 230–240 °С, формы – 40 °С

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводили на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производство Тайвань, при температуре 23 °С и скорости деформации $\sim 2 \times 10^{-3}$ с-1. Ударные испытания выполнены с надрезом и без, по методу Изода согласно ГОСТ 19109-84 на образцах с размерами $80 \times 10 \times 4$ мм³. Испытания выполнены на приборе Gotech Testing Machine, модель GT-7045-MD, производство Тайвань, с энергией маятника 5,5 Дж. Показатель текучести расплава (ПТР) определялся на пластомере ИИРТ-5 по ГОСТ 11645-73, при температуре 230 °С. Теплофизические свойства исследовались на дифференциально-сканирующем калориметре (ДСК) DSC-4000 (Perkin Elmer, США).

Из табл. 1 видно, что ПЭ обладает высокой ударопрочностью и при испытаниях как без надреза так и с надрезом не разрушается. ПП имеет невысокие значения ударной вязкости, однако характеризуется большей жесткостью. Введение ПЭ приводит к значительному повышению ударной вязкости ПП, однако не наблюдается четкой зависимости соответствующего свойства от концентрации.

Таблица 1

Физико-механические и реологические свойства композитов ПП/ПЭ

Состав	ПТР, г/10 мин	A_p , кДж/м ²		$E_{изг.}$, МПа	$E_{раст.}$, МПа	$\sigma_{т.}$, МПа	$\varepsilon, \%$
		без надр.	с надр.				
ПП	15	52,5	7,35	1015	1010/1080	22,5	100
ПП+10% ПЭ	20	86	8,2	940	1020/1136	22	32
ПП+20% ПЭ	18	67	7,4	855	1000/1090	22	12
ПП+30% ПЭ	15,2	88,3	8,2	900	1000/1110	22	10
ПЭ	9,5	не разр.	не разр.	625	850/980	20	800

Несмотря на то, что и ПП и тем более ПЭ являются достаточно пластичными материалами, происходит существенное снижение относительного удлинения ПП с повышением содержания ПЭ. Исследования методом ДСК показали, что данные полимеры являются термодинамически несовместимыми [3, 4]: наличие двух пиков плавления и кристаллизации в композитах указывает на образование гетерофазной структуры (рис. 1а, б). По-видимому, ПЭ образует в матрице ПП относительно жесткие включения, которые препятствуют деформации. Также, невысокая адгезия между полимерами приводит к появлению трещин и разрушению при растяжении. В случае же высокоскоростных испытаний, эти процессы могут способствовать дополнительному поглощению энергии, вследствие чего, растет ударная вязкость. При этом, конечно же, большую роль играет высокая ударопрочность самого ПЭ, частицы которого могут выступать в качестве амортизаторов ударной нагрузки.

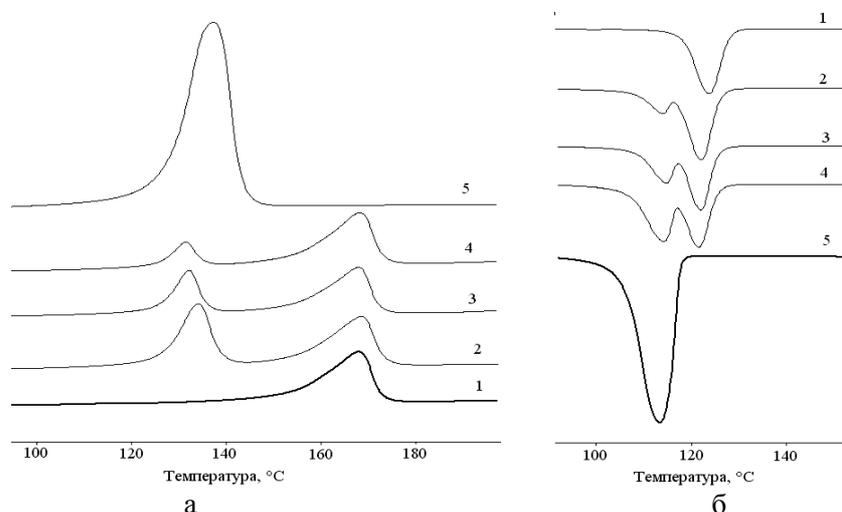


Рис. 1. Термограммы плавления (а) и кристаллизации (б):
1 – ПП; 2 – ПП+10 % ПЭ; 3 – ПП+20 % ПЭ; 4 – ПП+30 % ПЭ; 5 – ПЭ

Более подробное изучение теплофизических процессов, позволяет заметить взаимное влияние ПП и ПЭ на процессы кристаллизации и формирования надмолекулярной структуры. В частности, из табл. 2 видно, что температура плавления кристаллитов ПП неизменно, тогда как кристаллиты ПЭ, при малых концентрациях, плавятся при заметно более низких температурах. По мере увеличения его содержания в смеси, температура плавления приближается к значению чистого ПЭ. Это свидетельствует о затрудненности кристаллизации ПЭ в ПП, что приводит к формированию более дефектных кристаллитов с меньшей температурой плавления.

Таблица 2

Результаты обработки данных ДСК композитов ПП/ПЭ

Состав	$T_{\text{макс. пл.}}, ^\circ\text{C}$		$\Delta H_{\text{пл.}}, \text{Дж/г}$		$X_k^*, \%$ (ПП)	$X_k, \%$ (ПЭ)	$X_k, \%$ (композит)
	ПП	ПЭ	ПП	ПЭ			
ПП	168	–	80,5	–	55	–	55
ПП + 10 % ПЭ	168	131,5	67,5	15,7	51,2	53,2	51,4
ПП + 20 % ПЭ	168	132	59	33	50,3	56	51,4
ПП + 30 % ПЭ	168,5	134	46	40	45	45,2	45,6
ПЭ	–	137,5	–	199,5	–	67,5	67,5

*При расчете степени кристалличности удельная теплота плавления кристаллитов ПП была принята равной 146,5 Дж/г, а ПЭ – 295 Дж/г. Расчеты велись с учетом процентного соотношения компонентов.

Об этом также свидетельствует снижение степени кристалличности как индивидуальных компонентов, так и композитов в целом. По-видимому, этим обуславливается небольшое снижение модуля упругости при механических испытаниях (табл. 1).

Снижение скорости кристаллизации ПП в композитах (табл. 3) также говорит о препятствии, в свою очередь ПЭ, формированию кристаллитов ПП. Причем, чем выше концентрация ПЭ, тем скорость кристаллизации ниже.

Таблица 3

Параметры кристаллизации ПП в композитах ПП/ПЭ

Состав	$T_{\text{макс. кр.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{нач. кр.}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{кр.}}, \text{Дж/г}$	$t_{1/2}, \text{сек}$	$K^*, \text{Дж/г/сек}$
ПП	124	131	105	42	2,5
ПП + 10% ПЭ	122	130	80	48	1,7
ПП + 20% ПЭ	122	129	65	42	1,5
ПП + 30% ПЭ	121,5	129	46	45	1
ПЭ	113	120	240	42	5,7

*Скорость формирования кристаллитов определяли по времени, за которое формируется половина кристаллитов (полупериод кристаллизации): $t_{1/2} = (T_{\text{кр.нач.}} - T_{\text{макс.кр.}}) / V_{\text{охл.}}$, где $T_{\text{кр.нач.}}$ – начальная температура кристаллизации; $T_{\text{макс.кр.}}$ – максимальная температура кристаллизации (пик); $V_{\text{охл.}}$ – скорость охлаждения. Скорость кристаллизации оценивалась по скорости выделения теплоты, которая вычислялась как отношение энтальпии ко времени кристаллизации: $K = \Delta H_{\text{кр.}} / 2t_{1/2}$.

Таким образом, выявлено, что введение ПЭ может способствовать повышению ударопрочности ПП уже при малых концентрациях, благодаря его амортизирующему действию и частичной аморфизации ПП и композитов в целом. Повышение содержания ПЭ не дает существенного улучшения механических свойств. Исходя из этого, было исследовано влияние малых концентраций ПЭ на свойства наполненных композитов на основе ПП.

Из табл. 4 видно, что введение карбоната кальция повышает модули упругости ПП как при изгибе, так и при растяжении. При этом не наблюдается ожидаемого снижения ударной вязкости, напротив, при испытаниях без надреза данное значение повышается. Также примечательно существенное повышение показателя текучести расплава (ПТР). Теоретически, введение наполнителей повышает вязкость расплавов полимеров, так как твердые частицы препятствуют их течению. По-видимому, причиной этих положительных эффектов является поверхностная обработка мела стеариновой кислотой. Ранее, в одной из работ, была показана эффективность использования стеариновой кислоты и стеарата кальция в качестве добавки к высоконаполненным композитам на основе ПП [5]. Однако, такое колоссальное повышение ПТР, также может быть связано с не совсем равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице, где могут сохраняться участки, обогащенные и обедненные наполнителем, исходя из чего ПТР может принимать различные значения.

Таблица 4

Физико-механические и реологические свойства композитов ПП/СаСО₃/ПЭ

Состав	ПТР, г/10 мин	A _p , кДж/м ²		E _{изг.} , МПа	E _{раст.} , МПа	σ _т , МПа	ε, %
		без надр.	с надр.				
ПП	15	52,5	7,35	1015	1010/1080	22,5	100
ПП+20 % СаСО ₃	27	57	6,3	1100	1110/1200	18	50
ПП+20 % СаСО ₃ +3 % ПЭ	24	85	7,5	1040	1050/1150	17,3	45
ПП+20 % СаСО ₃ +5 % ПЭ	23,5	не разр.	8	1080	1100/1200	17,5	30
ПП+30 % СаСО ₃ +5 % ПЭ	22,2	не разр.	6,8	1300	1245/1350	16	30

Введение 3 % ПЭ в наполненный ПП приводит к существенному повышению ударной вязкости. Повышение его концентрации до 5 % еще более способствуют сопротивлению материала высокоскоростным нагрузкам – образцы уже не разрушаются без надреза, причем даже при испытаниях маятником с большей энергией (11 Дж). Пластичные частицы ПЭ эффективно противостоят зарождению трещины при ударе. При этом упругие характеристики практически не уступают наполненному ПП без содержания ПЭ. Композит с 30 %-ной концентрацией карбоната кальция и 5 % ПЭ, также демонстрирует высокую ударопрочность и вместе с тем обладает существенно более высокой жесткостью.

Таким образом, показана эффективность использования ПЭНД в качестве модификатора ударной вязкости наполненного ПП, введение которого, наряду с повышением ударопрочности, также позволяет сохранить жесткость материала.

Литература

1. Мамбиш С.Е. Карбонат кальция в полиолефинах // Пластические массы. 2008. № 5. С. 3–7.
2. Кац Г.С., Милевски. Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов: справочное пособие. М.: Химия, 1981. 108 с.
3. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
4. Попов А.А., Русак А.В., Гладилин М.П., Заиков Г.Е. Смесевые композиции на основе полипропилена и полиэтилена. Свойства изотропных образцов // Высокомолекулярные соединения. 1986. Т. (А) 28, № 5. С. 1083–1087.
5. Слонов А.Л., Абазова О.А., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Исследование влияния гидрофобизированного карбоната кальция на физико-механические свойства полипропилена // Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. № 3. С. 89–95.

ОЦЕНКА АНТИПИРИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СОЛИ НА ОСНОВЕ МЕЛАМИНА И БОРНОЙ КИСЛОТЫ

Отарова Р.М., Мазлоева А.М., Гукова М.А., *Борукаев Т.А.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*boruk-chemical@mail.ru

Получена соль на основе меламина и борной кислоты, которая была использована в качестве антипирена для полимерных материалов. Показано, что введение данной соли в полиамид-6 приводит к улучшению огнестойкости полимера, однако физико-механические свойства исходного полимера остаются на уровне.

Ключевые слова: меламин, борная кислота, соли, антипиренные свойства, полиамид-6.

OBTAINING OF SALTS OF MELAMINE AND MINERAL ACIDS AND THEIR USE AS AN EFFECTIVE FLAME RETARDANTS FOR POLYMERS

Otarova R.M., Mazloeva A.M., Gukova M.A., Borukayev T.A.

Kabardino-Balkarian State University

The obtained salt on the basis of melamine and boric acid, which have been used as flame retardant. It is shown that the introduction of this salt in polyamide-6 leads to the improvement of fire resistance of polymer and physical and mechanical properties of the original polymer remain at the same level.

Keywords: melamine, boric acid, salts, anticipatory properties, polyamide-6.

Год от года растет число пожаров не только в России, но и в мире. Многочисленные человеческие жертвы и значительные материальные потери лишней раз подчеркивают значимость антипиренов (АП) – специальных добавок к различным материалам, снижающих их горючесть.

Анализ научной и патентной литературы о применении различных антипиренов для полимерных материалов показывает, что чаще всего применяют галогенсодержащие соединения, молекулы которых имеют алифатическую или циклоалифатическую структуры [1–3].

В зависимости от строения галогенсодержащие соединения подвергаются пиролизу либо в конденсированной фазе, либо испаряются и разрушаются уже в газовой фазе. В свою очередь это обстоятельство приводит к загрязнению окружающей природной среды. В частности, первичные реакции пиролиза галогенсодержащих соединений приводят, как правило, к образованию HX и RX_n , реже – X_2 , где X – атом галогена. Однако отщепление HX от макромолекул алифатической структуры сопровождается чаще всего образованием ненасыщенных систем и их превращения в конденсированной фазе обуславливают образование нелетучего карбонизованного остатка, что, в конечном счете, сказывается на скорости горения материала [4].

Галогенсодержащие антипирены подвергаются все большей критике со стороны экологов, т.к. при пожарах они выделяют коррозионные газы, отравляющие окружающую среду; опубликованы данные о разрушении озонового слоя продуктами горения галогенированных материалов, обнаружено выделение бромированных диоксинов, а Sb_2O_3 все чаще заменяются на Sb_2O_5 [5].

Учитывая эти обстоятельства, очевидна необходимость поиска новых эффективных, безопасных для окружающей среды и человека антипиренов.

По масштабам применения в качестве замедлителей горения азотсодержащие соединения уступают галоген-, сурьма- и фосфорсодержащим. По мнению некоторых авторов, соединения азота проявляют огнегасящий эффект за счет выделения при термолитическом разложении полимерного композиционного материала азота и аммиака, разбавляющих газообразные продукты горения. Однако количество выделяемого негорючего газа, необходимого для подавления горения полимерного материала «разбавлением» газовой фазы не установлено. В некоторых работах огнегасящий эффект азотсодержащих антипиренов

Повышение огнестойкости ПА–6 при введении полученной соли подтверждают и результаты оценки кислородного индекса (КИ) композитов (табл. 1). Как видно из таблицы, КИ композитов в зависимости от количества соли повышается на 2–6 %. При этом введение соли в полимерную матрицу в количестве от 2,0 до 5,0 масс. % не приводит к значительному повышению КИ. Однако увеличение количества соли до 10,0 масс. % приводит к заметному росту КИ. Это связано с тем, что для образования необходимого количества различных продуктов, например, вода, негорючие газы, оксид бора, карбонизованные продукты и т.д., приводящие к повышению огнестойкости ПА–6, требуется вводить в полимер до 10 масс. % соли. Причем все эти продукты разложения соли, в конечном итоге будут способствовать образованию большего количества кокса (табл. 1) при разложении композита, чем при деструкции исходного полимера. В результате всего этого композиты на основе ПА–6 и соли МА/БК будут негорючими в зависимости от количества антипиренов.

Важно отметить, что при повышенных температурах соль МА/БК не разлагается с выделением токсичных веществ в окружающую среду. В этом плане данная добавка весьма перспективна в качестве антипирена к полимерным материалам для повышения их огнестойкости. Продукты разложения данной соли не представляют опасности для людей. Исследования в этом направлении в настоящее время продолжаются.

Перед исследователями стоит проблема найти оптимальное количество АП, чтобы физико-механические характеристики полимера если не улучшаются, то оставались бы на уровне исходного.

Для анализа влияния АП на эксплуатационные характеристики полимерных материала и нахождения оптимальных концентраций, которые не оказывают негативного воздействия на исходный комплекс физико-механических характеристик, были проведены реологические и механические исследования полученных композитов.

Введение соли МА/БК в ПА–6 в количестве 2,0–15,0 масс. % приводит к снижению значений ПТР по сравнению с исходным полимером (табл. 2). Очевидно, это связано с тем, что молекулы данной соли способны образовывать значительное количество водородных связей с макромолекулами полимера, образуя пространственное строение. В свою очередь это приводит к снижению подвижности макромолекул относительно друг друга. При этом в силу объемного строения соли, последние разрыхляют надмолекулярную структуру материала, что и видно по значениям плотностей (табл. 2). Эти структурные преобразования будут оказывать определенное влияние и на механические, прочностные свойства материала.

Таблица 2

Физико-химические свойства композитов ПА–6 + МА/БК

Образцы	ПА-6 исх.	Концентрация соли МА/БК, масс. %			
		2	5	10	15
ПТР, г/(10)мин	17,8	1,0	1,2	1,3	2,1
ρ , г/см ³	1,15	1,09	1,11	1,13	1,11

Деформационно-прочностные свойства композитов оценивали на разрывной машине [8]. Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3

Физико-механические характеристики прессованных композитов на основе ПА-6 и МА/БК

Композиты	*Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ² (без надр.)	E _p , МПа		E _и , МПа	ε _p , %	σ _p , МПа
		1 мм/мин	10 мм/мин			
ПА-6 исх.	51	1614	1873	2517	92	68
ПА+2 % МА/БК	47	2227	2325	2433	19	65
ПА+5 % МА/БК	39	2466	2343	2858	9	74
ПА+10 % МА/БК	53	2490	2565	3252	7	70
ПА+15 % МА/БК	11	2176	2345	2763	5	55

* энергия копра 7,5 Дж

Анализ данных (табл. 3) показывает, что механические характеристики ПА-6 при введении соли МА/БК меняются значительно. При этом можно заметить, что сохранить прочностные свойства исходного полимера удастся при введении в ПА-6 до 10 % МА/БК. Однако, материал становится более жесткий и менее деформируемый. Такое поведение композитов очевидно связано с той структурой, которая формируется в материале при введении соли, т.е. материал пронизан как бы сеткой водородных связей. Это и приводит к упрочнению композита и снижению деформируемости.

Таким образом, получена соль на основе меламина и борной кислоты. Введение её в ПА-6 в количестве до 10 масс. % приводит к получению негорючего материала. При этом прочностные характеристики материала остаются на уровне исходного полимера.

Литература

1. Zaikov G.E., Lomakin S.M. Ecological issue of polymer flame retardancy // J. Appl. Polym. Sci. 2002. N 10. С. 2449–2462.
2. Халтуринский Н.А., Берлин А.А., Попов Т.В. Горение полимеров и механизмы действия антипиренов // Успехи химии. 1984. Т. 53, № 2. С. 326–330.
3. Богданов В.В. Превращение сурьма-галоген- и азот-фосфорсодержащих антипиренов в полиолефинах и их огнегасящая эффективность // Высокомолекулярные соединения. 2001. Т. 43, № 4. С. 746–750.
4. Заиков Г.Е., Арцис М.И. Антипирены для полимерной промышленности // Пластические массы. 2000. № 8. С. 48.
5. Дзивицкая Г.Г., Хатенко А.С., Островская Л.Е., Ксенофонтов М.А. Влияние огнеретардантов на повышение термостойкости и огнесопротивляемости пенополиуретанов // Тезисы докладов XII Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе, 2000. С. 38.
6. Богданова В.В. Огнегасящий эффект замедлителей горения в синтетических полимерах и природных горючих материалах // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск, 2003. С. 354–355.
7. Антипирены. Доступно о полимерах...записки полевого оператора. Оpubл. 26 декабря 2010. [Электронный ресурс]. Режим доступа <http://plastichelper.ru/syre/prochee-syre/106-antipireny?showall=&start=1>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИАРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ

Хараев А.М., *Бажева Р.Ч., Инаркиева З.И., Казанчева Ф.К.

Кабардино-Балкарский госуниверситет им. Х.М. Бербекова

*r.bazheva@mail.ru

Синтезированы и изучены основные свойства полиариленэфиркетонов на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена.

Ключевые слова: полиэфиркетон, полиариленэфиркетон, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен.

SYNTHESIS AND PROPERTIES HALOGEN-CONTAINING POLYARYLENE ETHER KETONES

Kharaev A.M., Bazheva R.C., Inarkieva Z.I., Kazancheva F.K.

Kabardino-Balkarian State University

Synthesized and studied basic properties polyarylene ether ketones on based 1,1-dichloro-2,2-bis (3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene.

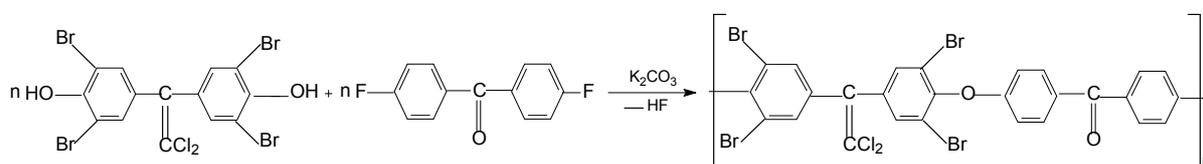
Keywords: polyether ketone, polyarylene ether ketone, 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene.

Исследования в области конструкционных термопластов, в частности, полиариленэфиркетонов (ПАЭК), обеспечив прогресс в создании новых полимерных материалов с уникальными свойствами и продемонстрировав возможности этого научного направления, привлекли еще большее внимание многих исследователей к проблеме синтеза тепло- и термостойких полимеров [1–5]. Актуальным является дальнейшее совершенствование синтеза и свойств ПАЭК и разработка на их основе материалов с новыми свойствами. Такие исследования в этом направлении являются актуальными не только с точки зрения развития научных представлений, но и для решения прикладных проблем. Проявление большого интереса к ПАЭК, возрастающее с каждым годом, связано с запросами новейших технологий в ракетной технике, космонавтике, авиации, микроэлектронике, радиотехнике и других областях, которые требуют применение все более разнообразных по своим свойствам полимерных материалов.

В настоящее время ПАЭК синтезируют ацилированием по реакции Фриделя-Крафтса или реакцией замещения активированных дигалогенсодержащих ароматических соединений и бисфенолятов щелочных металлов. Основным преимуществом (наряду с рядом других) синтеза ПАЭК реакцией нуклеофильного замещения является высокая селективность и возможность использования широкого ряда ароматических бисфенолов, что позволяет получать полимеры различного химического строения и регулировать их свойства в широком диапазоне.

Поскольку бисфенол 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен (ТБС-2) показал себя как высокоактивный мономер для поликонденсации, представлял интерес получение полиариленэфиркетонов на их основе и изучение их основных характеристик [6–13].

Синтез осуществляли по схеме:

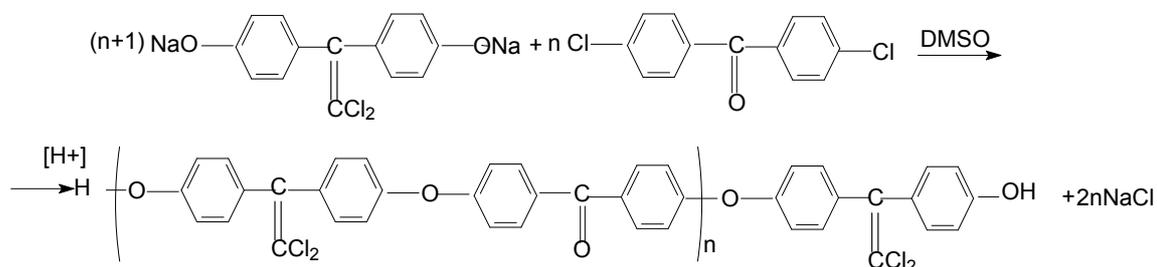


Ранее авторы [14], изучая реакцию неравновесной высокотемпературной поликонденсации при синтезе полиариленэфиркетонов, предположили, что реакция дифенолятов дифенолов с активированными дигалогенпроизводными бензофенона может протекать по 2-м конкурирующим механизмам: $S_{N2\text{аром}}$ и радикальному. Хорошо известно, что в реакциях $S_{N2\text{аром}}$ скорость замещения фтора намного больше, чем хлора. Однако если при синтезе ПАЭК вместо 4,4'-дифтордифенилкетона в качестве дигалогенарена использовать 4,4'-дихлордифенилкетон простым увеличением времени реакции повысить молекулярную массу полимера не удастся. Авторы предположили, что в некоторых случаях на конце полимерной цепи происходит восстановительное отщепление хлора, в результате чего на конце цепи образуется нереакционноспособная бензофеноновая группировка, и цепь обрывается. Вклад восстановительного отщепления зависит от структуры пары дифенол-дихлордифенилкетон и от растворителя.

Все это свидетельствует о том, что вопросы, касающиеся кинетики и механизма реакции образования простых ароматических полиэфиров в апротонных диполярных растворителях, все еще остается открытыми и противоречивыми. Все это побудило нас еще раз вернуться к этим вопросам, с целью изыскания возможности получения полиариленэфиркетонов и изучения их свойств, а также исследования условий синтеза, необходимых для получения полимеров блочного типа через стадию получения олигоэфиркетонов с концевыми функциональными группами, используя различные варианты и способы получения.

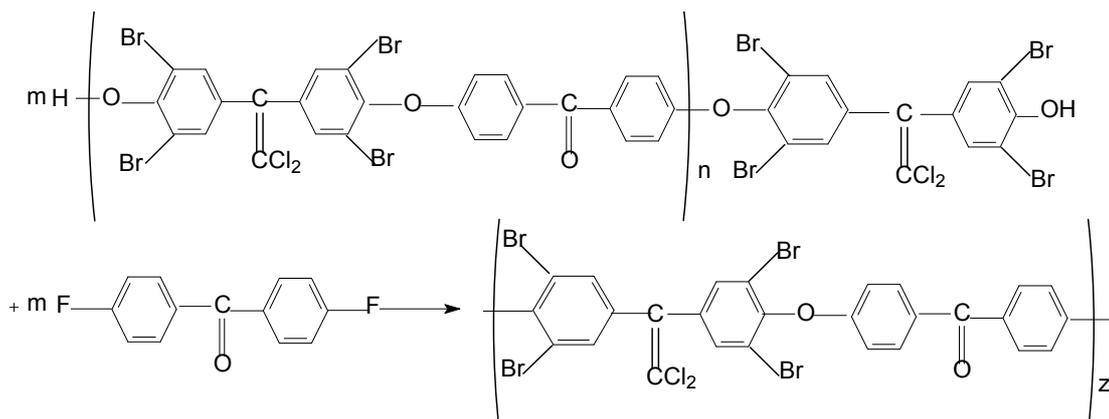
Получение полиариленэфиркетонов через стадию образования олигомеров [15, 16] осуществляли несколькими способами: с выделением и последующей поликонденсацией и без выделения образующегося олигомера.

В первом случае олигокетон получали из соответствующего бисфенола (1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена 4,4'-диоксидифенилпропан и др.) и 4,4'-дихлордифенилкетона в среде диметисульфида. В качестве основания для получения дифенолятов используется NaOH. При этом на первой стадии взаимодействием щелочи с дифенолами получают дифенолят, после отгонки воды из реакционной среды на второй стадии осуществляют поликонденсацию дифенолята с активированным ароматическим дигалоидпроизводным (в данном случае 4,4'-дихлордифенилкетон). Используя различные соотношения бисфенола и дигалогенида можно получить олигокетоны различной степени конденсации. Полученные таким образом олигокетоны имеют ONa-концевые группы, которые легко превращаются в OH-группы в кислой среде:



После выделения, очистки и сушки, полученный олигокетон можно использовать для получения высокомолекулярного полиариленэфиркетона. Олигомер в зависимости от степени конденсации имел $t_{\text{разм.}} = 129\text{--}173\text{ }^\circ\text{C}$. Элементный анализ подтвердил образование олигомеров соответствующего состава. На ИК-спектрах имелись полосы поглощения в области 690 (ароматическое кольцо), 1665см^{-1} ($>\text{C}=\text{O}$), 1244см^{-1} (Ar–O–Ar), 1365см^{-1} ($-\text{CH}_3$), 3300 см^{-1} ($-\text{OH}$).

Получение блок-сополиариленэфиркетонов проводили в среде ДМАА по следующей схеме:



Синтез блок-сполиариленэфиркетон на второй стадии осуществляли при следующих условиях: 10 %-ный избыток K_2CO_3 , температура реакции 180–190 °С (температура бани), продолжительность синтеза 2–6 ч в зависимости от длины олигокетона (степени конденсации n).

Все эти факторы учитывались и использовались в различных сочетаниях при оптимизации процесса получения полиариленэфиркетон. Особое внимание уделялось постадийности процесса.

Известно, что на значение молекулярной массы полиариленэфиркетон существенное влияние оказывает последовательность загрузки исходных веществ. Действительно, при получении мономеров, содержащих –ОН или >C=O группы, при условии одновременной загрузки бисфенола А, безводного K_2CO_3 , 4,4'-дихлордифенилкетона степень завершенности процесса образования простой эфирной связи по дифеноляту через два часа составила ≈ 100 %. Эти значения выше, чем при постадийной загрузке (1-я стадия – получение безводного раствора дифенолятов) тех же реагентов; степень завершенности реакции через 2 ч ≈ 98 %.

При получении полиариленэфиркетона без предварительного выделения олигокетона первую стадию (получение олигокетона) осуществляли аналогично предыдущей схеме. На второй стадии после предварительной отгонки под вакуумом ДМСО в реакционную смесь вносилось рассчитанное количество ДМАА и 4,4'-дифтордифенилкетона, 10 %-ный избыток K_2CO_3 по отношению к полученному олигокетону, проводили ступенчатый подъем температуры до температуры синтеза (180–190 °С), осуществляли выдержку до достижения требуемого значения вязкости и выделяли полимер известными методами.

Изучение влияния концентрации (0,005; 0,1; 0,5; 1,0 и 2,0 моль/л) реакционной среды для большинства исследованных нами реакций получения простой эфирной связи показало, что наилучшие результаты по таким параметрам, как степень завершенности реакции и $\eta_{пр}$ (M_w), были достигнуты при $C \approx 0,5$ –0,6 моль на 1 л ДМСО по исходному реагенту.

Средневязкостные молекулярные массы, вычисленные по значениям характеристической вязкости лежат в пределах 60–80 000. Значения k и α в уравнении Марка – Хаувинка взяты и составляют $3,9 \times 10^{-4}$ и 0,72 соответственно в хлороформе или $6,4 \times 10^{-4}$ и 0,65 в ТГФ.

Результаты синтеза показали, что полиариленэфиркетон олучены с количественным выходом (97–98 %) и высокой приведенной вязкостью. Следов гелеобразования при этом не обнаружено.

Из растворов в хлороформе методом полива получены пленки. Пленки из ПАЭК–Д бесцветны, прозрачны и эластичны, а пленки из ПАЭК–С–2 и ПАЭК–ТБС–2 имеют желтоватый оттенок и проявляют некоторую хрупкость. В метиленхлориде, диметилсульфоксиде и тетрагидрофуране данные полимеры набухают. Водопоглощение всех синтезированных ПАЭК составляет не более 0,10–0,15 % в сутки.

Некоторые свойства ароматических полиариленэфиркетон приведены в таблице.

Таблица

Свойства ароматических ПАЭК

ПАЭК	$T_{ст.}, ^\circ C$	$T_{тек.}, ^\circ C$	σ_p, MPa	$\epsilon_p, \%$	ТГА, $^\circ C$			КИ, %
					2 %	10 %	50 %	
ПАЭК–ТБС–2	229–233	347–350	120	4,0	410	470	540	54
ПАЭК–Д	165–167	292–295	94	156	450	510	548	31

Исследование деформационно-прочностных характеристик исследованных ароматических полиэфиркетон показало, что ПАЭК–Д проявляет пластическую деформацию, и значение разрывной прочности находится на уровне 90,4–97,5 МПа. Исследования имеют на пяти образцах на универсальной машине для механических испытаний LR5R Plus. Образцы ПАЭК–Д проявили высокие показатели относительного удлинения, которые находятся в пределах 147–164 %.

В отличие от ПАЭК–Д полиэфиркетон на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена проявляют хрупкое разрушение со значением относительного удлинения 4–5 %. При этом разрывная прочность соответствует 116,5–123,6 МПа для ПАЭК–ТБС–2. Таким образом, полиэфиркетон с дихлорэтиленовой группой выгодно отличаются по своей прочности от полиэфиркетона на основе 4,4'-диоксидифенилпропана.

Термогравиметрический анализ показал, что все полимеры проявляют высокую термостойкость. Для образцов начало деструктивного процесса проявляется при 410–450 °С. Наибольшую стойкость показывает ПАЭК–Д. Однако уже при 50 %-ной потере массы эти показатели вырываются и такая потеря соответствует 540–550 °С. Вероятно, на данные показатели для ПАЭК–С–2 существенно влияет наличие двойной связи в структуре исходного полимера.

Для оценки огнестойкости полученных полиариленэфиркетонов использован кислородный индекс. Для ПАЭК–С–2, ПАЭК–ТБС–2 и ПАЭК–Д значения кислородного индекса равны 42, 54 и 31 % соответственно (см. таблицу). Повышенные значения кислородного индекса для ПАЭК–С–2, ПАЭК–ТБС–2, связано со вкладом атомов галогена, имеющих в структуре ПАЭК–С–2 на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и ПАЭК–ТБС–2 на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дигро-4-оксифенил)этилена. При горении полученные ПАЭК не образуют капель воспламенения, т.е. полимеры не являются вторичными источниками воспламенения.

Синтезированные полиариленэфиркетонны устойчивы в разбавленных растворах кислот и щелочей. Особой устойчивостью в концентрированной серной кислоте отличается полиариленэфиркетон на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дигро-4-оксифенил)этилена. Через 15 сут экспозиции данного образца происходит потеря около 10 % веса, в то время как другие два ПАЭК теряют в массе более 50 % или совсем растворяются. В отличие от концентрированной серной кислоты, ее разбавленные растворы на ПАЭК–ТБС–2 не оказывают существенного влияния.

Таким образом получены полиариленэфиркетонны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дигро-4-оксифенил)этилена с повышенной тепло-, термо- и огнестойкостью конструкционного и пленочного назначения, которые могут найти широкое применение в различных отраслях техники.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
2. Аскадский А.А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981. 320 с.
3. Крыжановский В.К. Технические свойства полимерных материалов СПб.: Профессия, 2003. 240 с.
4. Виноградова С.В. Поликонденсационные процессы и полимеры. М.: Наука-Интерпериодика, 2000. 377 с.
5. Торуо С. Свойства и применение специальных пластмасс. Полиэфир-эфир кетон // Коге дзайре. 1982. Т. 30, № 9. С. 32–34.
6. Charaev A.M., Ozden S., Shaov A.H., Bazheva R.Ch. High impact thermally stable blok copolyethtrs // J. Mat. Sci. 2001. N. 36. P. 4479–4484.
7. Barokova E.B., Bazheva R.Ch., Haraev A.M. Oligosulphones on the basis of 1,1-dichlor-2,2-di(4-oxuphenyl)-ethylene and 4,4'-dichlordiphenyl-sulphone obtained by high-temperature polycondensation // J. of the Tribological Association. 2010. V. 16, N 2. P. 284–287.
8. Инаркиева З.И., Хараев А.М., Бажева Р.Ч. и др. Синтез полиэфиркетоннов на основе бисфенолов различного строения // Известия ЧГПИ. 2012. № 6. С. 239–243.
9. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А. Ненасыщенные олиго- и блоксополиэфирны. Синтез и свойства. Исследования в области высокомолекулярных соединений. Deutschland Saarbrucken: Palmarium Academic Publishing, 2012. 160 с.
10. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Керефова Л.Ю., Лукожев Р.В. Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетоннов блочного строения // Пластические массы. 2012. № 12. С. 38–42.
11. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетонны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // Пластические массы. 2013. № 8. С. 13–19.
12. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А. и др. Ароматические блок-сополимеры в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов // Пластические массы. 2013. № 9. С. 22–26.
13. Бажева Р.Ч. Ароматические олигоэфирны и сополиэфирны, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и другие группы в основной цепи: дисс. ... докт. хим. наук. Нальчик, 2010. – 317 с.
14. Perces V., Nava H. Synteshesis of aromatic polyethers dy scholl reaction 1. poly(1,1-dinaphytl ether phenyl ketones) // J. Polym. Sci. 1988. A 26, N 3. P. 783–805.
15. Патент РФ № 2383559. Способ получения полиэфиркетоннов / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Микитаев А.К. Оpubл. 10.03.2010.
16. Патент РФ № 2394847. Способ получения полиэфиркетоннов / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Микитаев А.К. Оpubл. 20.07.2010.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

- индекс УДК (универсальная десятичная классификация) в верхнем левом углу;
- название статьи (на русском и английском языках);
- фамилия, имя, отчество автора (авторов) (на русском и английском языках);
- реферат статьи (до 500 знаков) (на русском и английском языках);
- ключевые слова (5–7 слов на русском и английском языках);
- текст статьи, отражающий цель исследования, методы работы, собственно исследования, конкретные выводы;
- 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 подрисуночных 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.

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

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

После положительного решения редколлегии о публикации статьи в журнале «Известия КБГУ» автор (или авторы) статьи перечисляет на р. сч. КБГУ плату из расчета 500 руб. (в т.ч. НДС) за страницу рукописи.

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

Е-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

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

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ VI, № 1, 2016

Редактор *Л.М. Хакулова*
Компьютерная верстка *Л.М. Хакуловой*
Корректор *Л.З. Кулова*

В печать 25.03.2016. Формат 60x84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная. 10.69 усл.п.л. 8.7 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 7424.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

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