

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM VII, № 1, 2017

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., Фортон 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, 2017

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2017

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., Teshev 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, 2017

© Kabardino-Balkarian State University, 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

Акталиева А.Г., Шустов Г.Б., Темираев К.Б., Саламов А.Х. Термические свойства блок-сополиэфирформалей	5
Алтуева А.М., Канукоева З.М., Мисакова О.А., Шустов Г.Б., Васнецова О.А., Машуков Н.И. Разработка и исследование свойств нанокompозитов на основе газофазного ПЭВП и многослойных углеродных нанотрубок	10
Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Хасанов В.В., Мидова З.Х., Евазова З.Э., Шакова А.А. Повышение огнестойкости ПВХ-пластиков введением различных антипиренов-дымоподавителей	15
Буря А.И., Ерёмкина Е.А., Шустов Г.Б. Оптимизация параметров переработки металлополимеров	19
Инаркиева З.И., Бажева Р.Ч., Бокова Л.М., Дидигова Л.А., Бесланеева З.Л., Хараев А.М. Сополиэфиркетоны на основе гидрохинона и различных бисфенолов	27
Канукоева З.М., Алтуева А.М., Утова Р.А., Иванов А.А., Васнецова О.А., Машуков Н.И. Мультифункциональные нанокompозиты на основе полиолефинов трубных марок	32
Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С., Балахов Э.С., Андриянова Л.А., Казиев А.С. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С	38
Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С., Балахов Э.С., Андриянова Л.А., Казиев А.С., Кажарова А.М. Методы извлечения избыточной соды из автоклавных растворов, содержащих вольфрамат и молибдат натрия	43
Паштова Л.Р., Конгапшев А.А., Биногерова Ф.А., Маржохова Е.Б., Гадзаева Р.А. Отостабилизация полибутилентерефталата с помощью порошкообразных солей и оксидов металлов	48
Цурова А.Т., Бесланеева З.Л., Мамхегов Р.М., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К. Разработка органоглины для модификации термостойких полимерных матриц	50
Шаов А.Х., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В., Моллаева Ж.М., Шогенов Р.Р., Абрегов Р.А., Гажев И.З. Исследование термостабильности полиэтилена высокой плотности, содержащего фосфорорганические соединения как инструмент мониторинга возможности рециклинга полимера	54
Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Шαιοва З.З., Шабатокова Р.Х., Кучменова Р.З., Хаширова С.Ю. Синтез и свойства полифениленэфирсульфидсульфонов	59
Шогенова Д.Л., Мариева-Бозиева М.А., Хахова М.Р., Курашинова М.З., Жаникаева З.А., Кушхов Х.Б. Исследование электровосстановления ионов иттрия на серебряном электроде в расплаве KCl--NaCl методом циклической вольтамперометрии	63
Янаева Э.С., Хаирова А.А., Жаникаева З.А., Шогенова Д.Л., Кушхов Х.Б. Исследование совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния в галогенидных расплавах	69
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	75

CONTENTS

CHEMISTRY

Aktalieva A.G., Shustov G.B., Temiraev K.B., Salamov A.H. Thermal properties of block soporiferously	5
Altueva A.M., Kanukoeva Z.M., Misakova O.A., Shustov G.B., Vasnetsova O.A., Mashukov N.I. Development and research of properties of nanocomposites based on gas-phase HDPE and multilayer carbon nanotubes	10
Borukaev T.A., Shaov A.Kh., Khasanov V.V., Midova Z.Kh., Evazova Z.E., Shakova A.A. Increase of five resistance in PVC-compounds with introduction of diverse retardants-smoking suppress	15
Burya A.I., Yeriomina Ye.A., Shustov G.B. Optimization of processing parameters of the metal-containing polymers	19
Inarkieva Z.I., Bazheva R.Ch., Bokova L.M., Didigova L.A., Beslaneeva Z.L., Kharaev A.M. Polyether ketones based on basis benzene-1,4-diol and various bisphenols	27
Kanukoeva Z.M., Altueva A.M., Utova R.A., Ivanov A.A., Vasnetsova O.A., Mashukov N.I. Pipe grades polyolefins based multifunctional nanocomposites	32
Kyarov A.A., Hochuev I.I., Mirzoev R.S., Balachov E.S., Andrianova L.A., Kaziev A.S. Heterogeneous and balance in properties of saturated solutions $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ system at 20 °C	38
Kyarov A.A., Hochuev I.I., Mirzoev R.S., Balachov E.S., Andrianova L.A., Kaziev A.S., Kazharova A.M. Methods of extraction of excess soda from the autoclave solutions containing tungstate and sodium molybdate	43
Pashtova L.R., Kongapshev A.A., Binogerova F.A., Marzhohova E.B., Gadzaeva R.A. Photostabilization of polybutylene terephthalate using powdered salts and oxides metal	48
Tsurova A.T., Beslaneeva Z.L., Mamhegov R.M., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K. Development of organo-modifying heat-resistant polymer matrices	50
Shaov A.Kh., Shetov R.A., Khakyasheva E.V., Mollaeva J.M., Shogenov R.R., Abregov R.A., Gajev I.Z. Research of thermostability of the high density polyethylene containing phosphoric organic compounds as the tool of monitoring of polymer recycling possibility	54
Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Zhansitov A.A., Shaoyeva Z.Z., Shabatokova R.Kh., Kuchmenova R.Z., Khashirova S.Yu. Synthesis and properties of polyphenylene ether sulfide sulfone	59
Shogenova D.L., Marieva-Bozieva M.A., Khakhova M.R., Kurashinova M.Z., Zhanikaeva Z.A., Kushchov H.B. Research of processes of ittrium ion on a silver electrode in KCl--NaCl melts at 923 K the method of cyclic voltammetry	63
Yanaeva E.S., Hairnova A.A., Zhanikaeva Z.A., Shogenova D.L., Kushhov H.B. Development of electrochemical systems for synthesys of hexaaborida for synthesis of gekasaborida of praseodymium and double metal borides triad of iron	69
The demand to the design of the scientific article, represented in the journal «Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University»	75

ХИМИЯ

УДК 547.427

ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЛОК-СОПОЛИЭФИРФОРМАЛЕЙ

Акталиева А.Г.¹, Шустов Г.Б.², Темираев К.Б.³, *Саламов А.Х.¹

¹*Ингушский государственный университет*

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

³*Северо-Кавказский горно-металлургический институт*

*a.salamov2015@mail.ru

Методом низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсации синтезированы однородные блок-сополимеры на основе ароматических олигоформалей и дихлорангидридов изо- или терефталевой кислоты, а также их смеси в равном соотношении.

Проведен термогравиметрический анализ синтезированных блок-сополимеров, который протекает в две стадии с разрушением эфирных связей и окислением алифатических фрагментов.

Ключевые слова: блок-сополимеры, акцепторно-каталитическая поликонденсация, термостойкость, полиэфирформали.

THERMAL PROPERTIES OF BLOCK SOPORIFEROUSLY

Aktaliev A.G.¹, Shustov G.B.², Temiraev K.B.³, Salamov A.H.¹

¹*Ingush State University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

³*North-Caucasian mining and metallurgical Institute*

Method of low-temperature acceptare-catalytic polycondensation of synthesized homogeneous block copolymers based on aromatic oligoporella and dichlorohydrin ISO- or terephthalic acid and their mixture in equal proportions.

Conducted thermogravimetric analysis of the synthesized block copolymers, which occurs in two stages with the destruction of ester bonds and oxidation of aliphatic fragments.

Key words: block copolymers, acceptare-catalytic polycondensation, thermal stability, polipharmacy.

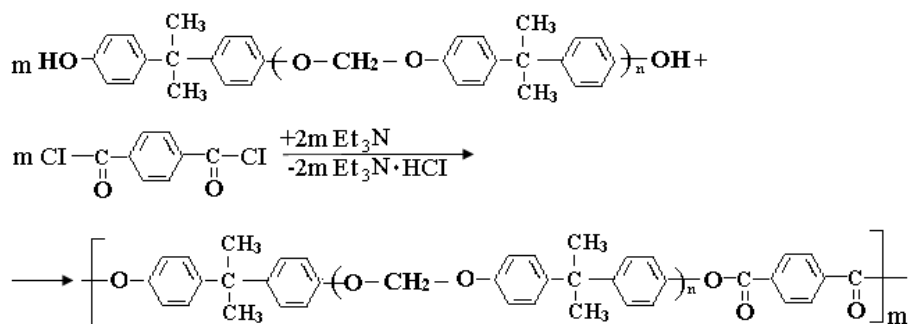
Введение. В настоящее время особое значение приобретает химическая модификация уже известных и освоенных полимеров (ароматических полиэфиров), которая позволяет улучшить свойства и значительно расширить области их применения [1–3].

Полиформали обладают высокой химстойкостью, хорошими реологическими, механическими и диэлектрическими свойствами [1]. В связи с этим представляет интерес использовать полученные в работе [4] олигомеры для синтеза блок-сополимеров, обладающих высокой термостойкостью.

Материалы и методы исследования. С целью получения ароматических полиэфиров с более высокой теплостойкостью и улучшенной растворимостью по сравнению с полиформалем на основе 2,2-ди-(4-оксифенил) пропана синтезированы однородные блок-сополиэфирформали на основе синтезированных олигоформалей.

На основе синтезированных олигоформалей низкотемпературной акцепторно-каталитической поликонденсацией получены однородные блок-сополимеры. В качестве кислотных компонентов были использованы дихлорангидриды изофталевой кислоты (ИФК) или терефталевой кислоты (ТФК), а также их смесь в равном соотношении.

Синтез однородных блок-сополимеров осуществляли в соответствии со схемой:



Высокие значения выхода и приведенной вязкости синтезированных однородных блок-сополимеров свидетельствуют о полноте протекания реакции поликонденсации в выбранных условиях. Данные по составу блок-сополиэфирформалей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав свойств однородных блок – сополиэфирформалей

Состав блок-сополимера		Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$, м ³ /кг	T _{ст} , К	ТГА, К		Содержание сложноэфирных связей, масс %
Олигомер	ДХА				T _н	T _{10%}	
ОФД-5	ТФК	92	0,075	398	639	685	5,74
ОФД-5	ИФК	93	0,146	383	617	662	
ОФД-5	Смесь ТФК и ИФК (1:1)	95	0,109	388	623	669	
ОФД-10	ТФК	90	0,088	388	659	704	3,22
ОФД-10	ИФК	94	0,17	373	633	675	
ОФД-10	(1:1)	93	0,07	383	637	681	
Полиформаль (диана)		91	0,044	355	628	678	0

Блок-сополимеры, содержащие остатки терефталевой кислоты, имеют более высокие температуры стеклования по сравнению с остальными. По нашему мнению, это связано с большей жесткостью цепи макромолекулы. Блок-сополимеры на основе ОФД-5 обладают более высокими температурами стеклования по сравнению с аналогичными блок-сополимерами на основе ОФД-10, что связано с большим содержанием полярных сложноэфирных связей (табл. 1), обуславливающих более сильное межцепное взаимодействие. Температуры стеклования блок-сополимеров на 18-43 градусов выше температуры стеклования ароматического полиформалья.

Строение полученных блок-сополимеров подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. ИК-спектры синтезированных блок-сополимеров содержат полосы поглощения при 3050, 1500 и интенсивную полосу ниже 900 см⁻¹ ароматических ядер. Широкая полоса с максимумом в области 2960 см⁻¹ является следствием наложения полос поглощения, связанных с колебаниями групп CH₂ (2940–2915 см⁻¹) и CH₃ (2975–2950 см⁻¹). В области 1720–1710 см⁻¹ находится полоса поглощения, соответствующая карбонильной группе сложноэфирной связи.

Синтезированные блок-сополимеры растворимы в хлорированных углеводородах, амидных растворителях [5]. При этом блок-сополимеры на основе олигоформалья со степенью конденсации 5

более труднорастворимы по сравнению с блок-сополимерами на основе олигоформала со степенью конденсации 10. Блок-сополимеры образуют поливом из раствора прочные гибкие пленки.

По данным термомеханического анализа (табл. 1), температуры стеклования блок-сополимеров расположены в интервале 373–398 К в зависимости от строения и состава.

Обсуждение результатов исследования. По данным ТГА, деструкция синтезированных блок-сополимеров на воздухе протекает в две четко выраженные стадии – с разрушением эфирных связей и окислением алифатических фрагментов, протекает быстро с небольшим тепловым эффектом. Вторая стадия наблюдается выше 691 К, сопровождается выделением большого количества теплоты, связана с термоокислительным разрушением конденсированных ароматических структур. Процесс термоокислительной деструкции блок-сополимеров зависит от степени конденсации олигоформала. Увеличение степени конденсации олигомера сдвигает начало деструкции блок-сополимера в область более высоких температур, что, вероятно, связано с уменьшением содержания в цепи макромолекулы термически менее стабильных сложноэфирных связей. Результаты ТГА синтезированных блок-сополимеров приведены в табл. 2 и на рис. 1–6. Так как термогравиметрический анализ проводился в срезе воздуха, все образцы блок-сополиэфирформалей в условиях термоокислительной деструкции разлагаются практически без коксового остатка.

Таблица 2

Термические характеристики блок-сополимеров

№ (см. табл.1)	Тн., К	Т _{10%} , К	Т _{макс.} , К
1	639	685	707
2	617	662	689
3	623	669	694
4	659	704	720
5	633	675	692
6	637	681	696
7	628	678	691

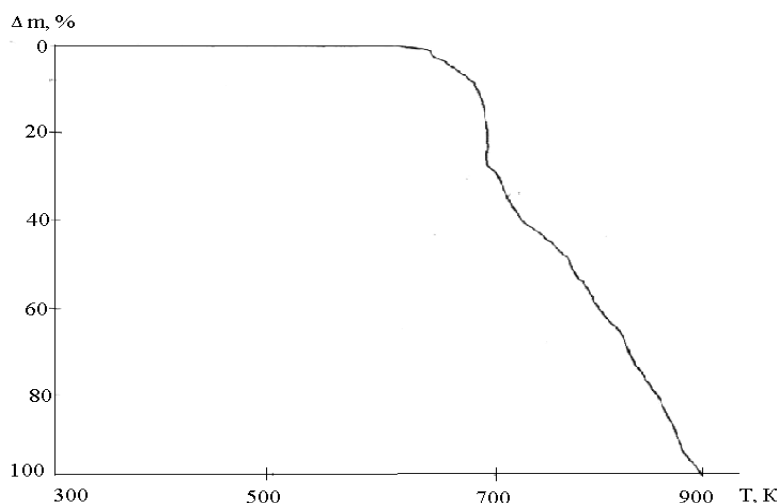


Рис. 1. Термогравиметрический анализ блок-сополиэфирформала на основе ОФД-5 и дихлорангидрида и терефталевой кислоты

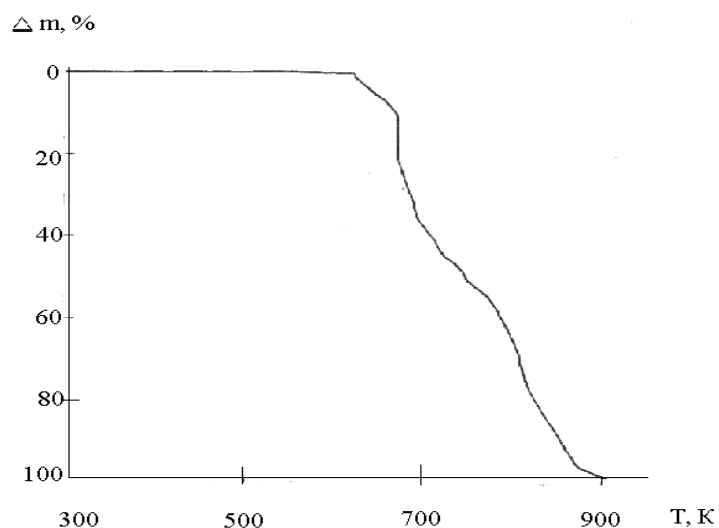


Рис. 2. Термогравиметрический анализ блок-сополиэфирформалья на основе ОФД-5 и дихлорангидрида изофталевой кислоты

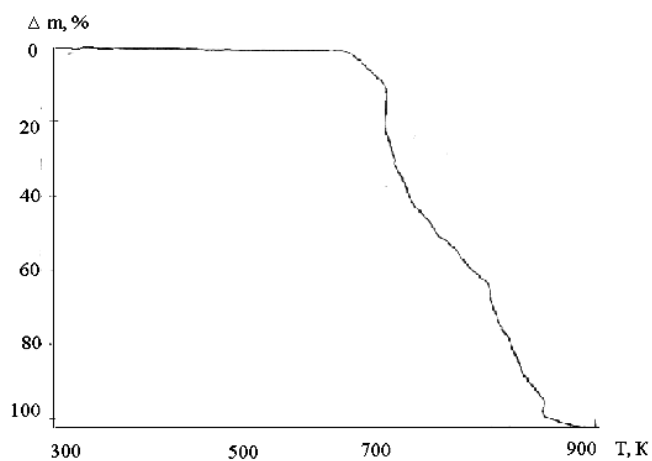


Рис. 3. Термогравиметрический анализ блок-сополиэфирформалья на основе ОФД-5 и смеси изо- и терефталевой кислот

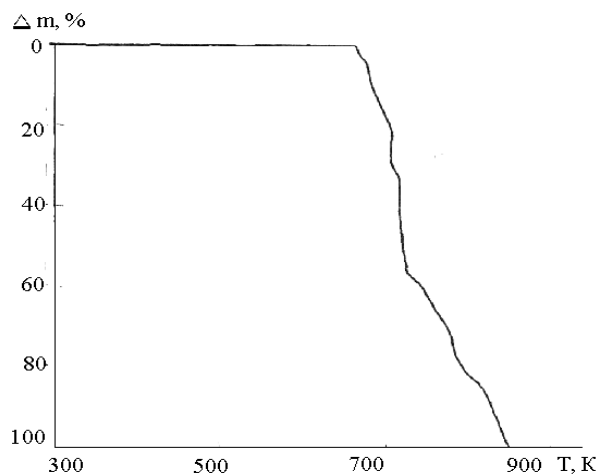


Рис. 4. Термогравиметрический анализ блок-сополиэфирформалья на основе ОФД-10 и дихлорангидрида терефталевой кислоты

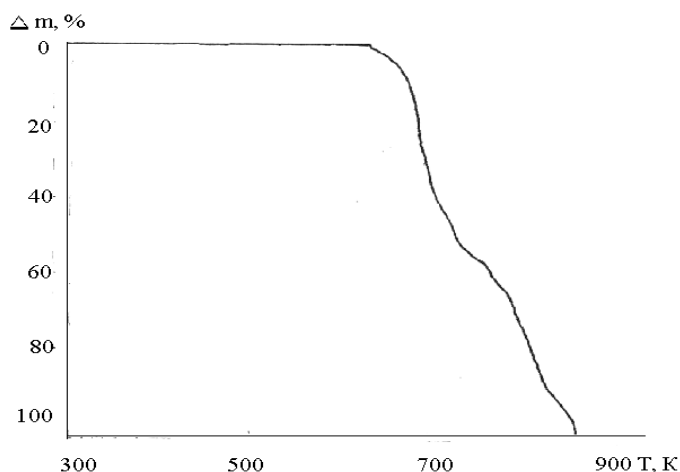


Рис. 5. Термогравиметрический анализ блок-сополиэфирформали на основе ОФД-10 и дихлорангидрида изофталевой кислоты

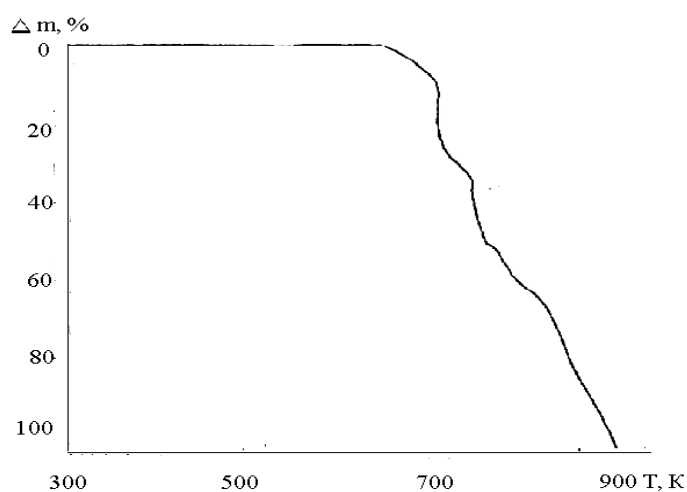


Рис. 6. Термогравиметрический анализ блок-сополиэфирформали на основе ОФД-10 и смеси дихлорангидридов тере- и изофталевых кислот

На термостойкость синтезированных однородных блок-сополимеров оказывает влияние также строение кислотного компонента при одном и том же олигоформале. Замена остатков терефталевой кислоты в макромолекуле блок-сополимера на остатки изофталевой кислоты или смеси кислот уменьшает термостойкость однородных блок-сополимеров (рис. 1–6).

Библиография

1. Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Ароматические полиформали // Пластические массы. – 2008. – № 8. – С. 31–34.
2. Бюллер Г.К. Тепло- и термостойкие полимеры. – М.: Химия, 1984. – 1056 с.
3. Насурова М.А., Асуева Л.А., Хасбулатова З.С., Шустов Г.Б., Микитаев А.К. Термические свойства полиэфирформалей // Новые полимерные композиционные материалы: материалы 7-й Международной научно-практической конференции. – Нальчик: Принт-Центр, 2011. – С. 141–143.
4. Темираев К.Б., Шустов Г.Б., Микитаев А.К., Часыгова А.Г. Ароматические олигоформали: материалы 7-й Международной конференции по химии и физико-химии олигомеров. – Пермь, 2000. – С. 111.
5. Темираев К.Б., Шустов Г.Б., Часыгова А.Г., Скрипко О.И. Однородные ароматические блок-сополиэфирформали // Новые полимерные композиционные материалы: тезисы докладов научно-практической конференции. – М., 2000. – С. 57.

УДК.541.6

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГАЗОФАЗНОГО ПЭВП И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

*Алтуева А.М., Канукоева З.М., Мисакова О.А., Шустов Г.Б., Васнецова О.А., Машуков Н.И.

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

*K-albina@mail.ru

В работе были разработаны и исследованы нанокomпозиты на основе газофазного ПЭВП трубной марки и многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) типа Dipolene UV PE (Франция). Бесспорным достоинством МУНТ является то, что такие модификаторы в микроколичествах способны значительно изменить эксплуатационные характеристики полимеров и создать предпосылки для разработки многоцелевых трубных композиционных материалов, пригодных для эксплуатации при циклических механических, термических воздействиях и экстремальных климатических условиях.

Ключевые слова: полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), нанотрубки, нанокomпозиты, физико-химические исследования.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON GAS-PHASE HDPE AND MULTILAYER CARBON NANOTUBES

Altueva A.M., Kanukoeva Z.M., Misakova O.A., Shustov G.B., Vasnetsova O.A., Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

In this work have been developed and investigated nanocomposites based on pipe grade gas-phase HDPE and multilayer carbon nanotubes (MCNT) of Dipolene UV PE type. The indisputable advantage of the MCNT is that such modifiers in trace amounts can drastically change the performance of the polymer and allows the development of multipurpose pipe composite materials suitable for use under cyclic mechanical, thermal effects, and extreme climatic conditions.

Key words: high density polyethylene (HDPE), nanotubes, nanocomposites, physics-chemical studies.

В настоящее время пластмассы являются основным материалом для производства всего спектра коммуникационных трубопроводов практически во всех отраслях экономики. Ведущее место среди термопластичных трубных материалов различного назначения занимают полиолефины. Такая же тенденция наблюдается в производстве и применении модифицированных ПЭВП [1, 2]. Несмотря на обилие ПЭВП трубных марок отечественного и зарубежного производства на рынке РФ, уровень эксплуатационных свойств предлагаемых трубных термопластов недостаточен для удовлетворения предъявляемых требований. В то же время интенсивно развивается одно из перспективных направлений современной фундаментальной и прикладной науки полимерного материаловедения – нанотехнология [3–7]. Важной областью полимерного материаловедения является разработка научно-прикладных принципов создания полимерных нанокomпозитов, основанных на результатах фундаментальных исследований механизмов физико-химических процессов эволюции взаимодействия матричного полимера и нанообъекта, в результате которых значительно повышаются и расширяются функциональные свойства. Во многих работах убедительно доказана высокая эффективность применения в качестве наполнителей-модификаторов полимерной матрицы соединений различной химической природы с размерами частиц нанометрового диапазона [8–11].

В последнее время многослойные углеродные нанотрубки МУНТ, представляющие собой полые трубки, состоящие из свернутых слоев углерода различной конфигурации, широко применяются для модификации термопластов – в том числе и ПЭВП. Они считаются высокоэффективными моди-

фикаторами как полимеризационных, так и поликонденсационных термопластов, что послужило основой для реализации их производства и применения в промышленных масштабах [12–14].

Бесспорным достоинством МУНТ является то, что такие модификаторы в микроколичествах способны значительно изменить эксплуатационные характеристики полимеров и создать предпосылки для разработки высокоэффективных универсальных трубных композиционных материалов, пригодных для эксплуатации в условиях термомеханических циклических воздействий и экстремальных климатических условиях. Небольшие начальные капиталовложения для разработки и производства новых нанокompозиционных полимерных материалов НКПМ с повышенным уровнем комплекса физико-химических и эксплуатационных характеристик делают такие материалы высококонкурентными на мировом рынке [13].

В связи с вышеизложенным в настоящей работе были разработаны и исследованы нанокompозиты на основе газофазного ПЭВП (ПТР=0,53 г/10 мин) трубной марки и углеродных нанотрубок МУНТ типа Dipolene UV PE (рисунок).



Рисунок. Структура МУНТ. Модель поперечного сечения многослойных нанотрубок типа «сверток»

Нанокompозиты ПЭВП готовились смешением и гомогенизацией на вальцах фирмы «Collin» (Германия) при температуре 160 $\pm$ 5 °С в течение 10 мин. Для проведения комплекса физико-химических исследований были приготовлены и исследованы образцы в соответствии со стандартами ASTM.

Были исследованы механические, термические и реологические свойства НКПМ различного состава (табл. 1).

Таблица 1

Составы исследованных НКПМ ПЭВП

№	Состав композита ПЭВП	Характеристика ингредиентов
1	ПЭ	Исходный ПЭВП-поршок
2	ПЭ+0,2%(В)+2,5%К Станд.рецептура	Термостабилизатор Ирганокс В 225 (В); техническая сажа марки «Карболен» (К)
3	ПЭ+0,25% МУНТ	Углеродная нанотрубка марки Dipolen (МУНТ)
4	ПЭ+0,5% МУНТ	
5	ПЭ+1,0% МУНТ	
6	ПЭ+2,0% МУНТ	

Деформационно-прочностные свойства

Результаты сравнительного исследования деформационно-прочностных свойств исходного ПЭВП, промышленной рецептуры и НКПМ ПЭВП приведены в табл. 2.

Таблица 2

Деформационно-прочностные свойства композитов ПЭВП

№ п/п	Наименование характеристики	Составы ПЭВП (см. табл.1)					
		1	2	3	4	5	6
1	Плотность 23 °С, г/см ³	0,9510	0,9630	0,9610	0,9568	0,9515	0,9568
2	Предел текучести при растяжении σ_t , МПа	25,7	27,4	28,1	27,0	26,9	27,1
3	Разрывное напряжение σ_p , МПа	38,2	38,5	37,9	38,4	32,0	40,8
4	Относительное удлинение при разрыве ϵ_p , %	875	985	898	909	795	998
5	Ударная вязкость по Изоду, Дж/м	292	242	244	405	287	370
	кДж/м ²	28,8	23,8	25,1	40	19,5	42,1

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств исходных и модифицированных ПЭВП, характеризующихся напряжениями текучести σ_t и разрыва σ_p , разрывным удлинением ϵ_p и ударной вязкостью по Изоду, показало значительное упрочнение матрицы в нанокompозитах ПЭВП+МУНТ (табл. 2, составы №№ 4, 6). В частности, составы №№ 4, 6 демонстрируют почти 2-кратное повышение значений ударной вязкости по Изоду по сравнению с нормативной рецептурой (образец № 2). Учитывая, что ударная вязкость является интегральной характеристикой, наиболее полно отражающей изменения в соотношении «структура-свойства», с точки зрения механических свойств, можно предположить хорошую технологическую совместимость в системе ПЭВП+МУНТ. Последнее обстоятельство определяет более высокий потенциал эксплуатационных характеристик и расширенный спектр применения нанокompозитов ПЭВП+МУНТ в трубных изделиях.

Термические свойства

Некоторые термические характеристики исследуемых композитов ПЭВП приведены в табл. 3.

Таблица 3

Термические характеристики композитов ПЭВП

№	Наименование характеристики	1	2	3	4	5	6
1	T _{2%} из ТГА, °С	290	304	292	308	310	314
2	Термостабильность расплава при 210 °С в атмосфере чистого O ₂ , мин.	–	36,9	39,3	52,6	49,3	52,3

Методом ТГА изучена стойкость исходного ПЭВП и композитов на его основе ПЭВП+МУНТ к термоокислительной деструкции в динамическом режиме по значениям температуры 2 %-й потери веса (T_{2%}). По этим показателям нанокompозиты ПЭВП+МУНТ заметно превосходят (табл. 3, образцы № 4–6) действующую рецептуру. Исследована также термостабильность расплава композитов в среде чистого кислорода в изотермическом режиме при 210 °С. Показано, что при испытаниях композитов ПЭВП в атмосфере чистого кислорода введение МУНТ в матрицу ПЭВП приводит к значительному повышению термостабильности расплава нанокompозитов ПЭВП+УНТ по сравнению с исходными полимерами (табл. 3, образцы №№ 4–6). Это обстоятельство указывает на повышенный индукционный период термостабильности расплава в жестких условиях (в атмосфере чистого кислорода). Повышение термостабильности и расширение индукционного периода в условиях термоокислительного старения расплава способствуют стабилизации исходного комплекса физико-химических свойств на стадии переработки из расплава и закладывают перспективный потенциал для существенного расширения сферы применения. Повышение термостабильности расплава нанокompозитов ПЭВП+МУНТ можно объяснить ингибированием термоокислительной деструкции вследствие понижения диффузии кислорода в присутствии частиц УНТ (повышение степени кристалличности, уплотнение аморфной фазы и др. факторы) и дезактивацией радикалов на поверхности частиц МУНТ [15].

Реологические свойства композитов ПЭВП +МУНТ

В работе были исследованы реологические характеристики композитов ПЭВП, оцениваемые значениями показателя текучести расплава ПТР при различных нагрузках.

Таблица 4

Некоторые реологические свойства композитов на основе ПЭВП

№ п/п	Показатель	Составы композитов (см. табл. 1)					
		1	2	3	4	5	6
1	ПТР, 190 °С; 2,16 кгс, г/10 мин	0,11	0,073	0,091	0,089	0,045	0,081
2	ПТР, 190 °С; 5,0 кгс, г/10 мин	0,53	0,41	0,042	0,047	0,21	0,45
3	ПТР, 190 °С; 21,6 кгс, г/10 мин	10,8	10,15	11,3	11,2	6,4	10,8
4	ПТР _{21,6} / ПТР _{5,0} г/10 мин.	98,2	138,6	133	126	142	133
5	ПТР _{21,6} / ПТР _{2,16} г/10 мин.	20,4	24,7	25,1	23,8	30,5	24

Анализ значений ПТР при нагрузках 2,16 и 5,0 кгс показывает тенденцию понижения значений ПТР, что указывает на повышение вязкости расплава и, очевидно, это можно отнести к расширению ММР за счет превышения M_w над M_n [16, 17]. Это предположение подтверждают и тенденции изменения отношений ПТР при различных нагрузках.

В перспективе одной из основных задач современного полимерного материаловедения будет разработка новых многоцелевых композиционных полимерных материалов, свойства которых формируются в результате взаимовлияния (физико-химического взаимодействия) матричного полимера и наномодификатора как компонентов гетерогенной системы. В этом контексте результаты исследований, приведенных в рамках данной работы, демонстрируют возможность создания многофункциональных полимерных материалов на основе ПЭВП трубных марок с повышенными эксплуатационными характеристиками путем модификации крупнотоннажных полимеров многослойными углеродными нанотрубками.

Библиография

1. Саввинова М.Е. Исследование углепластиков трубного назначения на основе полиэтилена марки ПЭ80Б // Технические науки в России и за рубежом: материалы III Международной научной конференции. – М.: Букиеди, 2014. – С. 83–85.
2. Бухин В.Е. Трубы напорные из полибутена для систем водоснабжения и отопления // Трубопроводы и экология. – 2006. – № 3. – С. 8–10.
3. О.К. – 2009. – N 11. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.c-o-k.ru>.
4. Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Слепцова С.А., Ючюгяева Т.С., Гоголева О.В. Полимерные композиты с адаптивными к условиям эксплуатации свойствами // Композиционные материалы в промышленности. Славполиком: сборник трудов XXIV международной конференции. – Ялта, 2004. – С. 194–196.
5. Губин С.П., Кособудский И.Д. Металлические кластеры в полимерных матрицах // Успехи химии. – 1983. – Т. 52, № 8. – С. 1350–1364.
6. Кац Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. – М.: Химия, 1981. – 736 с.
7. Мурашов Р.С. Полимерные трубы для внешних коммуникаций // Строительная инженерия. – 2005. – № 2. – С. 1–8.
8. Уорден К. Новые интеллектуальные материалы и конструкции. Свойства и применение: пер., ред. С.Л. Баженов. – М.: Техносфера, 2006. – 224 с.
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты. – М.: Наука, 2009. – 278 с.

10. Ozden S., Hatsukova M.A., Mashukov N.I., Kozlov G.V. Mechanisms of stabilization of high density polyethylene against oxidation using highly dispersed Fe/FeO mixtures // *Plastics, Rubber and composites*. – 2000. – V. 29, № 5. – P. 212–215.

11. Кособудский И.Д., Кашнина Л.В., Губин С.П. и др. Новый тип металлополимеров – металлические кластеры в полимерных матрицах // *Высокомолекулярные соединения*. – 1985. – Т. 27А, № 4. – С. 689–695.

12. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Унфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. – М.: Химия, 2000. – 672 с.

13. Ciprari D., Jacob K., Tannenbaum R. Characterization of polymer nanocomposite interphase and its impact on mechanical properties // *Macromolecules*. – 2006. – V. 39. – P. 6565–6573.

14. Choi E.-Y., Han T.H., Hong J., Kim J.E., Lee S.H., Kim H.W., Kim S.O. Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers // *J. Mater. Chem.* – 2010. – № 20. – P. 1907–1912.

15. Польшиков С.В., Ковальчук А.А., Недорезова П.М., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Щеголихин А.Н., Шевченко В.Г., Крашенинников В.Г., Мурадян В.Е. Создание новых полимер-углеродных наноконпозиционных материалов // *Полимеры-2010: сборник тезисов докладов 5 Всероссийской Каргинской конференции*. – М., 2010. – С. 135.

16. Алтуева А.М., Машуков Н.И. Механизмы трансформации макродинамических термических эффектов в полимерных наноконпозициях // *Известия КБГУ*. – 2014. – Т. IV, № 6. – С. 25–27.

17. Архипова З.В., Григорьев В.А., Веселовская Е.В. Полиэтилен низкого давления. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.

УДК 543.07

ПОВЫШЕНИЕ ОГНЕСТОЙКОСТИ ПВХ-ПЛАСТИКАТОВ ВВЕДЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ АНТИПИРЕНОВ-ДЫМОПОДАВИТЕЛЕЙ

*Борукаев Т.А., Шаов А.Х., Хасанов В.В., Мидова З.Х., Евазова З.Э., Шакова А.А.

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

*boruk_chemical@mail.ru

Показано, что введение в ПВХ-материалы тригидрата оксида алюминия, гидроксида магния или октомолибдата аммония приводит к повышению огнестойкости и к снижению дымообразования при горении полимера. При этом механизм повышения огнестойкости и снижения дымообразования при горении ПВХ-пластика в присутствии данных соединений заключается в поглощении большого количества тепла за счет их эндотермического разложения и в ингибировании процесса образования сажеподобных частиц.

Ключевые слова: тригидрат оксида алюминия, гидроксид магния, октомолибдат аммония, ПВХ, дымоподавление.

INCREASE OF FIRE RESISTANCE IN PVC-COMPOUNDS WITH INTRODUCTION OF DIVERSE RETARDANTS-SMOKING SUPPRESS

Borukaev T.A., Shaov A.Kh., Khasanov V.V., Midova Z.Kh., Evazova Z.E., Shakova A.A.

Kabardino-Balkarian State University

It is shown that the introduction of PVC-materials of alumina trihydrate, magnesium hydroxide or ammonium octamolybdate leads to increased fire-resistance and lower smoke production. Herewith, the mechanism increased the fire-resistance and decreased smoke emission is to absorption a large amount of heat through their endothermic decomposition and inhibition of the process of formation soot particles. When burning PVC-plastic in the presence of these compounds.

Key words: alumina trihydrate, magnesium hydroxide, octamolybdate ammonium, PVC, fire-resistance, lower smoke production.

Введение. Среди крупнотоннажных полимеров, производимых промышленностью, лидирующие позиции занимает поливинилхлорид (ПВХ). При этом объем производства ПВХ и композитов на его основе в нашей стране увеличивается ежегодно на 5–7 %. Основные области применения ПВХ и композитов на его основе следующие: строительство, медицина, автомобилестроение, кабельная промышленность и т.д. В частности, в кабельной промышленности ПВХ используют в качестве изоляции и оболочки электрических проводов [1].

В отсутствие огнеопасных ингредиентов, таких как горючие пластификаторы, ПВХ с предельным кислородным индексом около 37 не воспламеняется на воздухе при обычных условиях [2], т.к. в большинстве мягких материалов на основе ПВХ, какими являются кабельные пластикаты, используют пластификаторы, пластикаты становятся горючими, причем при горении ПВХ-пластиков в окружающей среду поступает значительное количество дыма, которое оказывает негативное воздействие на все живое [3].

В связи с этим, перед химиками и технологами, занимающимися проблемой повышения огнестойкости и снижения дымообразования при горении полимерных материалов, стоит проблема поиска и разработки эффективных соединений, позволяющих решить поставленные задачи [2, 4]. В этом плане достаточно перспективными и эффективными антипиренами и дымоподавителями могут быть тригидрат оксида алюминия (ТГА), гидроксид магния (ГА) и соединения молибдена [2, 5, 6].

Цель настоящей работы заключалась в разработке перспективных ПВХ-пластиков для кабельной изоляции с повышенной огнестойкостью и низким дымообразованием при горении.

Экспериментальная часть. В качестве антипиренов – дымоподавителей использовали ТГА, ГМ и октамолибдат аммония (ОМА). Последний получали по разработанной методике [7]. Антипирены – дымоподавители вводили в ПВХ-пластикат марки И40-13А рец.8/2 диспергированием их на стадии горячего смешения (смеситель DIOSNAD-49074, Германия) основных компонентов при получении пластика. Затем смесь экструдировали с помощью двухшнекового экструдера с диаметром шнека 20 мм при температуре 140–165 °С. Количество антипиренов-дымоподавителей варьировали от 10 до 70 масс. %. Затем экструдаты гранулировали и использовали для изготовления соответствующих образцов для испытаний.

Для определения количества выделяющейся теплоты и образующегося при горении пластиков удельного объема дыма проводились исследования на конкалориметре (производство Италия) по ISO 5660-1:2002. Образцы компаундов (пластины размером 150×150×2,0 мм) на основе исходного ПВХ-пластиката марки И40-13А рец. 8/2 и антипиренов-дымоподавителей подвергались воздействию теплового потока мощностью 35 кВт/м². Пламя находилось на расстоянии 6,4 мм от образца.

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

Результаты и обсуждение. Использованные в качестве антипиренов-дымоподавителей ТГА и ГМ показали достаточную эффективность. В частности, введение в ПВХ-пластикат различных концентраций ТГА и ГМ приводит к повышению огнестойкости материала (рис.1). Причем влияние антипиренов практически одинаковое.

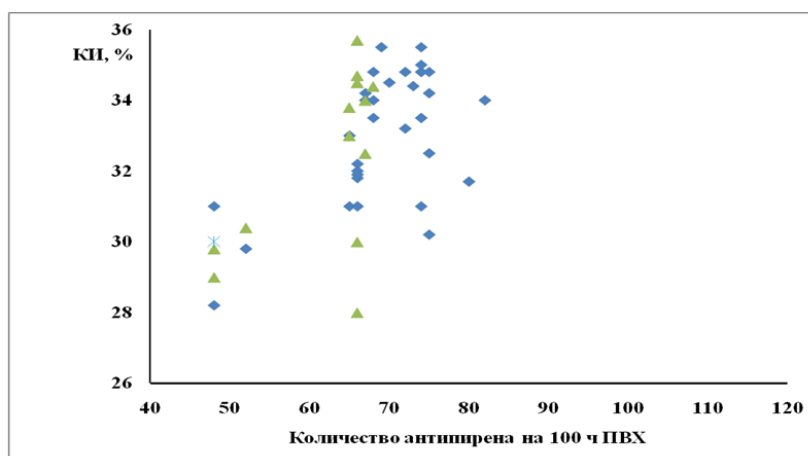


Рис. 1. Влияние общего содержания ТГА (▲) и ГМ (◇) на КИ ПВХ-пластиката

Механизм антипиряющего действия гидроокисей заключается в поглощении подводимого тепла, затрачиваемого на испарение связанной воды, и снижение температуры пламени за счет освобожденной воды, которая также может препятствовать цепной реакции окисления в газовой фазе. Разложения гидроксидов с выделением воды при повышении температуры происходят по реакции: $2\text{Al}(\text{OH})_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mg}(\text{OH})_2 = \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$. При этом количество поглощенного тепла для $\text{Al}(\text{OH})_3$ составляет 1051 Дж/г, для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – 1316 Дж/г. Процесс потери воды для $\text{Al}(\text{OH})_3$ начинается при 200 °С, а для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – при 340 °С [2].

Поскольку полимеры, не содержащие галогенов, имеют величину КИ порядка 20, для достижения значений 35–40, как показывает опыт, необходимо ввести в состав рецептур порядка 70 мас.ч. антипирена – ТГА или ГМ на 100 мас.ч. полимера. При этом, как показали исследования, по антипиряющим характеристикам эффективнее использовать смесь ТГА/ГМ в соотношении 50:50.

Рассмотрим теперь влияние гидроокисей на выделение дыма. Экспериментальные данные показывают, что дымовыделение ПВХ-пластиков, содержащее ТГА и ГМ, заметно ниже, чем у исходного материала (таблица). Очевидно, гидроксиды катализируют реакцию газификации: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$. Результатом является поглощение углем дыма.

Данные по оптической плотности дыма для композиций, содержащих ТГА и ГМ

ПВХ-пластикат	100	100	100	100
$\text{Al}(\text{OH})_3$	–	70		35
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	–	–	70	35
Максимальная оптическая плотность дыма (режим горения)	300	210	145	160

Следует отметить, что по эффективности снижения дымообразования ГМ превосходит ТГА и смесь ТГА/ГМ. Это объясняется тем, что хлорид магния, образующийся при взаимодействии ГМ и HCl (HCl при повышенной температуре выделяется из ПВХ), катализирует процессы сшивки полимерной матрицы. В свою очередь, сшитая структура подавляет образование летучих ароматических углеводородов, способствующих дымообразованию.

Исследование антипиреющих свойств ОМА показало, что данное соединение в большей степени подходит для использования в качестве дымоподавителя при горении ПВХ-пластиката. В частности, кон-калориметрические исследования показали, что введение в ПВХ-пластикат ОМА приводит к значительному изменению всего процесса горения материала. Так, для определения влияния ОМА на устойчивость к горению ПВХ-пластиката был проведен расчет скорости тепловыделения с использованием результатов кон-калориметрического анализа. Результаты исследований приведены на рис. 2 и 3.

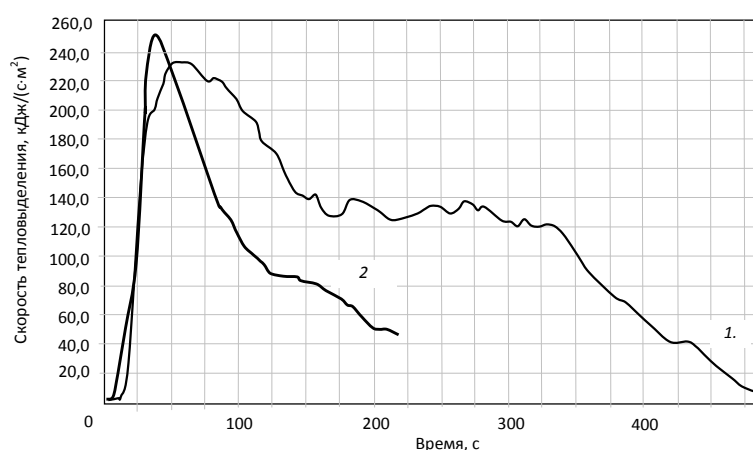


Рис. 2. Зависимость скорости тепловыделения от времени сгорания образцов:
1 – ПВХ-пластикат марки И40-13А; 2 – ПВХ-пластикат + 10 % ОМА

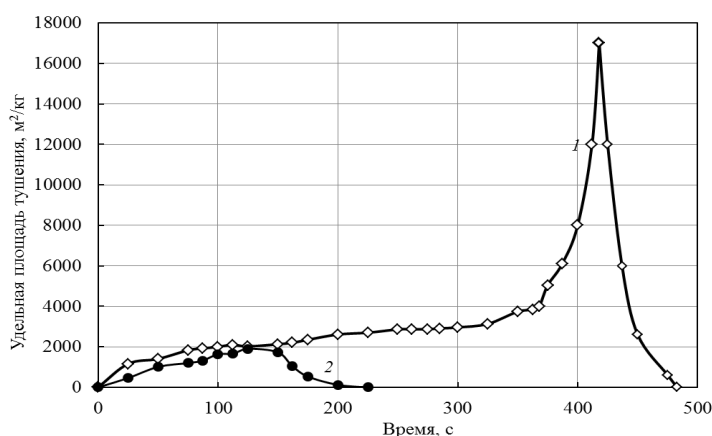


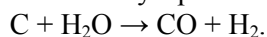
Рис. 3. Зависимость скорости дымовыделения от времени сгорания образцов:
1 – ПВХ-пластикат марки И40-13А; 2 – ПВХ-пластикат + 10 % ОМА

Из рис. 2 видно, что введение ОМА в ПВХ-пластикат приводит к значительному изменению скорости тепловыделения при горении материала. В частности, в начальный момент процесса горения исходного ПВХ-пластиката и образца, содержащего ОМА, скорость тепловыделения для данных образцов практически одинакова. Однако затем скорость тепловыделения для ПВХ-пластиката, содержащего ОМА, значительно снижается. Такое поведение ПВХ-пластиката с ОМА объясняется тем, что в начальной стадии горения материала на его поверхности образуется прочная коксовая корка, которая эффективно препятствует процессу тепловыделения.

Важно отметить, что при горении образцов общее количество выделяющегося тепла для ПВХ-пластиката, содержащего ОМА, значительно ниже, чем для стандартного пластиката. Такое эффективное понижение тепловыделения, очевидно, связано с тем, что ОМА, работая в большей степени в твердой фазе пластиката, катализирует процессы, образующие структурные фрагменты трансполимера, коксование и обугливание. Образующаяся коксовая корка достаточно устойчива к растрескиванию. Этому свидетельствует наличие единственного пика на кривой скорости тепловыделения для пластиката с ОМА (рис. 2). Такая устойчивая корка будет эффективно препятствовать процессу тепловыделения, а также сделает невозможным образование ароматических элементов, характерных для дыма. В результате при равных условиях горения двух пластикатов исходный образец в отличие от пластиката, содержащего ОМА, будет способствовать дальнейшему распространению зоны горения.

Важно отметить значительное снижение дыма при горении ПВХ-пластиката, содержащего ОМА (рис. 3).

Как видно из рис. 3, количество образующегося дыма при горении пластиката, содержащего ОМА, значительно ниже, чем при горении стандартного ПВХ-пластиката. Такое снижение количества выделяющегося дыма при горении ПВХ-пластиката, содержащего ОМА, подтверждает эффективность использования ОМА. В частности, снижение дыма можно объяснить окислительным действием ОМА на сажевые частицы, которые образуются при разложении материала в зоне его горения, т.е. ОАМ эффективно проявляет свои возможности по устранению углеродных частиц дыма по реакции:



При этом окислительные процессы, очевидно, идут через металлкарбонильные промежуточные соединения. Именно для этого и используют молибден в форме ОМА, который реагирует при нужных температурах.

Следует отметить, что незначительное количество дыма, которое образуется при горении ПВХ-пластиката, содержащего ОМА (рис. 3), имеет значительно меньшую температуру на 15–20 °С в сравнении со стандартным материалом.

Таким образом, введение ТГА, ГМ или ОМА в ПВХ-пластикат приводит к изменению всего процесса горения материала. При этом ТГА и ГМ значительно улучшают огнестойкость ПВХ-пластиката. Кроме того, добавки ТГА, ГМ или ОМА, эффективно снижают скорость и количество выделяющегося тепла, а также предотвращают дымообразование при горении ПВХ-пластиката.

Библиография

1. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.chemkor.-plast.ru/stati/item/obzor-rynka.html>.
2. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ / под ред. Р.Ф. Гроссмана: пер. с англ. / под ред. В.В. Гузеева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 614 с.
3. Green J. Plast // Compound. – 1987. – V. 10, № 3. – P. 57.
4. Хаширова С.Ю., Борукаев Т.А., Сапаев Х.Х. и др. Слоисто-силикатные нанокompозиты на основе поливинилхлоридного пластиката // Новые полимерные композиционные материалы: матер. VIII Междун. научн.-практ. конф. – Нальчик, 2012. – С. 218–225.
5. Огнестойкость ПВХ-композиций с пониженным дымо-, газовыделением: обзорная информация. – М.: НИИТЭИ химпром, 1984. – 39 с.
6. Moor F., Ference R. Molybdenum compounds as smoke suppressants // AMAX Materials Research Center. – P. 129-145.
7. Хасанов В.В., Борукаев Т.А. Эффективные дымоподавляющие добавки на основе соединений молибдена // Новые полимерные композиционные материалы: мат. XII Междун. научн.-практ. конф. – Нальчик, 2016. – С. 276–278.

УДК: 519.242 : [678.027.7 : 678.675 / 678.027]

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРОВ

Буря А.И.¹, Ерёмкина Е.А.¹, *Шустов Г.Б.²

¹*Днепропетровский государственный технический университет*

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

* alla_7583@mail.ru

Исследовано влияние технологических параметров прессования металлополимеров на их ударную вязкость. Определены факторы, оказывающие наибольшее влияние на параметр оптимизации. Найдены оптимальный режим переработки ($C = 15$ масс.%, $T = 593$ К, $P = 40$ МПа, $\tau = 10$ мин) и математические модели, адекватно описывающие процесс переработки металлополимеров.

Ключевые слова: металлополимеры, технологические параметры переработки, метод математического планирования эксперимента.

OPTIMIZATION OF PROCESSING PARAMETERS OF THE METAL-CONTAINING POLYMERS

Burya A.I.¹, Yeriomina Ye.A.¹, Shustov G.B.²

¹*Dniprodzerzhinsk State Technical University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

It is investigated the effect of technological parameters of pressing on the toughness of the metal-containing polymers. The factors with the greatest impact on the parameter of optimization have been identified. The optimal processing mode ($C = 15$ wt %, $T = 593$ K, $P = 40$ MPa, $\tau = 10$ min) and mathematical models that adequately describe the process of processing of metal-containing polymers have been found.

Key words: metal-containing polymers, technological parameters of processing, method of mathematical planning of experiment.

Сегодня значительное развитие техники благоприятствовало расширению применения термо- и теплостойких полимеров, отличающихся длительной работоспособностью в широком диапазоне температур, высокими прочностными свойствами, устойчивостью к деформациям и воздействию агрессивных сред.

Ароматический полиамид фенилон [1] – многообещающий термостойкий полимер конструкционного назначения, который может длительно эксплуатироваться до температуры 533 К, не уступающий по прочности лучшим маркам армированных пластиков. Однако переработка фенилона в изделия вызывает определенные сложности, такие как низкая деформируемость и текучесть в области температур размягчения, что сужает температурный интервал переработки фенилона и требует приложения больших давлений, вследствие чего появляются ограничения размеров изделий. Модификация фенилона различными видами наполнителей также сопровождается трудностями, связанными с недостаточной адгезионной прочностью между матрицей – фенилоном и наполнителем. Как следствие, снижаются прочностные показатели и теплостойкость композитов, причем, тем больше, чем выше их содержание. Поэтому разработка металлополимеров на основе термостойкого ароматического полиамида фенилона с повышенной адгезионной прочностью между фенилоном и наполнителем является актуальной задачей при создании композитов с повышенными физико-механическими свойствами.

В связи с вышеизложенным, цель настоящей работы заключалась в подборе оптимальных параметров формования методом компрессионного прессования фенилона С-1, ТУ 6-05-221-101-71, наполненного дисперсными частичками карбонильного никеля, размером 12–21 мкм (ПНК-2К10,

ГОСТ 9722-97) [2]. Ударная вязкость (a_n) – наиболее чувствительный показатель к изменениям условий формирования материала, поэтому она была выбрана в качестве параметра оптимизации.

Исходя из постановки задачи, с целью экономии времени исследования было предпринято ортогональное центральное композиционное планирование эксперимента 2-го порядка типа 3^2 [3]. Измерения проводили на трех уровнях каждого из параметров (табл.1).

Для сужения интервала варьирования и поиска оптимума процессы описывали следующими функциональными зависимостями: $y_1 = f(x_1, x_2)$, $y_2 = f(x_2, x_3)$, $y_3 = f(x_1, x_3)$, $y_4 = f(x_1, x_4)$, где: x_1 – температура формования, К; x_2 – давление, МПа; x_3 – выдержка под давлением, мин; x_4 – содержание наполнителя, масс. %.

Таблица 1

Исходные данные для планирования эксперимента

Параметр	Символ	Шаг варьирования (h)	Уровни варьирования		
			+1	0	–1
Температура переработки	T, К	10	603	593	583
Давление	P, МПа	10	50	40	30
Выдержка под давлением	$t_{п/д}$, мин	5	15	10	5
Содержание наполнителя	C, масс. %	5	20	15	10

Для упрощения расчетов значения дозировок исследуемых факторов преобразовывали в условные единицы и устанавливали так, чтобы при переводе в условный масштаб они соответствовали –1; 0; +1. Результаты расчета исходных дозировок исследуемых компонентов сведены в табл. 2.

Таблица 2

Матрица планирования

№ п/п	x_0	x_1	x_2	x_{12}	x_1^2	x_2^2
1	1	–1	–1	0,33	0,33	1
2	1	1	–1	0,33	0,33	–1
3	1	–1	1	0,33	0,33	–1
4	1	1	1	0,33	0,33	1
5	1	0	0	–0,67	–0,67	0
6	1	1	0	0,33	–0,67	0
7	1	–1	0	0,33	–0,67	0
8	1	0	1	–0,67	0,33	0
9	1	0	–1	–0,67	0,33	0

Учитывая, что технологический процесс формования включает четыре основных фактора, которые влияют на конечные свойства материалов, было принято решение проверить влияние данных факторов на ударную вязкость по отдельности.

Обоснованный выбор параметров, влияющих на процесс, а также интервалов их варьирования – залог успешно проведенной работы. При этом необходимо учитывать, что при малом шаге варьирования переменных величины некоторых коэффициентов уравнения могут оказаться незначимыми, т.е. соизмеримыми с ошибками измерений. Поэтому вначале серии экспериментов рассматривали влияние температуры формования (x_1) и давления (x_2) при шаге варьирования в 10 единиц и фиксированных значениях выдержки под давлением ($x_3 = 5$ мин) и содержание наполнителя ($x_4 = 5$ масс. %).

Согласно принятому плану эксперимента, всего было проведено $N = N_n + 2n + 1 = 9$ опытов, где N_n – число опытов в ядре плана, n – число факторов. Каждый опыт повторяли трижды ($k = 3$) в рандомизированном порядке для исключения системных ошибок. Экспериментальные данные опытов сведены в табл. 3 в виде параметра оптимизации (y_1, y_2, y_3).

Параметр оптимизации для уравнения y_l

№ п/п	Ударная вязкость, кДж/м ²			Среднее	Расчетное
	y_1	y_2	y_3	$\overline{y_j}$	y_j^p
1	16,4	15,9	16,8	16,4	16,5
2	16,0	15,7	16,5	16,1	16,5
3	16,6	16,9	17,4	17,0	17,2
4	16,6	17,8	17,4	17,3	17,2
5	19,7	19,5	19,0	19,4	19,8
6	18,9	19,4	18,6	19,0	19,1
7	17,8	17,9	18,0	17,9	18,2
8	17,7	18,4	18,0	18,0	18,2
9	20,7	18,9	19,9	19,8	20,8

Математическое описание рассматриваемого процесса предлагалось искать в виде уравнения регрессии, которое определяет зависимость изучаемого процесса от T и P и представлено в виде полинома второго порядка:

$$y_i = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=j}^n b_{i,j} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii}^2 x_i^2. \quad (1)$$

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывали среднее значение функции отклика $\overline{y_j}$:

$$\overline{y_j} = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k y_{ji}, \quad j = 1, 2, \dots, N, \quad (2)$$

дисперсию воспроизводимости:

$$S_b^2 = \frac{1}{N(k-1)} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^k (y_{ji} - \overline{y_j})^2, \quad (3)$$

и дисперсии параллельных опытов S_j^2 :

$$\begin{aligned} S_{bi}^2 &= \frac{1}{6} S_b^2; & S_{bij}^2 &= \frac{1}{4} S_b^2; & S_{bii}^2 &= \frac{1}{2} S_b^2; \\ S_{b'0}^2 &= \frac{1}{9} S_b^2; & S_{b0}^2 &= S_{b'0}^2 + \frac{4}{9} S_{bii}^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Проверку однородности полученных дисперсий параллельных опытов проводили по критерию Кохрена:

$$G_p = \frac{\max_j S_j^2}{\sum_{i=1}^k S_j^2}. \quad (5)$$

Расчетные значения сравнивали с табличными ($G_{табл.}$) для степени свободы $f_1 = k - 1 = 2$ и $N = 9$ при доверительной вероятности $P = 0,95$ [4].

Для полученных дисперсий параллельных опытов $G_p = 0,4$, что меньше $G_{табл.} = 0,478$. Следовательно, дисперсии параллельных опытов однородны.

Ошибка эксперимента рассчитывалась по формуле:

$$S_{bi} = \sqrt{S_b^2}.$$

На основании факторного эксперимента были вычислены коэффициенты регрессии в соответствии с формулами:

$$b_i = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^N x_i \overline{y_i}, \quad b_{ij} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^N x_{ij} \overline{y_i}, \quad b_{ii} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (x_i')^2 \overline{y_i}, \quad b_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_0 \overline{y_i} - \frac{2}{3} (b_{11} + b_{22}). \quad (6)$$

После расчета всех коэффициентов уравнение принимает вид:

$$y_I = 18,2 - 0,4 x_I - 0,02 x_2 + 0,2 x_I x_2 - 1,4 x_I x_I - 2,6 x_2 x_2. \quad (7)$$

Проверку статистической значимости коэффициентов уравнения регрессии $b_0, b_1, b_2, b_{1,2}, b_{11}, b_{22}$ оценивали на основе вычисления доверительных интервалов с учетом дисперсии, характеризующей ошибки определения коэффициентов уравнения. Сам же доверительный интервал рассчитывали по критерию Стьюдента, выбранному согласно принятым степеням свободы (f_1, f_2) и уровню значимости (0,95). Для ортогонального центрального композиционного планирования эксперимента ошибки коэффициентов определяются: $t = \frac{|b_i|}{S_{bi}}$ и доверительный интервал: $\Delta b_i = t_{kp} \cdot S_{bi}$.

Критическое значение t_{kp} [4] выбирали для числа степеней свободы $N(n-1) = 18$ и принятого уровня значимости 0,95. Принято считать, что коэффициент регрессии значим, если выполняется условие: $t_{kp} < t$.

Коэффициенты уравнения (7), кроме b_2 и b_{12} , являются статистически значимыми, следовательно, уравнение, описывающее исследуемый процесс, примет вид:

$$y_I = 18,2 - 0,4 x_I - 1,4 x_I x_I - 2,6 x_2 x_2. \quad (8)$$

Полученное уравнение проверяли на адекватность. Для этого оценивали отклонения значений параметра оптимизации y_j^p , рассчитанных по уравнению (8), от экспериментальных $\overline{y_j}$ для каждого из опытов осуществляемого эксперимента, что позволило определить дисперсию адекватности для равного числа параллельных опытов:

$$S_{ad}^2 = \frac{1}{N-B} \sum_{j=1}^k (\overline{y_j} - y_j^p)^2, \quad (9)$$

где B – число значимых коэффициентов уравнения. С ней также связано число степеней свободы $f_{ad} = 4$.

Расчетные значения параметра оптимизации представлены в табл. 3.

Для определения адекватности математического описания (8) после расчета коэффициентов регрессии проверяли степень соответствия полученной модели теоретической форме связи между исследуемыми входными и выходными параметрами. Для этой цели использовали критерий Фишера (F_p), который представляет собой отношение дисперсии адекватности S_{ad}^2 к дисперсии воспроизводимости опыта S_b^2 (табл. 4) и вычисляется по формуле:

$$F_p = \frac{S_{ad}^2}{S_b^2}. \quad (10)$$

Таблица 4

Расчетные значения для оценки адекватности уравнений по критерию Фишера для уравнения y_I

S_b^2	S_{bi}	Коэффициенты регрессии						S_{ad}^2
		b_0	b_1	b_2	$b_{1,2}$	b_{11}	b_{22}	
0,2	0,1	18,2	-0,4	-0,02	0,2	-1,4	-2,6	0,3

Т.к. при уровне значимости 0,95 и степенях свободы $f_{ad} = 3$ и $f_2 = 16$ для рассматриваемого уравнения $F_p = 1,24$, что меньше табличного $F_{табл.} = 3,16$ [4], оно является адекватным.

Полученная математическая модель для наглядности представлена в виде поверхности отклика. В нашем случае она иллюстрируется поверхностью в трехмерном пространстве и контуром (рис. 1).

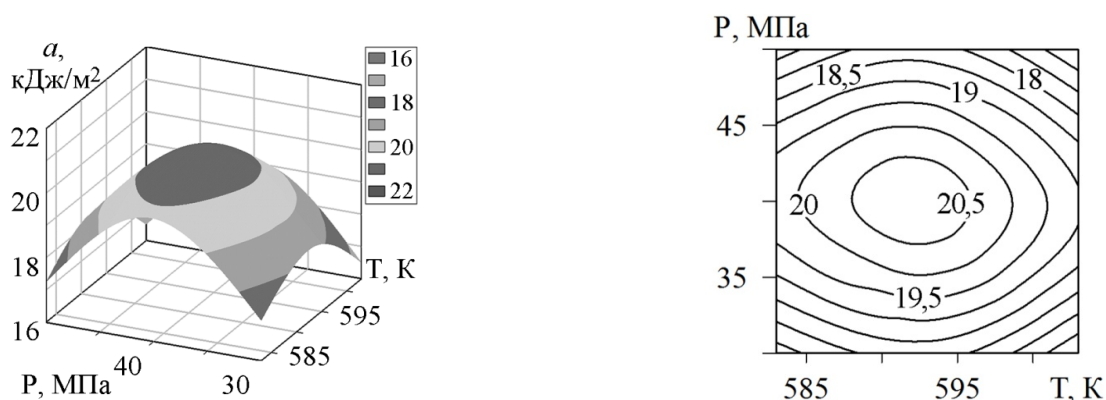


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости металлополимера от температуры (T) и давления (P) переработки

Как видно из рис. 1, максимум параметра оптимизации находится в интервале 588 – 596 К; 37 – 43 МПа.

Для уменьшения интервала было предпринято второе ортогональное центральное композиционное планирование эксперимента для оценки влияния факторов x_2 и x_3 при фиксированных x_1 (588 К) и x_4 (5 масс.%) на параметр оптимизации. В ходе планирования по формулам (2–6, 9, 10) было найдено следующее регрессионное уравнение:

$$y_2 = 17,9 - 0,2 x_1 - 0,4 x_2 - 2,7 x_1 x_1 - 1,1 x_2 x_2, \quad (11),$$

которое адекватно описывает влияние P и τ на ударную вязкость ($G_p = 0,4$; $F_p = 0,96$). Параметр оптимизации и расчетные значения для вывода уравнения сведены в табл. 5 и табл. 6 соответственно.

Таблица 5

Параметр оптимизации для уравнения y_2

№ п/п	Ударная вязкость, кДж/м ²			Среднее $\overline{y_j}$	Расчетное y_j^p
	y_1	y_2	y_3		
1	15,6	15,6	16,8	16,0	16,1
2	15,9	16,8	17,6	16,8	16,8
3	16,8	16,4	15,8	16,3	16,5
4	17,6	17,0	16,6	17,1	17,2
5	17,1	17,6	18,1	17,6	17,9
6	17,1	16,4	17,6	17,0	17,5
7	18,1	18,6	18,8	18,5	18,9
8	19,5	19,1	19,4	19,3	19,7
9	20,0	19,6	19,9	19,8	20,4

Таблица 6

Расчетные значения для уравнения y_2

S_b^2	S_{bi}	Коэффициенты регрессии						S_{ad}^2
		b_0	b_1	b_2	$b_{1,2}$	b_{11}	b_{22}	
0,3	0,1	17,9	-0,2	-0,4	-0,01	-2,7	-1,1	0,3

Полученная математическая модель, представленная графически на рис. 2, позволила вычислить оптимальное давление: 40 МПа, а также сузить интервал варьирования параметра x_3 : 7,5–11,5 мин.

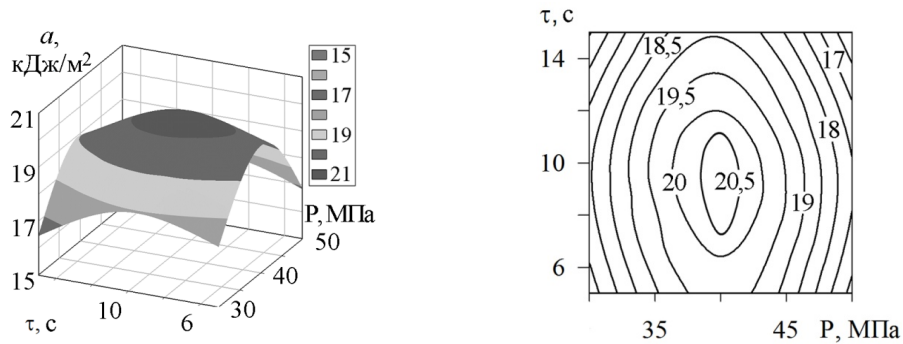


Рис. 2. зависимость ударной вязкости от давления (P) и времени выдержки под давлением (τ) при переработке

Для третьего ортогонального плана варьируемыми параметрами были выбраны T и τ при фиксированных x_2 (40 МПа) и x_4 (5 масс.%). Математическая модель, полученная по формулам (2–6, 9, 10), имеет следующий вид:

$$y_3 = 17,8 - 0,2 x_1 - 0,3 x_2 - 2,6 x_1 x_1 - 1,1 x_2 x_2. \quad (12)$$

Данное регрессионное уравнение адекватно описывает влияние T и τ на ударную вязкость ($G_p = 0,4$; $F_p = 0,94$). Параметр оптимизации и расчетные значения для вывода уравнения сведены в табл. 7 и 8 соответственно.

Таблица 7

Параметр оптимизации для уравнения y_3

№ п/п	Ударная вязкость, кДж/м ²			Среднее $\bar{y}_j$	Расчетное y_j^p
	y_1	y_2	y_3		
1	15,6	15,6	16,8	16,0	16,1
2	15,9	16,8	17,6	16,8	16,8
3	16,8	16,4	15,8	16,3	16,4
4	17,2	17,0	16,6	16,9	17,1
5	17,1	17,6	18,1	17,6	17,9
6	17,6	16,4	17,0	17,0	17,5
7	18,0	18,6	18,8	18,5	18,9
8	19,5	19,0	18,9	19,1	19,6
9	20,1	19,3	19,9	19,8	20,3

Таблица 8

Расчетные значения для уравнения y_3

S_b^2	S_{bi}	Коэффициенты регрессии						S_{ad}^2
		b_0	b_1	b_2	$b_{1,2}$	b_{11}	b_{22}	
0,3	0,1	17,8	−0,2	−0,3	−0,04	−2,6	−1,1	0,3

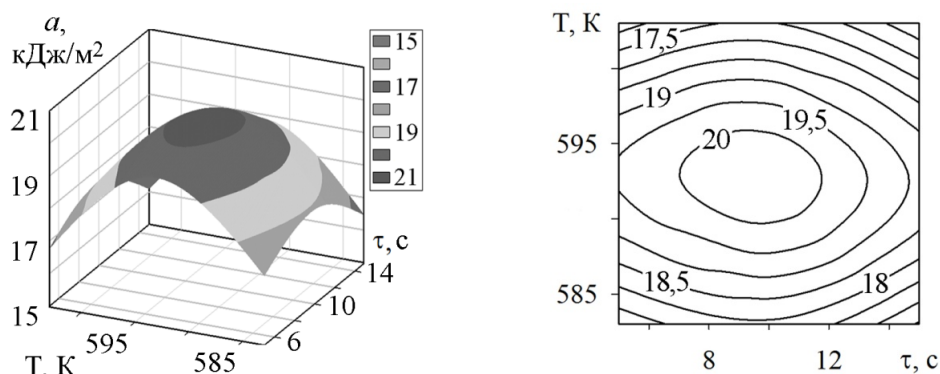


Рис. 3. Зависимость a от температуры (T) и времени выдержки под давлением (τ) при переработке

Из рис. 3 видно, что температура оказывает большее влияние на параметр оптимизации, чем выдержка под давлением. Оптимальная температура колеблется в интервале 590–596 К, а выдержка – 7–12 мин.

Учитывая, что выдержка под давлением оказывает наименьшее влияние из проверенных параметров, за оптимальное время было принято среднее арифметическое из найденных по уравнениям (11) и (12) интервалов. А именно – $\tau = 10$ мин. Таким образом, для четвертого ортогонального плана были зафиксированы 2 найденных параметра (τ и P), а варьировались T и C .

Было получено следующее уравнение:

$$y_4 = 18,8 + 0,5 x_1 + 1,8 x_2 - 5,0 x_1 x_1 - 7,5 x_2 x_2, \quad (13),$$

которое адекватно описывает влияние T и C на ударную вязкость ($G_p = 0,4$; $F_p = 3,27$). Параметр оптимизации и расчетные значения для вывода уравнения сведены в табл. 9 и 10 соответственно.

Таблица 9

Параметр оптимизации для уравнения y_4

№ п/п	Ударная вязкость, кДж/м ²			Среднее $\overline{y_j}$	Расчетное y_j^p
	y_1	y_2	y_3		
1	16,8	16,9	16,0	16,6	17,0
2	12,6	13,0	12,9	12,8	13,4
3	14,7	16,8	15,4	15,6	16,1
4	11,3	12,2	11,9	11,8	12,5
5	19,1	21,5	20,0	20,2	21,7
6	22,4	19,4	21,0	20,9	22,6
7	19,4	20,2	19,7	19,8	21,5
8	17,2	15,5	16,8	16,5	17,9
9	28,1	27,2	25,6	27,0	27,2

Таблица 10

Расчетные значения для уравнения y_4

S_b^2	S_{bi}	Коэффициенты регрессии						S_{ad}^2
		b_0	b_1	b_2	$b_{1,2}$	b_{11}	b_{22}	
0,9	0,2	18,8	0,5	1,8	–0,03	–5,0	–7,5	2,9

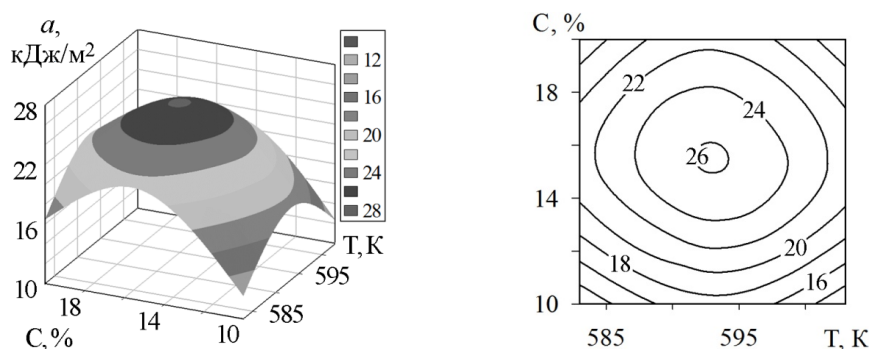


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости металлополимера от температуры (T) переработки и содержания наполнителя (C)

Таким образом, применение теории планирования эксперимента свело к минимуму число опытов, необходимое для поиска оптимального режима формования металлополимеров за счет получения адекватных моделей, описывающих данный процесс.

Выводы. В ходе использования математического планирования эксперимента при отработке технологии изготовления образцов из металлополимеров на основе фенилона было установлено, что технологические параметры прессования значительно влияют на ударную вязкость. По значительности влияния их можно расположить в следующий ряд: содержание наполнителя, температура формования, давление, выдержка под давлением. Композиция характеризуется наибольшей ударной вязкостью при следующих параметрах: $C = 15$ масс.%, $T = 593$ К, $P = 40$ МПа, $\tau = 10$ мин.

Библиография

1. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М., Беляков В.К. Термостойкие ароматические полиамиды. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
2. Пат. № 92212 Украина, МПК C08L 77/00. Полимерная композиция / Бурия А.И., Ерёмкина Е.А., Лысенко А.Б. [и др.]; заявитель и патентообладатель Бурия А.И. – № u 2014 00658; заяв. 23.01.2014; опубл. 11.08.2014, Бюл. № 15.
3. Налимов В.В., Чернова Н.Л. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – М.: Физматгиз, 1965. – 340 с.
4. Большев Л.Н., Смирнов Н.В. Таблицы математической статистики. – М.: Наука, 1965. – 474 с.

УДК 678.674(043)

СОПОЛИЭФИРКЕТОНЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОХИНОНА И РАЗЛИЧНЫХ БИСФЕНОЛОВ

Инаркиева З.И.¹, *Бажева Р.Ч.², Бокова Л.М.¹, Дидигова Л.А.¹, Бесланеева З.Л.², Хараев А.М.²

¹*Ингушский государственный университет*

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

*r.bazheva@mail.ru

Синтезированы и изучены состав и строение сополиэфиркетонов на основе гидрохинона и бисфенолов 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена (С-2) и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена (ТБС-2).

Ключевые слова: сополиэфиркетон, гидрохинон, бензен-1,4-диол, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилен.

POLYETHER KETONES BASED ON BASIS BENZENE-1,4-DIOL AND VARIOUS BISPHENOLS

Inarkieva Z.I.¹, Bazheva R.Ch.², Bokova L.M.¹, Didigova L.A.¹, Beslaneeva Z.L.², Kharaev A.M.²

¹*Ingush State University*

²*Kabardino-Balkarian State University*

Polyether ketones based on benzene-1,4-diol and bisphenols 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene (C-2) and 1,1-dichloro-2,2-di-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene (TBS-2) are synthesized and studied the basic properties.

Key words: polyether ketones, benzene-1,4-diol 1,1-dichloro-2,2-di(4-hydroxyphenyl)ethylene, 1,1-dichloro-2,2-di(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethylene.

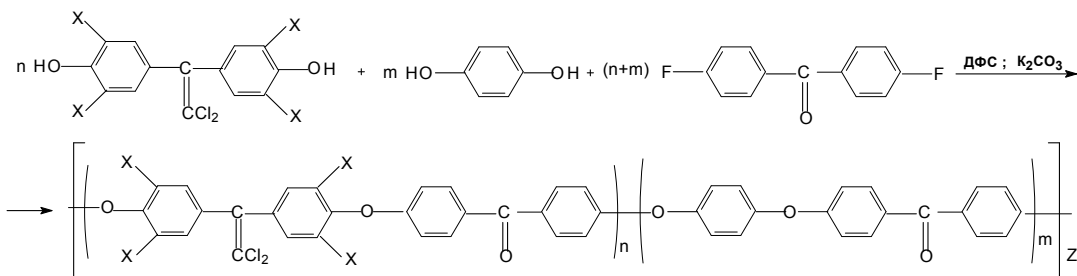
Перспективность использования различных мономеров, таких как 2,2-ди(4-оксифенил-1,1,1)-трихлорэтан, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилен и его бромированный производный 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)-этилен, дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди-4(4'(1'1'-дихлор-2'-(4"-оксифенил)этиленил)феноксифенил)-этилен, 1,1-дихлор-2,2-ди-4(4'(1'1'-дихлор-2'-(4"-окси-3",5"-дибромфенил)-этиленил)2',6'-дибромфеноксифенил) этилен и ряд других соединений, содержащих дихлорэтиленовые группы, для получения различных классов полимеров доказаны многочисленными исследованиями [1-14]. Использование данных мономеров при синтезе поликонденсационных полимеров позволяет получать материалы, обладающие повышенными огне-, тепло- и термостойкостью, а также уникальными физико-механическими характеристиками.

Введением в основную цепь полиэфиркетона различных группировок можно получить большой ассортимент полимерных материалов с широким спектром физико-химических и эксплуатационных характеристик. Кроме того, известно, что химическое модифицирование молекулы полимера с помощью атомов галогена дает аддитивный эффект в отношении кислородного индекса и величины плотности дыма, повышая кислородный индекс и снижая показатель плотности дыма. Также известно, что полимеры на основе мономеров, содержащих дихлорэтиленовые группы, хорошо растворимы во многих органических растворителях.

С целью получения полиэфиркетонов с уникальными характеристиками в сочетании с хорошей растворимостью были синтезированы сополиэфиркетоны на основе гидрохинона, бисфенолов С-2 или ТБ-С-2.

При оптимизации процессов синтеза сополиэфиркетонов учитывались нуклеофильность бисфенолов, температура реакции, природа растворителя и т.д. Особое внимание уделялось постадийности процесса.

Схема получения данных сополиэфиркетонов, где $X=H$, в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и $X=Br$ – в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена, может быть представлена следующей схемой:



Синтез проводили методом высокотемпературной поликонденсации в два этапа. На первой стадии при температуре 320 °С в течение 3 часов проводили конденсацию между гидрохиноном и 4,4'-дифтордифенилкетон, на второй стадии осуществляли сополиконденсацию между образовавшимся олигомером с С-2 или ТБС-2 при температуре 180–200 °С в течение 3 часов. Такая необходимость связана с возможной сшивкой по $C=C$ связям в дихлорэтиленных группах при высоких температурах. В качестве растворителя использован дифенилсульфон. Такой способ синтеза позволил получить полимеры с высокой молекулярной массой и выходом.

Изменяя соотношения n и m от 0 до 1 (моль:моль) получены сополиэфиркетоны с различным содержанием исходных мономерных фрагментов. Сомономерные единицы статистически распределены вдоль основной цепи. Изменяя соотношения исходных мономеров, получены сополимеры с различным содержанием гидрохиноновых фрагментов С-2 или ТБС-2.

Изучение влияния различных факторов, в частности концентрации реакционной среды для большинства исследованных нами реакций, показало, что наилучшие результаты по таким параметрам, как степень завершенности реакции и η_{sp} (M_w), были достигнуты при $C \approx 0,5\text{--}0,6$ моль на 1 л растворителя по исходным реагентам.

Полученный продукт представляет собой смесь полимера, растворителя, и побочных продуктов реакции, в большей степени растворителя дифенилсульфона, который применяется в относительно больших количествах, в расчете на весь реакционный состав, чтобы удерживать образующийся полимер.

Чтобы отделить со-ПЭК от побочных продуктов и растворителя, применяли двухстадийный способ промывки. После измельчения застывшей реакционной смеси, на первой стадии промывки (экстракции), например, ацетоном, дифенилсульфон удаляли из реакционной смеси, а на второй стадии многократной промывкой дистиллированной водой вместе с водой вымывали солеподобные побочные продукты. Как показали исследования, на первой стадии промывки в качестве органического растворителя также можно использовать метилэтилкетон, метилизобутилкетон, метанол, этанол, изопропанол, н-бутанол или изо-бутанол, 2-метоксиэтанол, 1,2-диметоксиэтан, тетрагидрофуран, этилацетат, бензол, толуол, ксилол, а также их смеси.

Для сравнения свойств, а также выявления способа синтеза на основные свойства синтезированных также полиариленэфиркетоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)-этилена.

Реакцию получения полиэфиркетонов на основе С-2 и ТБС-2 проводили в среде ДМАА при одновременной загрузке всех исходных компонентов. Для превращения бисфенола в дифенолят использовался K_2CO_3 . Избыток карбоната по отношению к бисфенолу составлял 30 % моль. Концентрация раствора по бисфенолу – 0,6 моль/л, при температуре 150 °С продолжительность реакции – 3–4 часа.

Строение полученных сополимеров подтверждено методами элементного анализа, ИК-спектроскопии, методом турбидиметрического титрования.

Содержание основных групп в синтезированных сополиэфиркетонах и их соотношения приведены в табл. 1.

Содержание основных групп в полиэфиркетонах

ПЭК и со-ПЭК на основе	Содержание, %				ММ элементар. звена
	-O-	C=O	C=CCl ₂	Br	
ПЭК-Г	11,1	9,7	—	—	288,3
Со-ПЭК-С-2	8,7	7,6	12,9	—	735,6
Со-ПЭК-ТБС-2	6,1	5,3	9,0	30,3	1051,2
ПЭК-С-2	7,2	6,3	21,2	—	447,3
ПЭК-ТБС-2	4,2	3,7	12,4	41,8	762,9

На спектрах сополиэфиров обнаружены характерные полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям: простым эфирным связям Ag-O-Ag в области 1270–1230 см⁻¹; C=O-группе 1705–1660 см⁻¹; дихлорэтиленовой группе >C=CCl₂ в области 980 см⁻¹, группе Ag-Br в области 600–500 см⁻¹; связям C_{аром}-H в области ≈ 3030 см⁻¹; бензольного кольца в области 1600–1575, 1590–1575, 1525–1475, 1465–1440 см⁻¹; деформационным колебаниям связи C_{аром}-H в области 900–690 см⁻¹; отсутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям гидроксильной группы в области 3600–3300 см⁻¹. Интенсивности полос поглощения изменяются в зависимости от содержания (%) соответствующих групп в сополимерах.

Дифференциальные кривые турбидиметрического титрования свидетельствуют о том, что полученные со-ПЭК характеризуются низкой полидисперсностью и различаются растворимостью в хлорированных органических растворителях. Нахождение порога коагуляции для сополиэфиркетонов на основе ТБС-2 по сравнению с сополиэфиркетонами на основе мономера С-2 в области меньших объемов осадителя свидетельствует об их лучшей растворимости в данных растворителях. В качестве растворителя использован хлороформ, осадителя – пропанол-2.

Рентгенофазовый анализ сополиэфиркетонов на основе С-2 и ТБС-2 показал, что они являются аморфными.

Исследования проводились на порошковых образцах или пленках с помощью дифрактометра ДРОН-6 в режиме шагового сканирования с длиной волны 1,54051 Å. Исследования показали, что пленки и порошки синтезированных сополиэфиркетонов без дополнительной обработки обладают аморфной структурой. Рентгенограммы некоторых образцов представлены на рис. 2.

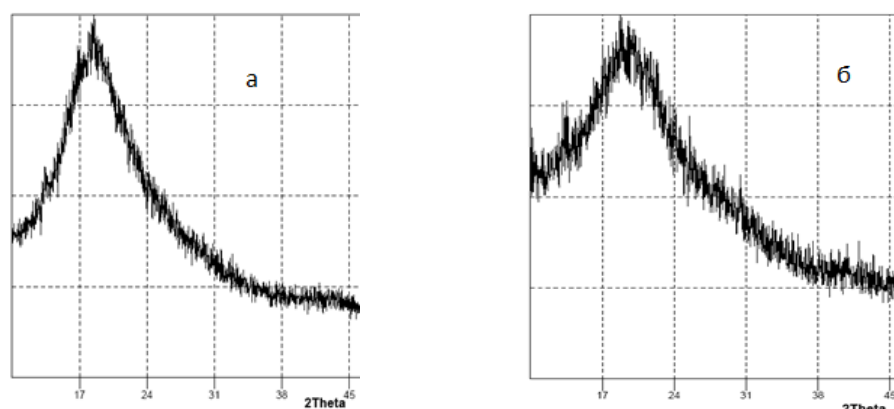


Рис. 2. Дифрактограммы со-ПЭК-С-2 (а) и ПЭК-ТБС-2 (б)

Поскольку одной из научных задач настоящей работы было получение сополиэфиркетонов, растворимых в широко используемых органических растворителях, то необходимо было оценить их растворимость.

В табл. 2 представлена растворимость полиэфиркетонов в различных органических растворителях. Как видно из таблицы, сополимер, содержащий 50 % масс. бисфенола С-2 или ТБС-2, хорошо растворяются во многих органических растворителях.

Некоторые свойства сополиэфиркетонов на основе гидрохинона, С-2 и ТБС-2 приведены в табл. 12.

Таблица 2

Растворимость полиэфиркетонов в некоторых органических растворителях

Растворимость при 20 °С	Со-ПЭК-С-2	Со-ПЭК-ТБС-2	ПЭК на основе	
			С-2	ТБС-2
Ацетон	Н	Н	Н	Н
Хлороформ	Р*	Р	Р	Р
Диоксан	Н	Н	Н	Н
Этиловый спирт	Н	Н	Н	Н
Изопропанол	Н	Н	Н	Н
Метиленхлорид	Р	Р	Р	Р
Диметилсульфоксид	НБ	Р*	Р	Р
Тетрагидрофуран	Р	Р	Р	Н
ТХЭ	Р	Р	Р	Р
ТХЭ:фенол (3:1)	Р	Р	Р	Р
СCl ₄	Н	Н	НБ	НБ
Диметилформамид	Р*	Р	Р*	Р
Диметилацетамид	Р*	Р	Р*	Р
Дихлоруксусная кислота	Р*	Р	Р	Р

Выбор областей применения полимера в значительной степени определяется его деформационно-прочностными свойствами. Исследование деформационно-прочностных характеристик, синтезированных ароматических полиариленэфиркетонов показало, что они проявляют пластическую деформацию, и значение разрывной прочности находится на уровне 100–115 МПа.

Термогравиметрический анализ показал, что синтезированные сополиариленэфиркетоны проявляют высокую термостойкость. Для образцов начало деструктивного процесса проявляется при температурах выше 400 °С. 50 %-ная потеря массы данных образцов соответствует 550 °С и выше.

Многочисленные исследования показали, что полиэфирсы и особенно полиариленэфиркетоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(4-карбоксифенил)этилена проявляют высокую огнестойкость [1-6]. Поскольку данные полимеры содержат галогены, при их разложении образуются негорючие газы (галогенводород, галоген, водород). В полной мере данные полимеры можно отнести к высоко-термостойким жесткоцепным. Поэтому можно утверждать, что при создании таких систем реализуются одновременно оба пути повышения огнестойкости полимерных материалов.

Как и следовало ожидать, введение атомов брома в макромолекулу полиэфиркетона значительно повышает огнестойкость последнего. Значение кислородного индекса ПЭК, содержащих остатки 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена, зависит от содержания последних и составляет 50–60 %. Кроме этого, в случае использования 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена разрыв связи С–Br происходит легче, чем С–Cl, что обусловлено более низкой энергией диссоциации связи С–Br (54 ккал/моль) по сравнению с энергией диссоциации связи С–Cl (67 ккал/моль).

Благодаря легкости выделения атомов брома концентрация радикалов брома в начальной стадии (газовая фаза) значительно выше концентрации радикалов хлора. Данный факт способствует интенсивному ингибированию радикальных процессов в пламени. С другой стороны, радикалы хлора более эффективно участвуют в реакциях, протекающих в конденсированной фазе.

Горение галогенсодержащих полимеров, как в нашем случае, также сопровождается выделением галогенводорода, галогена и водорода, который окисляется до радикала OH·. Взаимодействие галогенсодержащих соединений с OH· приводит к образованию менее активных свободных радикалов, и процесс горения замедляется.

Все синтезированные полиариленэфиркетоны при контакте с пламенем (или при горении) обугливаются по поверхности, образовавшийся слой препятствует доступу кислорода вглубь полимера.

Таким образом, сополиэфиркетоны, содержащие остатки бисфенолов С-2 и ТБС-2, обладают высокими значениями механических характеристик, повышенными значениями кислородного индекса, устойчивы в разбавленных растворах кислот и щелочей.

Библиография

1. Kharayev A.M., Bazheva R.C., Chayka A.A. Aromatic block-copolyethers as prospective heat resistant constructive materials // *Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers: Synthesis, Properties and Applications*. – 2006. – С. 115–120.
2. Kharayev A.M., Mikitaev A.K., Bazheva R.C., Zaikov G.E. The synthesis and properties of unsaturated halogen-containing poly (arylene ether ketone)s // *Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research Synthesis Properties and Applications*. USA. – 2009. – С. 103–114.
3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Керефова Л.Ю., Лукожев Р.В. Синтез и свойства ненасыщенных полиэфиркетонов блочного строения // *Пластические массы*. – 2012. – № 12. – С. 38–42.
4. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Лукожев Р.В. и др. Синтез и свойства полиариленэфиркетонов на основе некоторых производных хлораля // *Пластические массы*. – 2014. – № 5–6. – С. 24–28.
5. Хараев А.М., Бажева Р.Ч. Полиэфиркетоны: синтез, структура, свойства, применение (обзор) // *Пластические массы*. – 2013. – № 8. – С. 13–19.
6. Kharayev A.M., Bazheva R.C., Barokova E.B et. al. Fireproof aromatic block copolymer resin on the basis of 1,1-dichlor-2,2 di(n-oxuphenyl) ethylene // *Modern Tendencies in Organic and Bioorganic Chemistry: Today and Tomorrow*. – New York, 2008. – P. 219–222.
7. Патент 2318794 (РФ) / Бажева Р.Ч., Хараев А.М., Истепанова О.Л. и др. Галогенсодержащие олигоэфиркетоны для синтеза сополиэфиркетонов поликонденсацией. Оpubл. 27.06.2008. Бюл. № 18.
8. Патент 2327710 РФ / Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б. и др. Галогенсодержащие олигоэфирсульфоны и способ их получения. Оpubл. 27.06.2008. Бюл. № 18.
9. Патент 2605554 РФ / Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Хараев А.М., Инаркиева З.И., Барокова Е.Б. Мономер для поликонденсации. Оpubл. 20.12.2016. Бюл. № 35.
10. Бажева Р.Ч., Инаркиева З.Л., Бажев А.З., Хараев А.М., Шаов А.Х. Сополиэфиркетоны на основе п-дигидроксibenзола и бисфенолов различного строения // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2016. – Т. VI, № 3. – С. 5–11.
11. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бегиева М.Б. Галогенсодержащие полиэфиркетоны // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т.2. Химия и технология материалов, включая наноматериалы. – Екатеринбург, 2016. – С. 404.
12. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Бажев А.З., Инаркиева З.И., Бесланеева З.Л. Огнестойкие сополикарбонаты // *Пластические массы*. – 2016. – № 5–6. – С. 26–30.
13. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Инаркиева З.Л., Казанчева Ф.К. Синтез и свойства галогенсодержащих полиариленэфиркетонов // *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*. – 2016. – Т. VI, № 1. – С. 84–87.
14. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Хараева Р.А., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И. Синтез и свойства ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов // *Пластические массы*. – 2016. – № 1–2. – С. 24–28.

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ ТРУБНЫХ МАРОК

Канукоева З.М., *Алтуева А.М., Утова Р.А., Иванов А.А., Васнецова О.А., Машуков Н.И.

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

*K-albina@mail.ru

Полиолефины (ПО) – полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полипропилены (ПП) являются одними из основных термопластов для производства труб различного назначения. Постоянно расширяющийся спектр применения и недостаточный уровень эксплуатационных свойств существующих трубных марок ПО стимулирует разработку и внедрение в производство новых композиционных материалов на основе ПО с мультифункциональными свойствами. Эффективное решение таких проблем возможно на основе нанотехнологий при разработке нанокomпозиционных полимерных материалов (НКПМ), пригодных для эксплуатации в сложных, в том числе и климатических условиях.

Ключевые слова: мультифункциональные свойства, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), полипропилен (ПП), физико-химические свойства, антимикробная добавка, бактерицидные свойства.

PIPE GRADES POLYOLEFINS BASED MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITES

Kanukoeva Z.M., Altueva A.M., Utova R.A., Ivanov A.A., Vasnetsova O.A., Mashukov N.I.

Kabardino-Balkarian State University

Polyolefins – namely high density polyethylene and polypropylenes – are among the major thermoplastics to produce pipes for various purposes. The constantly widening range of applications together with the lack of operating properties of existing pipe grades of polyethylenes promote the development and introduction of new composite materials based on polyolefins with multifunctional properties. Achieving significant progress is possible on the basis of nanotechnology in the development of nanocomposite polymer materials.

Key words: multifunctional properties, high density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP), antimicrobial additive, bactericidal properties.

Полиолефины в силу удачного сочетания комплекса физико-химических свойств занимают ведущие позиции по темпам и объемам производства из всего спектра трубных полимерных материалов. Ускоряющийся технический прогресс ставит новые проблемы перед полимерным материаловедением. Решение перманентно возникающих проблем современной техники и технологии возможно при создании прогрессивных полимерных композиционных материалов с новым уровнем и спектром свойств. В то же время необходимо отметить, что создание новых классов полимерных материалов с использованием традиционных методов модификации полимерных матриц и, в частности, дисперсных наполнителей-модификаторов с микро- и макроразмерными частицами в определенной степени исчерпало себя в плане перехода на новый уровень эксплуатационных характеристик [1, 2].

ПЭВП и ПП являются основными термопластами для изготовления труб различного назначения и занимают ведущие позиции по спектру получаемых на их основе модифицированных композиционных материалов. Однако уровень физико-химических свойств существующих трубных марок ПО отечественного и зарубежного производства не всегда соответствует новым требованиям, диктующим разработку новых композиционных материалов. Кроме того, разработка новых трубопроводных конструкций ответственного назначения, требующих расширенный спектр и повышенный уровень функциональных свойств во многих случаях связана с необходимостью создания материа-

лов с мультифункциональными свойствами [3, 4]. Эффективное решение проблем возможно на основе разработки усиленных матриц ПО и расширения исходного комплекса свойств с использованием нанотехнологий. Анализ многочисленных научно-прикладных работ показывает, что проблема может быть решена модификацией ПО нанодисперсными модификаторами: многослойными углеродными нанотрубками МУНТ, ультрадисперсными металлическими средами УДС и др., обладающими уникальным комплексом физико-химических свойств. Можно утверждать, что это направление в полимерном материаловедении становится ведущим по многим признакам, в том числе и по критериям «цена-качество». Становится очевидным, что новые усложненные и повышенные барьеры на пути реализации требований, предъявляемых к пластмассам, применяемым в производстве труб различного назначения, могут быть устранены с использованием основных принципов нанотехнологий [5]. В работах [6, 7] показано, что создание полимерных нанокompозитов (НК), с повышенным уровнем свойств на основе ПО и дисперсных наночастиц происходит в результате сложного и многофакторного взаимовлияния компонентов гетерофазной системы в процессе формирования из расплава структуры, для чего:

- 1) матричный полимер должен обладать набором морфологических свойств, способных к трансформации;
- 2) необходимо наличие термодинамически неравновесного («возмущающего») нанообъекта-модификатора матричного полимера;
- 3) нужно многофакторное взаимодействие и взаимовлияние матричного полимера и модификатора, обуславливающее в динамике появление новых и/или сверхвысоких (для данного класса полимеров направленное повышение) проблемных эксплуатационных свойств.

В связи с этим в работе исследованы наномодифицированные ПЭВП и ПП трубных марок: PERT (**ПЭР**) с ПТР = 2,2 г/10 мин и газофазный ПЭВП (**ПЭГ**) с ПТР=6-9 г/10 мин с октеновыми и гексеновыми боковыми ответвлениями, соответственно, газофазный ПП (**ГПП**) с ПТР=12,0 г/(10 мин).

В качестве «возмущающих» нанообъектов использованы МУНТ (**У**), УДС (**З**). Для придания бактерицидных свойств композитам использован концентрат антимикробной добавки типа PE Antimicrobial 19050016 (**Am**). В качестве универсального технологического модификатора использована полимерная процессинговая добавка Dynamar FX 5920A (**Dn**).

Смеси готовились в 2-шнековом экструдере при 230–240 °С. Для проведения комплекса физико-химических исследований образцы готовились в соответствии со стандартами ASTM.

Основой исследований, выполненных в работе, послужили результаты, изложенные в ряде работ [8–10].

Результаты исследований и интерпретация ряда физико-химических и эксплуатационных свойств модифицированных ПЭВП и их смесей в рамках основных принципов нанотехнологии при модификации термопластов, приведены ниже.

В работе исследованы деформационно-прочностные свойства: модуль упругости при изгибе E_n , растяжении E_p , при пределе текучести E_t , напряжение текучести σ_t , относительное удлинение при пределе текучести $\epsilon_{тек}$. НК ПЭВП и ПП.

Исследование комплекса физико-химических свойств нанокompозитов ПЭВП

Результаты исследований, приведенные в табл. 1, показывают значительное упрочнение матриц полиэтиленов и их смесей. В частности, наблюдается 2–3-кратное повышение значений модуля упругости и предела текучести для НКПМ ПЭВП (ПЭР) по сравнению с промышленными образцами ПЭВП. Предполагается, что полученные результаты являются следствием сочетания ряда механизмов, обусловленных различной природой нанодобавок и особенностями их взаимодействия с матрицей ПЭВП.

Таблица 1

Механические свойства НКПМ ПЭВП

№ п/п	Составы НКПМ ПЭВП	E _и , МПа	E _p , МПа	E _т , МПа	ε _т , %	σ _т , МПа
1	ПЭГ промышл. (ТУ)	420	585	–	45,9	23,0
2	ПЭР промышл.	–	580	–	13,0	16,5
3	ПЭГ ¹⁾ +0,25%У+1% Am+0,07% Dn	722,6	1446,0	1710,0	15,5	49,8
4	ПЭГ +0,5%У+1% Am+0,07% Dn	781,0	1633,0	1879,3	13,5	62,8
5	ПЭГ +1%У+1% Am+0,07% Dn	676,0	1310,0	1658,0	39,8	54,6
6	ПЭГ +1,5%У+1% Am+0,07% Dn	715,5	1388,6	1613,3	36,3	53,4
7	ПЭГ +0,5%У+0,1% Z+1% Am+0,07% Dn	808,4	1691,2	1880,0	35,9	63,2
8	ПЭГ/ПЭР ²⁾ +0,25%У+1% Am+0,07% Dn	710,1	1496,4	1208,0	18,3	48,6
9	ПЭГ/ПЭР +0,5%У+1% Am+0,07% Dn	612,6	1230,0	1185,7	17,2	39,5
10	ПЭГ/ПЭР +1%У+1% Am+0,07% Dn	690,7	1306,0	972, 0	19,0	32,4
11	ПЭГ/ПЭР +1,5%У+1% Am+0,07% Dn	618,7	1081,0	1175,5	17,0	39,2
12	ПЭГ/ПЭР+0,5%У+0,1 Z+1% AM+0,07% Dn	692,2	1290,0	1388,0	18,0	44,7

Примечание: 1) составы, соответствующие промышленной рецептуре; 2) 75/25 % масс.

В табл. 2 представлены результаты исследования термических свойств НК ПЭВП. На уровне значений T_н термические свойства исходного и НК ПЭВП нивелированы, что можно отнести к деструкции более низкотермостойких ПЭ, используемых в качестве носителя в суперконцентрациях Am и Dn. На уровне T_{2%} и выше до T_{10%} наблюдается повышение термостойкости на 60 °С в НК, что можно отнести к действиям МУНТ и УДС, влияющих на соотношение «структура–свойства» и улучшающих термическую характеристику [6, 10]. Значительно повышается и светостойкость НК, очевидно, за счет экранирующих свойств МУНТ и УДС.

Таблица 2

Термические¹⁾ свойства нанокмполитов ПЭВП

№ п/п	Составы нанокмполитов ПЭВП	Температура потери массы, °С				Стойкость к ФОД ²⁾
		T _н	T _{2%}	T _{5%}	T _{10%}	
1	ПЭГ (ТУ)	272	290	342	384	72
2	ПЭГ+0,25%У+1% Am+0,07% Dn	270	322	396	400	84
3	ПЭГ+0, 5%У+1% Am+0,07% Dn	275	340	402	408	72
4	ПЭГ+1%У+1% Am+0,07% Dn	272	315	374	430	96
5	ПЭГ+1,5%У+1% Am+0,07% Dn	270	333	400	418	84
6	ПЭГ+0,5%У+0,1%Z+0,1% Am + 0,07% Dn	282	346	410	428	108

Примечание: 1) ТГА выполнен в среде воздуха со скоростью 10 град/мин; 2) ФОД – фотоокислительная деструкция

Некоторые эксплуатационные свойства нанокмполитов ПЭВП

Важной проблемой трубопроводных коммуникаций, эксплуатируемых в средах, богатых микроорганизмами, являются бактерицидные свойства. Как видно из табл. 3, введение в матрицу НК ПЭВП антимикробной добавки Am переводит ряд НК в разряд бактерицидных материалов.

Таблица 3

Бактерицидные свойства нанокмполитов ПЭВП

Staphylococcus aureus (3 шт)	контроль	№ образцов (см.табл.1)					
		1	2	3	4	5	6
1	++	++	+	++	+	–	–
2	++	+	+	++	–	+	–
3	++	++	++	+	+	–	–
Escherichia coli (3 шт)	контроль	№ образцов (см.табл.1)					
		1	2	3	4	5	6
1	++	++	+	++	+	–	–
2	++	++	+	++	–	+	–
3	++	+	++	+	+	–	–

Адгезивные свойства нанокмполитов в колониеобразующих единицах (КОЕ)

Бактерии	№ полимера					
	1	2	3	4	5	6
Staphylococcus aureus	10 ³ КОЕ	10 ⁴ КОЕ	10 ⁴ КОЕ	10 ⁵ КОЕ	10 ³ КОЕ	10 ⁷ КОЕ
Escherichia coli	10 ⁵ КОЕ	10 ⁴ КОЕ	10 ³ КОЕ	10 ⁶ КОЕ	10 ⁴ КОЕ	10 ⁹ КОЕ

Сравнительная оценка нанокмполитов ПЭВП для производства напорных труб

Уровень механических свойств существующих трубных ПКМ отечественного и зарубежного производства недостаточен для применения в жестких, в том числе климатических, условиях. Существующие нанотехнологии способны при небольших степенях наполнения наномодификаторами значительно изменить важные для труб эксплуатационные, в том числе и деформационно-прочностные характеристики ПЭВП (табл. 4).

Таблица 4

Сравнительные свойства НКПМ ПЭВП для производства напорных труб

№ п/п	Наименование показателя	Нормативные требования	Составы НКПМ ПЭВП (№ см. табл. 1)		
			3	4	7
1	ПТР при 190 °С, 5 кгс, 10 г/мин	0,5	0,48	0,46	0,27
2	Напряжение текучести, МПа	~22,0	49,8	62,8	63,2
3	Стойкость к растрескиванию, час.	≥ 500	1131	1427	1436
4*	Стойкость к постоянному внутреннему давлению 4,12 МПа, 80 °С, час	≥ 44	99,6	125,6	126,4
5*	Стойкость к постоянному внутреннему давлению 14,7 МПа, 20 °С, час	≥ 1	2,3	2,9	2,9
6**	Стойкость к постоянному внутреннему давлению 2,45 МПа, 80 °С, час	100	226	285	287

* Для труб Т32; ** для сверхтяжелых труб СТ110

Данные табл. 4 получены корреляцией нормативных показателей промышленных рецептур и новых НКПМ на основе значений $\sigma_{\text{тек}}$ и ПТР-параметров, наиболее полно контролирующих свойства труб и трубных материалов [11]. Эти данные демонстрируют многократное превышение важных для труб эксплуатационных характеристик, разработанных НКПМ по сравнению с промышленными марками.

Некоторые свойства нанокмполитов ГПП

Модификация трубных ГПП малыми добавками с целью придания повышенных или новых свойств является актуальной задачей.

В этом отношении значительный интерес представляет возможность суммирования эффектов, достигаемых при введении в матрицу ПП модификаторов: МУНТ/УДС.

Таблица 5

Некоторые свойства композиций НК ГПП¹⁾ + УДС

№ п/п	Композиция	ПТР, г/(10 мин)	$A_p^{2)}$, кДж/м ²
1	ГПП	12,0	2,4
2	ГПП + 0,025 %УДС	12,6	2,3
3	ГПП + 0,05 %УДС	11,9	2,7
4	ГПП + 0,10 %УДС	9,3	4,6
5	ГПП + 0,15 %УДС	9,8	4,1
6	ГПП + 0,25 %УДС	10,5	4,0
7	ГПП + 0,50 %УДС	12,2	3,3

Примечание: 1) ПП+0,5 % МУНТ; 2) ударная вязкость A_p определена на образцах с надрезом по методике Шарпи

Из данных табл. 5 следует, что реологические (ПТР) и механические (A_p) свойства носят антибатный экстремальный характер зависимости от содержания УДС. В НК ГПП+МУНТ+УДС (образец № 4) значение A_p как интегральная механическая характеристика повышается ~2 раза, что указывает на упрочнение матрицы.

Некоторые особенности совместного применения нанодобавок различной природы

Известно [2, 5], что МУНТ обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, прочностные параметры которых сравнимы с металлами и считаются эффективным наполнителем-модификатором для термопластов. Как универсальные наполнители-модификаторы МУНТ улучшают механические характеристики термопластов и придают наноккомпозитам новые функциональные свойства. По-видимому, основными элементами взаимодействия МУНТ с матрицей ПЭВП являются:

- 1) повышение концентрации искусственных центров кристаллизации;
- 2) проникновение расплава ПП во внутренние полости МУНТ через торцы и открытые складки (структура «сверток») приводит к повышению плотности узлов сетки межмолекулярных зацеплений.

Уникальные свойства УДС общеизвестны и изложены в многочисленных работах научно-прикладного характера [6–8; 12, 13].

В результате совместного воздействия МУНТ и УДС на матрицу термопласта реализуется своего рода «двойная нанотехнология»:

- возрастает концентрация центров кристаллизации и кристаллитов с усредненными размерами – улучшается комплекс свойств;
- повышается плотность сетки межмолекулярных зацеплений за счет вклада МУНТ+УДС – повышаются механические, термические, диффузионные и др. свойства.

Результаты выполненных исследований показывают эффективность МУНТ и УДС как наполнителя-модификатора трубных марок ПЭВП и ПП. Важно отметить, что анализ свойств многокомпонентных наноккомпозитов всегда затруднен из-за многофакторного взаимовлияния компонентов, но в то же время только они позволяют реализовать мультифункциональные свойства в мономатериале.

Библиография

1. Келли А. Композитные материалы // Наука производства. – 2007. – № 2. – С. 1–9.
2. Деффейс К., Деффейс С. Удивительные наноструктуры / ред. Л.Н. Патрикеев. – М.: БИНОМ, 2011. – 206 с.
3. Бухин В.Е. Трубы напорные из полибутена для систем водоснабжения и отопления // Трубопроводы и экология. – 2006. – № 3. – С. 8–10.
4. Мурашов Р. Полимерные трубы для внешних коммуникаций // Строительная инженерия. – 2005. – № 2. – С. 1–8.
5. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. – М., 2007. – 125 с.
6. Алтуева А.М., Машуков Н.И. Механизмы трансформации макродинамических термических эффектов в полимерных наноккомпозитах // Известия КБГУ. – 2014. – Т. IV, № 6. – С. 25–27.
7. Алтуева А.М., Шустов Г.Б., Машуков Н.И. Модификация ПЭВП трубных марок // Известия КБГУ. – 2016. – Т. VI, № 1. – С. 10–12.
8. Алтуева А.М., Машуков Н.И. Механические свойства модифицированных смесей полиэтиленов // ПЕРСПЕКТИВА–2016: материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – С. 10–13.
9. Алтуева А.М., Машуков Н.И., Тхагалсоева З.М. Полиэтилен марки PERT с повышенными бактерицидными свойствами // ПЕРСПЕКТИВА–2015: материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – С. 77.

10. Алтуева А.М. Термические характеристики полимерных композиций на основе ПЭВП марки РЕ6FF с бактерицидными свойствами // ПЕРСПЕКТИВА–2016: материалы международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2016. – Т. 1. – С. 6–10.
11. Машуков Н.И., Крупин В.А., Микитаев А.К. Стойкость к растрескиванию модифицированных ПЭНД // Пластмассы. – 1991. – № 11. – С. 91–92.
12. Кособудский И.Д., Кашнина Л.В., Губин С.П. и др. Новый тип металлополимеров – металлические кластеры в полимерных матрицах // Высокомолекулярные соединения. – 1985. – Т. 27А, № 4. – С. 689–695.
13. Губин С.П. Химия кластеров. – М.: Наука, 1987. – 246 с.

УДК 541.123.32:546.33'264:546.33'786

ГЕТЕРОГЕННОЕ РАВНОВЕСИЕ И СВОЙСТВА НАСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С

*Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С., Балахов Э.С., Андриянова Л.А., Казиев А.С.

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

*kyarov.aslan@mail.ru

Изучена растворимость в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С. Определены плотность, показатель преломления, вязкость, электропроводность насыщенных растворов системы. Рассчитаны изотермы ионной силы, мольного объема, эквивалентной и приведенной электропроводностей, кинематической вязкости.

Ключевые слова: водно-солевая система, карбонат натрия, молибдат натрия, растворимость, физико-химические свойства растворов.

HETEROGENEOUS AND BALANCE IN PROPERTIES OF SATURATED SOLUTIONS $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ SYSTEM AT 20 °C

Kyarov A.A., Hochuev I.I., Mirzoev R. S., Balachov E. S., Andrianova L. A., Kaziev A.S.

Kabardino-Balkarian State University

The solubility in the system $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ at 20 °C is studied. The density, refractive index, viscosity, electrically-saturated solutions of the system are determined. Isotherms of ionic strength, molar volume, equivalent and the reduced electrical conductivity, kinematic viscosity are calculated.

Key words: water-salt system, sodium carbonate, sodium molybdate, solubility in water, physico-chemical properties of solutions.

Одной из первоочередных задач при гидрометаллургической переработке вольфрама молибденового сырья является проблема регенерации избыточной соды из автоклавных щелоков [1]. Одним из путей снижения расхода соды при этом процессе является извлечение избыточной соды из автоклавных растворов методом дробной кристаллизации. В связи с необходимостью создания прочной научной основы технологии регенерации соды из автоклавных щелоков указанным методом проявляется повышенный интерес к использованию политермы растворимости и свойств насыщенных растворов в системах натрия. Именно эти вещества являются основными компонентами промышленных автоклавных растворов.

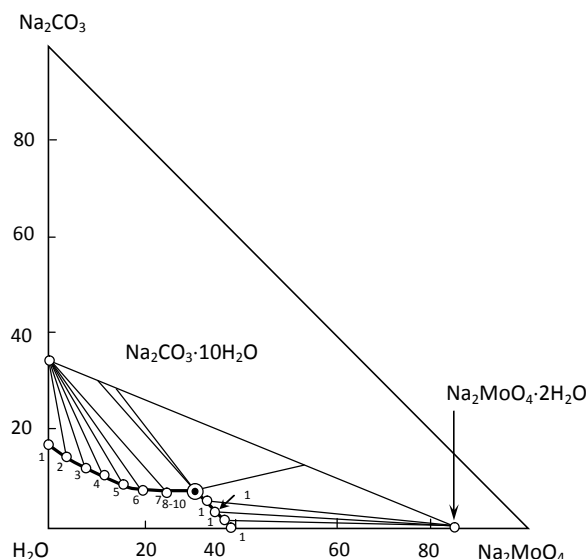
На протяжении ряда лет нами проводилось систематическое исследование растворимости и физико-химических свойств насыщенных растворов в системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4(\text{Na}_2\text{WO}_4)\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ в широком температурном интервале [2–4].

С целью получения более полных сведений о политермической диаграмме растворимости в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ нами проводится исследование фазового равновесия в системе и при других температурах.

В работе представлены результаты исследования растворимости и физико-химических свойств насыщенных растворов системы $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С.

Экспериментальная часть. Для исследования системы брались дважды перекристаллизованные карбонат натрия марки «хч» и молибдат натрия марки «чда» и дважды дистиллированная вода. В полученных препаратах содержалось основных веществ 99,94 мас. % Na_2CO_3 и 99,9 мас. % Na_2MoO_4 . Растворимость и свойства насыщенных растворов изучались, как указано в работах [2–5].

Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С. Результаты исследования растворимости в системе представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Рис. 1. Изотерма (20 °C) растворимости системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Геометрический анализ изотермы растворимости показывает, что данная система является простой эвтонической, в которой не происходит образования твердых растворов и химических соединений, взаимодействие между солевыми компонентами в насыщенных растворах выражается только во взаимном высаливании друг друга из растворов.

Изотерма растворимости системы (рис. 1) делится эвтонической точкой Е на две ветви, отвечающие областям кристаллизации твердых фаз $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Положение эвтонической точки на изотерме растворимости отвечает соотношению растворимости исходных смесей, она ближе к фигуративной точке молибдата натрия, растворимости которого больше. В эвтоническом растворе содержится 9,51 мас. % Na_2CO_3 и 29,48 мас. % Na_2MoO_4 .

По экспериментальным данным найдены уравнения изотермы растворимости в системе:

$$y = 17,94 - 0,52976 \cdot x^{0,826495}$$

$$x = 39,30 - 1,023 \cdot y,$$

где x – мас. % Na_2MoO_4 , y – мас. % Na_2CO_3 .

Таблица 1

Растворимость в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °C

№ точки	Состав жидкой фазы, мас. %		Состав «остатка», мас. %		Твердая фаза
	Na_2CO_3	Na_2MoO_4	Na_2CO_3	Na_2MoO_4	
1	17,94	—	36,83	—	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
2	16,18	4,59	34,65	0,52	То же
3	14,59	9,00	33,81	1,15	-//-
4	13,74	11,60	33,48	1,72	-//-
5	12,56	15,83	34,56	2,70	-//-
6	11,34	20,49	34,56	1,78	-//-
7	10,29	24,86	31,69	4,84	-//-
8	9,52	29,53	26,10	19,82	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
9	9,51	29,48	20,53	30,92	То же
10	9,51	29,45	11,58	40,46	-//-
11	7,90	31,08	0,49	82,27	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
12	3,95	35,37	0,27	80,97	-//-
13	0,89	38,37	0,27	80,97	-//-
14	—	39,30	—	82,62	-//-

Первая ветвь – кривая растворимости $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ мало отклоняется от прямой линии, соединяющей фигуративную точку исходного насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с эвтонической

точкой Е, а вторая – отвечающая кристаллизации $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ представляет прямую линию. Как видно на рис. 1, вся изотерма растворимости лежит выше прямой, соединяющей фигуративные точки насыщенных растворов исходных солей, т.е. взаимная растворимость солей в системе изменяется не аддитивно, а со значительным положительным отклонением от аддитивности (на 10,9 отн. % в эвтонике). На наш взгляд, это связано с образованием в насыщенных растворах системы хорошо растворимого и неустойчивого комплексного соединения.

Кроме того, результаты исследования данной системы при других температурах [2–4] позволяют сделать заключение, что при понижении температуры от 100 до 35 °С высаливающее действие Na_2MoO_4 увеличивается, а высаливающее действие Na_2CO_3 – уменьшается. Это указывает на то, что в этих пределах температур степень гидратации ионов CO_3^{2-} изменяется значительно более резко, чем у ионов MoO_4^{2-} .

Физико-химические свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С

Изучены следующие свойства жидкой фазы: плотность (ρ), вязкость (η) и удельная электропроводимость (κ) насыщенных растворов в системе при 20 °С. На основе экспериментальных данных, полученных при изучении указанных свойств насыщенных растворов и растворимости в системе, рассчитаны молярный объем (V), кинематическая вязкость (ν), эквивалентная (λ) и приведенная (λ_r) электропроводности, ионная сила (I) насыщенных растворов системы, а также кажущийся молярный объем суммы солей в этих растворах ($V_{\Sigma c}$). Кроме того, для определения характера и степени взаимодействия солевых компонентов в насыщенных растворах системы нами рассчитаны, как указано в работе [3], путем аддитивного сложения соответствующих парциальных величин (плотность (ρ_p), молярный объем (V_p) растворов и кажущийся молярный объем суммы солей ($V_{\Sigma c_p}$) в этих растворах.

Результаты исследования указанных свойств представлены в табл. 2 и на рис. 2, 3. Изотермы всех рассматриваемых свойств растворов системы, как и изотерма растворимости, делятся эвтонической точкой на две ветви.

Таблица 2

Физико-химические свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 20 °С

№ точки	Состав солевой массы раствора, мол. %		СВОЙСТВА									
	Na_2CO_3	Na_2MoO_4	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$\rho_p \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	$V \cdot 10^3$, м ³ /кмоль	$V_p \cdot 10^3$, м ³ /кмоль	$\eta \cdot 10^3$, Н·с/м ²	$\gamma \cdot 10^4$, м ² /с	κ , ом ⁻¹ ·м ⁻¹	λ , ом ⁻¹ ·м ² /кмоль экв.	λ_r , ом ⁻¹ ·Н·с/кмоль экв.	I
1	100,00	–	1,1916	1,1916	17,749	17,749	2,421	2,032	9,658	2,246	5,438	6,051
2	87,26	12,74	1,2201	1,2350	17,908	17,902	2,527	2,072	9,353	2,167	5,478	6,404
3	75,90	24,10	1,2490	1,2510	18,088	18,058	2,774	2,221	8,950	2,064	5,726	6,796
4	69,71	30,29	1,2773	1,2710	18,108	18,153	2,994	2,349	8,747	1,93	5,967	7,109
5	60,65	39,35	1,3064	1,3260	18,340	18,068	3,404	2,605	8,496	1,860	6,332	7,657
6	51,81	48,19	1,3473	1,3635	18,585	18,363	3,899	2,894	7,955	1,645	6,413	9,088
7	44,57	55,43	1,3909	1,3997	18,818	18,700	4,783	3,438	7,366	1,446	6,915	10,100
8	38,51	61,49	1,4449	1,4598	19,122	18,926	6,295	4,356	7,938	1,178	7,415	10,090
9	38,53	61,47	1,4448	1,4588	19,106	18,924	6,835	4,330	6,920	1,028	7,025	10,090
10	38,55	61,45	1,4447	1,4583	19,098	18,922	6,750	4,412	6,901	1,103	7,092	9,770
11	33,06	66,94	1,4445	1,4543	19,148	19,018	6,110	4,284	7,380	0,979	5,982	9,015
12	17,91	82,09	1,4440	1,4464	19,292	19,260	5,458	3,780	7,903	1,032	5,632	8,412
13	4,31	95,69	1,4400	1,4404	1,4404	19,450	4,674	3,246	8,309	1,232	5,758	8,412
14	–	100,00	1,4388	1,4388	1,4388	19,506	4,409	3,064	8,432	1,316	5,802	8,237

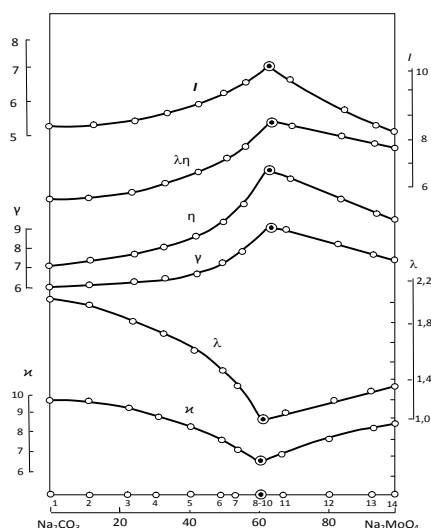


Рис. 2. Изотерма (20°C) удельной (κ) и эквивалентной (λ) электропроводностей, вязкости (η), кинематической вязкости (γ), приведенной электропроводности ($\lambda\eta$), мольной ионной силы (I), насыщенных растворов системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$

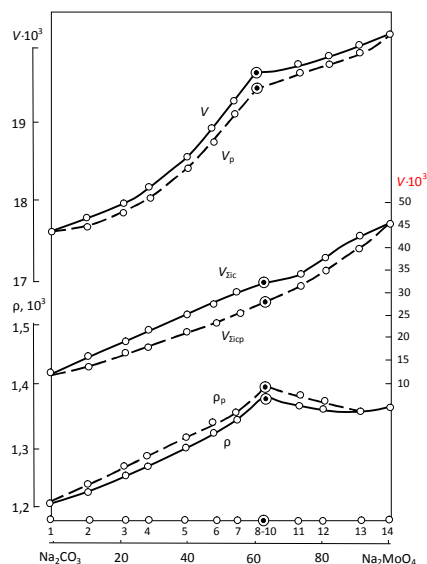


Рис. 3. Изотерма (20 °C) плотности (ρ), расчётной плотности (ρ_p), мольного объема суммы солей ($V_{\Sigma c}$), мольного объема (V) насыщенных растворов системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--H}_2\text{O}$

Симбатно с изотермой растворимости изменяются плотность и мольный объем насыщенных растворов системы. Экспериментальные изотермы этих свойств и кажущегося мольного объема суммы солей в этих растворах отклоняются от рассчитанных по правилу смешения соответствующих изотерм этих свойств (ρ_p , V_p и $V_{\Sigma cp}$). Наибольшее отклонение ($\pm 1,0$ отн. %) этих свойств от аддитивности достигается в эвтоническом растворе.

Отрицательное отклонение плотности ($-0,98$ % в эвтонике) и положительное отклонение ($0,96$ %) мольного объема растворов от аддитивности можно объяснить взаимно-разрыхляющим действием карбоната и молибдата на структуру их насыщенных растворов. Мольный объем (V) растворов в отличие от плотности в указанной области кристаллизации $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ увеличивается от эвтоники до насыщенного раствора молибдата натрия, хотя плотность остается постоянной. Это объясняется тем, что увеличивается концентрация более объемистых молекул Na_2MoO_4 и уменьшается содержание Na_2CO_3 , имеющих меньший объем. Одинаковый характер имеют изотермы приведенной электропроводности и ионной силы, динамической и кинетической вязкости. Вязкость (η) является одним

из самых структурно-чувствительных свойств, поэтому хорошо отражает структурные изменения в насыщенных растворах.

Структура концентрированных растворов, а тем более насыщенных, определяется структурой твердой фазы, находящейся в равновесии с жидкой. Вязкость насыщенного раствора карбоната натрия больше, чем вязкость насыщенного раствора молибдата натрия, хотя растворимость Na_2CO_3 в мас. % (17,94 %) меньше, чем у Na_2MoO_4 (39,30 мас.%). Это объясняется тем, что степень гидратации ионов CO_3^{2-} больше, чем у ионов MoO_4^{2-} , и они ориентируют вокруг себя больше молекул воды. Резкое уменьшение удельной (κ) и эквивалентной (λ) электропроводности для ветви карбоната натрия определяется не изменением вязкости раствора, а уменьшением доли числа карбонат ионов, которые обладают гораздо большей подвижностью (при данной температуре), чем молибдат-ионы. Такое же увеличение значений этих свойств для ветви кристаллизации молибдата натрия определяется доминирующим влиянием вязкости, которая в поле кристаллизации молибдата натрия уменьшается с 6,83 до 4,41 н·с/м².

Приведенная электропроводимость ($\lambda\eta$) и вязкость (η) изменяются в соответствии с изменением ионной силы. Эти свойства от Na_2CO_3 до эвтоники возрастают незначительно, а затем уменьшаются при увеличении содержания молибдата натрия в насыщенных растворах системы. Определена степень отклонения мольного объема, плотности и кажущегося мольного объема суммы солей от аддитивности.

Выводы

1. Изучена изотерма (20 °С) растворимости в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$. Показано, что в этой системе молибдат и карбонат натрия между собой не образуют новые соединения и твердые растворы. Твердыми фазами системы являются $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Эвтонический раствор системы содержит 9,51 мас.% Na_2CO_3 и 29,48 мас.% Na_2MoO_4 .

2. Экспериментально определены плотность, вязкость и удельная электропроводность насыщенных растворов и на основе данных по растворимости и этих свойств рассчитаны изотермы мольного объема, кажущегося мольного объема суммы солей в растворах, кинематической вязкости, эквивалентной и приведенной электропроводности и ионной силы насыщенных растворов системы. Показано наличие определенной коррелятивной связи между растворимостью в системе и физико-химическими свойствами, а также структурой насыщенных растворов и природой твердых фаз.

Библиография

1. Масленицкий И.Н., Доливо-Добровольский В.В., Доброхотов Г.И. Автоклавные процессы в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969. – С.87–95.
2. Каров З.Г., Семенова С.Б., Шорова Ж.И. Система $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 25 °С // Химия и технология молибдена и вольфрама. – Нальчик, 1974. – Вып. 2. – С. 238–247.
3. Кяров А.А., Каров З.Г., Лепешков И.Н., Эльмесоа Р.М. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 100 °С // Неорганическая химия. – 1987. – Т. 32, № 2. – С. 467–472.
4. Гиллебрант В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Л.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. – М.: Химия, 1966. – С. 356–358.
5. Кяров З.Г., Кяров А.А., Урусова Р.Х., Афаунова Р.З. Гетерогенное равновесие и свойства насыщенных растворов в системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 30 °С. // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33, № 11. – С. 2923–2929.

УДК 004.86:661.321.7:661.878: 546.77

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ СОДЫ ИЗ АВТОКЛАВНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ВОЛЬФРАМАТ И МОЛИБДАТ НАТРИЯ

*Кяров А.А., Хочуев И.Ю., Мирзоев Р.С., Балахов Э.С.,

Андриянова Л.А., Казиев А.С., Кажарова А.М.

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

*kyarov.aslan@mail.ru

В работе приводится качественная и количественная оценка регенерации избыточной соды из растворов автоклавно-содового выщелачивания вольфрамо-молибденового сырья методом дробной кристаллизации $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Ключевые слова: вольфрам-молибденовое сырьё, регенерация, гидрометаллургические процессы, выщелачивание, дробная кристаллизация, карбонизация, электродиализ.

METHODS OF EXTRACTION OF EXCESS SODA FROM THE AUTOCLAVE SOLUTIONS CONTAINING TUNGSTATE AND SODIUM MOLYBDATE

Kyarov A.A., Hochuev I.I., Mirzoev R.S., Balachov E.S.,

Andrianova L.A., Kaziev A.S., Kazharova A.M.

Kabardino-Balkarian State University

The paper provides qualitative and quantitative assessment of regeneration of excess soda from solutions autoclave-soda leaching of tungsten and molybdenum raw materials by the method of fractional crystallization of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Key words: tungsten and molybdenum materials, regeneration, pro-hydrometallurgical processes, leaching, fractional crystallization, carbonation, electrodialysis.

Одной из важнейших задач интенсификации процессов вскрытия вольфрамомолибденовых руд и дальнейшей переработки концентратов является проблема извлечения избыточной соды из автоклавных щелоков [1].

Известно, что наиболее прогрессивными и эффективными способами вольфрамомолибденовых концентратов являются гидрометаллургические процессы. Для вскрытия этих концентратов в настоящее время применяется процесс автоклавно-содового выщелачивания вольфрама из концентратов любого состава. Однако существенным недостатком данного процесса является высокий расход соды, в 2,5–4 раза превышающий теоретически необходимое количество. Поэтому одной из главных задач при использовании автоклавно-содового процесса является уменьшение расхода соды. Совершенствование технологии автоклавно-содового выщелачивания вольфрамо-молибденового сырья без выделения избыточной соды из автоклавных щелоков не позволяет решить проблему ее полного и рационального использования.

В связи с этим актуальной задачей на данном этапе развития науки и технологии является разработка способа регенерации избыточной соды из автоклавных растворов.

Решением данной проблемы занимались многие производственники и исследователи [2–4], которыми предложен целый ряд способов решения вопроса. Но в силу ряда причин (энергоёмкость, сложность аппаратного оформления, необходимость глубокого вымораживания и т.д.) ни один из этих способов не нашёл практического применения.

Все предложенные способы сводятся к трём основным методам регенерации:

- дробная кристаллизация декагидрата карбоната натрия;

- карбонизация и осаждение гидрокарбоната;
- электродиализ.

В данной работе приводится качественная и количественная оценка метода дробной кристаллизации – одного из способов регенерации соды из автоклавных щелоков. Критический анализ других методов регенерации соды будет представлен нами в последующих работах.

По данным авторов работ [5, 6], метод дробной кристаллизации считается наиболее перспективным. Этот метод основан на использовании разного различия температурного коэффициента растворимости основных солевых компонентов автоклавного раствора, в частности, вольфрамата (молибдата) и карбоната натрия. При повышении температуры от 2,1 °С до 35,2 °С растворимость Na_2CO_3 растёт очень резко (от 5,7 °С до 33,1 мас.% Na_2CO_3), а растворимость Na_2WO_4 увеличивается относительно мало (от 34,6 до 43,2 мас.% Na_2WO_4 , особенно мало в пределах 6–35 °С – от 42,5 до 43,2 мас.% Na_2WO_4). При температурах выше 35,2 °С растворимость карбоната натрия уменьшается, тогда как растворимость вольфрамата продолжает медленно увеличиваться.

Экспериментальные данные, полученные при изучении изотермы (0 °С) растворимости в системе $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$, и лабораторные исследования, выполненные в Магаданском институте редких металлов и на Скопинском заводе по переработке цветных металлов [2], показали, что наиболее простым и надежным способом снижения расхода соды при автоклавно-содовом выщелачивании вольфрамовых продуктов является её регенерация из автоклавных растворов дробной кристаллизацией при охлаждении последних до 0–5 °С.

Результаты этих исследований показывают (табл. 1) определённую зависимость степени регенерации соды от концентрации соды, вольфрамата натрия и гидрокарбоната натрия.

Таблица 1

Регенерация соды в лабораторных условиях [3,4]

Состав исходного раствора, г/л			Регенерация соды, %	
Na_2CO_3	Na_2WO_4	NaHCO_3	Простым охлаждением до 0 °С	С упариванием маточного раствора
130	84	0,8	78	89,9
94	47	0,6	68	85,0
87	117	37,0	87	–
76	50	0,6	28	78

Регенерация соды проводилась в одну и две ступени. В последнем случае раствор от первичной кристаллизации упаривался до концентрации соды 90–110 г/л в растворе и вторично охлаждался до 0–5 °С.

Результаты полупромышленного испытания способа дробной кристаллизации соды на заводе «Скопинцветмет» [4] показывают, что при охлаждении до 0 °С можно извлечь из автоклавных растворов до 75 % соды.

Показано [4], что предварительное упаривание раствора приводит к увеличению степени извлечения соды. При этом концентрация вольфрамата в растворе увеличивается на 31 %, а с осадком соды соосаждается только 0,1–0,2 мас.% вольфрама и до 60–70 % кремнекислоты, что снижает потери вольфрама с кремнеземом.

Таким образом, в цитируемых работах была показана возможность извлечения до 75 % соды из охлажденных до 0–5 °С автоклавных растворов, а также увеличение степени регенерации соды за счёт предварительного упаривания растворов или же при проведении двухступенчатой кристаллизации. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что степень регенерации зависит не только от температуры и состава исходных растворов, но и от соотношения концентрации основных солевых компонентов (Na_2WO_4 , Na_2CO_3 , NaHCO_3).

Вместе с тем следует отметить, что в этих работах установлена только качественная характеристика процесса, не установлена определенная количественно выражаемая закономерная связь между основными параметрами (температурой, составом раствора и другими факторами), определяющими

процесс регенерации соды. Это можно объяснить тем, что авторы этих работ в своих исследованиях не опирались на знание о фазовых равновесиях в изучаемых водно-солевых системах.

Первая работа, которая может являться прочной научной основой технологии регенерации соды из автоклавных растворов методом дробной кристаллизации, выполнена Пиллотомом Р.Л. и Кроули Г.Е. [5].

В этой работе представлены результаты исследования растворимости чистого вольфрамата натрия в воде и политерма растворимости $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ от -8°C до 20°C . Они построили изобарно-политермическую диаграмму растворимости указанной системы от -8 до 35°C и впервые использовали её для количественной характеристики процесса регенерации соды.

Результаты этих исследований позволили Р.Л. Пиллотону предложить и запатентовать [6] способ регенерации соды из растворов, содержащих хорошо растворимые соли вольфрама, молибдена, хрома, ванадия и других металлов VB и VIB-подгрупп периодической системы химических элементов.

Перед проведением регенерации соды по этому способу во всех случаях pH исходных растворов доводят до 12, добавляя к раствору гидроксид натрия для подавления возможного гидролиза солей слабых кислот, а также для связывания свободной углекислоты и перевода гидрокарбоната натрия в карбонат. Затем раствор охлаждают до заданной температуры (определяемой заранее по диаграмме) – ниже температуры двойной эвтектической точки системы $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$ ($-2,1^\circ\text{C}$), но выше или почти до температуры (-8°C) тройной эвтектики системы $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}$.

При этом вначале кристаллизуется $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а затем смесь льда с $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, а вольфраматнатрия остается в растворе. Содержание вольфрама в регенерированной (со льдом) соде – 0,89 мас.% до отмывки и 0,02мас.% после отмывки.

Экспериментальные данные по степени извлечения соды и воды, полученные Р.Л. Пиллотомом (табл. 2), несколько завышены – больше, чем данные, рассчитанные по диаграмме растворимости.

Таблица 2

Результаты регенерации соды из автоклавных растворов
при различных конечных температурах охлаждения

Температура, $^\circ\text{C}$	Состав конечного маточного раствора, мас. %			Степень извлечения, %	
	Na_2WO_4	Na_2CO_3	H_2O	Na_2CO_3	H_2O
20	4,8	6,8	88,4	Нет	Нет
-4	10,0	5,0	85,4	64,8	55,3
-5	16,0	4,4	79,6	80,6	73,6
-6	22,0	3,0	75,0	90,4	82,1
-7	28,0	2,0	70,0	95,0	86,9

Так, например, в конечном маточном растворе не может содержаться больше 27 мас.% Na_2WO_4 , если указанный процесс проведен при -7°C (т.е. выше -8°C). Такой завышенный выход продуктов, возможно, связан с неучитываемой добавкой NaOH. Способ регенерации соды, аналогичный рассмотренному выше, разработали Л.А. Барский, М.Б. Пылова, Т.Ш. Агноков и др. [7] применительно к автоклавным растворам (Нальчикского гидрометаллургического завода), содержащим около 100–110 г/л WO_3 , 6–8 г/л Mo, 45–50 г/л Na_2CO_3 , 3–4 г/л F^- , 2,5–4,0 г/л SiO_2 .

Этот способ позволяет извлекать из растворов около 70 % соды и 20 % воды в виде льда и повысить концентрацию WO_3 в растворе до 20 %.

Немаловажное значение имеет также решение вопроса аппаратного оформления технологического процесса регенерации соды. В этом направлении определенный практический интерес представляет работа Н.С. Фортунатова и др. [8, 9]. Авторы этой работы осуществили непрерывную кристаллизацию соды из щелочных вольфрамовых растворов при температурах $-4,5\text{--}0^\circ\text{C}$ в специально сконструированном лабораторном противоточном кристаллизаторе непрерывного действия.

Таблица 3

Регенерация соды при непрерывной кристаллизации

Состав маточника, г/л		Регенерировано соды, %	Состав кристаллов, %	
Na ₂ CO ₃	WO ₃		Na ₂ CO ₃	WO ₃
36,2	123,5	53,8	34,6	1,33
30,8	126,2	61,2	37,2	0,36
33,0	125,1	60,0	36,6	0,40
29,7	128,3	62,1	37,0	0,28
29,7	127,3	62,1	36,8	0,31

Полученные при этом данные показывают закономерную зависимость степени извлечения соды из растворов от температуры. Выбрав оптимальный температурный режим ($-4 \div 0,2$) °С, авторы провели серию опытов (табл. 3) по регенерации соды указанным способом. Результаты показывают, что регенерация соды на противоточном кристаллизаторе непрерывного действия позволит извлекать из растворов до 62 % соды с малым содержанием WO₃ (0,3–0,4 мас.%), повысить содержание Na₂WO₄ в растворе на 20 % и снизить расход соляной кислоты до 0,8 тонн на 1 тонну шеелита.

На основе анализа и обобщения результатов, полученных в рассмотренных работах, можно сделать следующие выводы:

1. Метод дробной кристаллизации является, как утверждают все авторы, самым простым, эффективным, надежным и наиболее легко реализуемым методом регенерации соды из растворов.

2. Регенерация соды этим методом проводится обычно из разбавленных растворов при относительно низких температурах (от 5 до – 8 °С) и только в области кристаллизации Na₂CO₃–H₂O, где растворимость соды сильно зависит от температуры.

3. При этом степень извлечения соды из растворов зависит не только от температуры, но и от концентрации солей и количественного (мольного) отношения Na₂CO₃:Na₂WO₄. Чем ниже температура и чем больше концентрация солей и мольное отношение Na₂CO₃:Na₂WO₄(Na₂MoO₄) в растворе, тем больше степень извлечения соды.

4. В цитируемых работах не дается строго количественная сравнительная характеристика технико-экономических показателей указанных способов регенерации соды, а также недостаточное внимание уделено аппаратурному оформлению технологического процесса регенерации соды методом дробной кристаллизации. Этот метод подкупает не только надежностью и простотой его технического осуществления; он значительно более выгоден во всех случаях, когда по той или иной причине повышается содержание избыточной соды и мольное отношение Na₂CO₃:Na₂WO₄ в автоклавных растворах. Чем выше последние, тем больше достигаемая этим методом степень извлечения избыточной соды. Это дает возможность при выщелачивании трудновыщелачиваемых вольфрамовых продуктов повысить содовый эквивалент до любой желаемой величины, чтобы при одностадийном процессе выщелачивания достигалось максимальное извлечение вольфрама в раствор.

Библиография

1. Масленицкий И.Н., Доливо-Добровольский В.В., Доброхотов Г.Н., Соболев С.И., Чугаев Л.В., Беликов В.В. Автоклавные процессы в цветной металлургии. – М.: Металлургия, 1969. – С. 87.
2. Малахов Д.А. Автоклавное выщелачивание вольфрамитовых продуктов // Сборник материалов по применению автоклавных процессов в металлургии цветных и драгоценных металлов. – М.: ЦИИН ЦМ, 1960. – С. 72–80.
3. Малахов Д.А. Применение автоклавно-содового процесса для переработки труднообогатимых вольфрамитовых продуктов. – Магадан: ВНММ-I, 1959. – С. 15–19.
4. Малахов Д.А., Тараканов Б.Н. Регенерация соды из растворов автоклавного выщелачивания вольфрамовых полупродуктов. – Магадан: Бюллетень ЦИИНМ, 1961. – № 1. – С. 38–40.

5. Pilloton R.L., Crowley C.E. A phase equilibrium study of the system $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--H}_2\text{O}$ // J. Electrochem. Soc. – 1960. – V. 107, № 2. – P. 122–126.
6. Пат. 2963363 (США). Sodium Carbonate recovery.
7. А.с. 683250 (СССР). Способ регенерации соды из вольфрамсодержащего раствора.
8. Садыков В.Г., Фортунатов Н.С., Пащенко А.М., Степанов А.М. Опытнo-промышленная проверка регенерации соды из вольфрамовых растворов // Химия и технология молибдена и вольфрама: тезисы докладов IV Всесоюзного совещания. – Ташкент, 1980. – С. 212–216.
9. Фортунатов Н.С., Садыков В.Г., Юркевич Ю.Н. Непрерывная кристаллизация соды из щелочных вольфрамовых растворов // Химическая технология. – Киев, 1975. – № 03 (81). – С. 8–9.

**ФОТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА С ПОМОЩЬЮ
ПОРОШКООБРАЗНЫХ СОЛЕЙ И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ**

Паштова Л.Р., *Конгапшев А.А., Биногерова Ф.А., Маржохова Е.Б., Гадзаева Р.А.

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

***asker.kongapshev.93@bk.ru**

В работе рассматривается возможное решение проблемы деградации полибутилентерефталата под действием температуры, света и кислорода.

Ключевые слова: полибутилентерефталат, фотостарение, фотостабилизация, экранирование.

**PHOTOSTABILIZATION OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE
USING POWDERED SALTS AND OXIDES METAL**

Pashtova L.R., Kongapshev A.A., Binogerova F.A., Marzhohova E.B., Gadzaeva R.A.

Kabardino-Balkarian State University

The paper discusses a possible solution to the problem of degradation of polybutylene terephthalate under the influence of temperature, light and oxygen.

Key words: polybutylene terephthalate, photodegradation, photostability, shielding.

В последнее время наблюдается непрерывный рост объема производства полимерных материалов. Соответственно расширяются и области их применения. В связи с этим большое значение приобретают вопросы повышения качества, надежности и долговечности получаемых из них изделий. Одним из наиболее существенных недостатков всех полимерных материалов является их низкая светостойкость. Эту проблему можно решить с помощью светостабилизации промышленно выпускаемых полимеров. В этом случае удастся за короткие сроки придать полимерному материалу необходимые свойства. Достигается это введением в полимер различных добавок многоцелевого характера [1–4].

Цель настоящей работы состояла в изучении разных методов фотостабилизации ПБТФ, а также возможности использования оксидов и солей металлов в этом процессе.

Работа заключалась в поиске эффективных фотостабилизаторов, действующих как по механизму дезактивации возбужденных состояний, так и по механизму экранирования с целью повышения ПБТФ к действию УФ-света.

Добавка любого поглощающего вещества снижает интенсивность света, действующего на полимер. Если добавка и в основном, и в возбужденном состояниях химически инертна, то в её присутствии скорость фотохимического превращения полимера станет меньше. Этот эффект снижения скорости за счёт ослабления света добавкой называют эффектом экранирования. Процесс деградации протекает, таким образом, только в тонком поверхностном слое. Образующееся при поглощении света возбужденное состояние светостабилизатора дезактивируется в результате одного из ниже перечисленных процессов:

1. Люминесценция. Светостабилизатор люминесцирует (флуоресцирует или фосфоресцирует) с большей длиной волны, чем та, которую он первоначально поглотил. В некоторых случаях люминесценция может поглощаться полимером, что вызовет его фотодеструкцию.

2. Внутренняя конверсия. В этом случае поглощённая энергия превращается в колебательную энергию путём безызлучательного процесса без изменения спина.

3. Интеркомбинационная конверсия. Абсорбер ультрафиолета переходит в триплетное состояние, в котором может происходить фотохимическая перегруппировка.

Порошкообразные металлы очень хорошо отражают ультрафиолетовый свет. В то же время порошок металла в полимерной матрице может действовать как набор случайным образом расположенных зеркал, что приводит к многократному отражению света, проходящего через полимер. Очевидно, наблюдаемый эффект будет сильно зависеть от концентрации порошка, размеров частиц и природы металла. Однако в литературе отсутствуют данные о том, как влияют неорганические светостабилизаторы на фотоокисление ПБТФ. В связи с этим в работе предпринята попытка изучить изменение физико-химических свойств ПБТФ, стабилизированного неорганическими пигментами при фотоокислительной деструкции [5–8].

Для предохранения полимеров от действия света используют большое число пигментов различных видов. Пигменты, которые непрозрачны для ультрафиолетового света, ведут себя как экраны, отражающие УФ-свет и ограничивающие его проникновение в полимеры. Не все полимеры можно в одинаковой мере стабилизировать данным пигментом вследствие различия спектров поглощения пигментов и полимеров. Другими важными факторами, обуславливающими возможность применения пигментов, являются их диспергируемость и влияние на физические свойства полимеров. Также очень важна химическая природа пигментов.

Активность неорганических пигментов связана с их полупроводниковыми свойствами [2, 9, 10]. Например, поглощение света в области длин волн меньше 380 нм может приводить к переносу электронов в зону проводимости. Эти электроны поглощаются кислородом на поверхности пигмента. При этом в кристаллической решётке остаются положительные «дырки». Кроме того, при облучении пигментов удаляются электроны из кристаллической решётки. Возникающие дефекты вновь окисляются молекулярным кислородом. Реакционную способность оксидов металлов связывают с возникновением анион-радикалов кислорода $O_2^- \cdot$ и $O^- \cdot$. В некоторых работах получены доказательства образования перекисей металлов и атомарного кислорода [1, 3].

Выводы

1. Светоотражающие свойства металлов в ПБТФ сильно зависят от концентрации порошка, размеров частиц и природы металла.
2. В роли фотостабилизаторов можно использовать оксиды и соли металлов.
3. Получены композиты ПБТФ с $BaSO_4$, Cr_2O_3 , WO_3 , физико-химические свойства которых планируется исследовать.

Библиография

1. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. – М.: Мир, 1978. – 675 с.
2. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. – М.: Химия, 1979. – 344 с.
3. Zimmerman H. Hiermisehe and thermooxy dative attouproesse des Polyethelenterephthalate // Plast. and Kautsch. – 1981. – V. 28, № 8. – P. 433–437.
4. Коварская Б.М., Блюменфельд А.Б., Левантовская И.И. Термическая стабильность гетероцепных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 263 с.
5. Hare Clive H. Photolitically induced degradation – effects of pigments // J. Prot. Coat. and Lining. – 2000. – V. 17, № 4. – С. 54–64.
6. Tullo A.H. Plastics. Additives steady evolution // Chem. and Eng. News. – 2000. – V. 78, № 49. – P. 21–31.
7. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов. – Л.: Химия, 1983. – 288 с.
8. Гладышев Г.П., Ершов Ю.А., Шустова О.А. Стабилизация термостойких полимеров. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
9. Паштова Л.Р. Фотостабилизация ПБТФ УФ-абсорберами различного механизма действия: дис.... канд. хим. наук. – Нальчик, 2004. – 116 с.
10. Борукаев Т.А., Машуков Н.И., Микитаев А.К. Стабилизация и модификация полибутилентерефталатов различными добавками. – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2002. – 80 с.

РАЗРАБОТКА ОРГАНОГЛИНЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ

*Цурова А.Т., Бесланеева З.Л., Мамхегов Р.М., Хаширова С.Ю., Микитаев А.К.

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

*tsaurova.ashat@yandex.ru

В статье приведены результаты исследования влияния алкилдиметилбензиламмоний хлорида и капролактама на структуру и свойства бентонитовой глины месторождения «Герпегеж» Кабардино-Балкарской Республики. Сочетанием методов ИК-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, дифференциального термического анализа выявлено влияние модификаторов при их отдельном и совместном использовании, последовательности применения при обработке слоистого силиката на свойства получаемой органоглины. Разработаны термостабильные органоглины, которые можно использовать как функциональные наполнители для полимеров, содержащих полярные и/или ароматические группы, и обладающие температурой переработки до 300 °С.

Ключевые слова: органоглина, монтмориллонит, катапав, капролактамы, полимер.

DEVELOPMENT OF ORGANO-MODIFYING HEAT-RESISTANT POLYMER MATRICES

Tsurova A.T., Beslaneeva Z.L., Mamhegov R.M., Khashirova S.Yu., Mikitaev A.K.

Kabardino-Balkarian State University

In this article presents the results of research of influence of alkyl dimethyl benzylammonium chloride and caprolactam on the structure and properties of bentonite clay deposits «Gerpegez» of Kabardino-Balkarian Republic. A combination of methods of IR-spectroscopy, X-ray-diffraction, electron microscopy, differential thermal analysis revealed the impact of modifiers in their separate and joint use, the use of the sequence in the processing of the layered silicate in the properties of the resulting organoclay. Developed the thermostable organoclay that can be used as functional fillers for polymers containing polar and/or aromatic groups and having processing temperatures up to 300 °C.

Key words: organoclay, montmorillonite, catapav, caprolactam, polymer.

Введение. Гидрофильность алюмосиликатов является причиной их несовместимости с органической полимерной матрицей – это основная проблема, которую приходится преодолевать при создании полимерных нанокомпозитов. Эта проблема может быть решена путем модификации глины органическим веществом. Модифицированные слоистые алюмосиликаты (органоглина) имеют следующие преимущества: 1) хорошо диспергируются в полимерной матрице [1]; 2) взаимодействуют с цепочкой полимера [2].

При выборе модификатора необходимо учитывать, какие свойства нужно придать органоглине. Например, необходимость повысить термостойкость органоглины в связи со спецификой получения нанокомпозита делает более предпочтительным поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые разлагаются при нагревании при наиболее высокой температуре. Качество органоглины зависит не только от состава ПАВ, но и от качества самих глинистых частиц. Если в исходном сырье имеются дефекты кристаллической решетки монтмориллонита (изгибы слоев, микросбросы, разрывы октаэдрических и тетраэдрических слоев, образование выпуклых и вогнутых поверхностей), то разрушается их плотная упаковка и, соответственно, это может отрицательно влиять на качество конечного продукта – органоглины. В работе [3, 4] рассмотрены основные факторы, влияющие на качество органобентонита: катионный состав межплоскостного расстояния в бентоните, качество глины (отсутствие дефектов кристалли-

ческой решетки монтмориллонита), емкость катионного обмена бентонита, состав ПАВ (количество хвостов органической молекулы, их длина и химический состав), количество ПАВ.

Основным видом органоимодификаторов, используемых для глинистых материалов, являются четвертичные соли аммония (ЧСА) и их производные. Чаще всего в качестве модификаторов поверхностных свойств глины используют ПАВ, в которых число углеродных атомов колеблется от 6 до 20 [5]. Являясь катионно-активными ПАВ, молекулы ЧСА включают в себя углеводородные (алкильные) цепи различной длины, а также функциональные группы, такие как гидроксиэтильная, полиоксиэтиленовая, бензильная, винильный радикал и др. [6, 7].

Четвертичные алкиламмониевые катионы могут вытеснять ионы Na^+ с обменных позиций в монтмориллоните (ММТ), причем увеличение числа углеродных атомов в неполярных алифатических группах способствует более эффективному вытеснению межслоевых катионов.

В работе в качестве модификатора слоистого алюмосиликата – монтмориллонита использован алкилдиметилбензиламмоний хлорид (катапав – КАТ) и капролактam (КАП), исследовано влияние модификаторов при их отдельном и совместном использовании, последовательности применения при обработке слоистого силиката на свойства получаемой органоглины.

Методы исследования. Рентгеноструктурный анализ органоглин проводили с использованием дифрактометра ДРОН-6 (2θ в интервале от 1 до 30; шаг 0,05; 1 град/мин) и порошкового дифрактометра D2 PHASER (Bruker) в центре коллективного пользования оборудованием «Рентгеновская диагностика материалов».

Структуру нанокомпозитов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500 F фирмы JEOL (Япония). Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов при энергии первичного пучка 1 и 5 кэВ.

ИК-спектральные исследования проводили на ИК-спектрометре «SPECTRUM TWO» фирмы Perkin Elmer с использованием порошкообразных или гранулированных образцов в диапазоне от 4000 до 450 cm^{-1} .

Измерение твердости по Шору (шкала D) проводилось согласно ГОСТ 24621-91 на твердомере Hildebrand. Измерялись значения максимальной твердости и твердости после прохождения процессов релаксации, после 1 секунды и после 10 секунд пребывания образца под нагрузкой соответственно.

Термостойкость образцов изучали методом термогравиметрического анализа на дериватографе «Perkin Elmer TGA 4000» в атмосфере воздуха при скорости нагревания 5 град·мин⁻¹ от 30 до 700 °С.

Обсуждение результатов. Особенности взаимодействия органоимодификаторов с базальными поверхностями монтмориллонита изучали методом ИК-спектроскопии. На рис. 1 представлены ИК-спектры исходного монтмориллонита и его модифицированных форм.

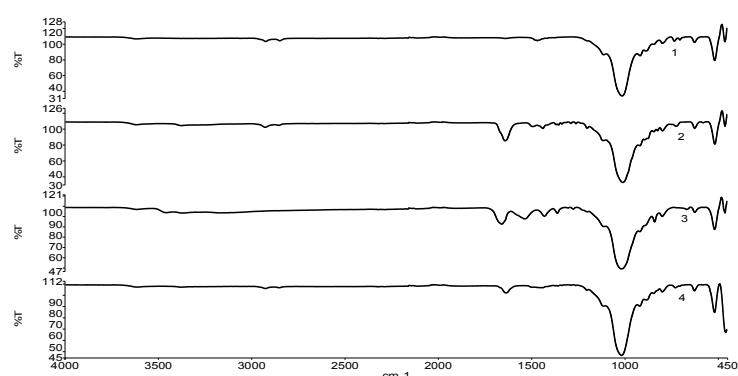


Рис. 1. ИК-спектры монтмориллонита, модифицированного
1 – 30 % КАТ, 2 – 30 % КАП, 3 – 20 % КАП+10 % КАТ, 4 – 10 % КАТ+20 % КАП

ИК-спектры монтмориллонита, модифицированного капролактамом (КАП) и катапавом (КАТ), приведенные на рис. 1, показывают, что наилучшее взаимодействие с минералом достигается в случае использования смеси органоимодификаторов КАП с КАТ.

Структуру полученных органоглин исследовали методом растровой электронной микроскопии (рис. 2).

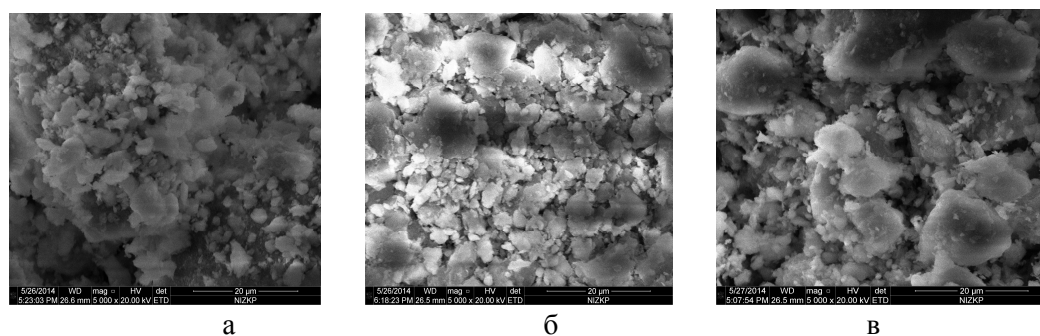


Рис. 2. Микрофотография РЭМ монтмориллонита (а), модифицированного КАП (б) и смесью КАП с КАТ (в)

Как видно из рис. 2, модификация ММТ смесью КАП с КАТ наиболее эффективно действует на структуру ММТ, по сравнению с КАП.

Исследование морфологии пленок ММТ и его органоимодификаций при сканировании в контактном режиме показало изменение поверхности ММТ после его обработки КАТ и смесью КАТ с КАП.

Дифрактограммы, полученные для разработанных органоглин, типичны для органоимодифицированного монтмориллонита. Для всех составов наблюдается смещение пика $2\theta = 7,5$, отвечающего за расстояние между базальными поверхностями глины в малоугловую область, и свидетельствует о внедрении органического соединения в галереи слоистого силиката.

Значения межплоскостных расстояний в полученных органоглинах, рассчитанные по положениям базальных рефлексов, приведены в таблице.

Таблица

Межпакетное расстояние в полученных органоглинах

Состав органоглины	Межплоскостное расстояние d_{001} , нм
ММТ+КАТ	1,9
ММТ+КАП	1,32
ММТ+КАТ+КАП	2,5

Важнейшим фактором получения слоисто-силикатных нанокомпозиов является наличие или отсутствие воды на внешних или внутренних базальных поверхностях ММТ или органоглины. Как показали данные рентгенодифракционных исследований, при модификации монтмориллонита капролактамом (КАП) толщина каждого алюмосиликатного слоя ММТ в процессе органоимодификации практически не изменяется (от 1,2 нм у исходного ММТ до 1,32 при модификации КАП). Это означает, что процесс проникновения КАП в межплоскостные пространства ММТ осуществляется благодаря образованию мостиковых связей между гидроксильными группами поверхности алюмосиликата и аминогруппами капролактама.

В случае же использования совместно с капролактамом катионно-активного катапава (КАТ) на первой стадии происходит реакция между четвертичными аммониевыми катионами КАТ и межслоевыми ионами натрия, и расстояние между силикатными пластинами ММТ увеличивается с 1,2 нм в исходном ММТ до 1,9 нм, способствуя более легкому проникновению в ММТ капролактама и дальнейшему увеличению расстояния между силикатными пластинами ММТ до 2,5 нм.

Детально изучены термические свойства монтмориллонита, модифицированного предложенными модификаторами.

При термогравиметрическом изучении ММТ, модифицированного КАТ, КАП, а также их смесью, показано, что замещение молекул воды, координированных вокруг обменных катионов минерала, при использовании капролактама не так значительно по сравнению с катапавом и смесью модификаторов (рис. 3). Это позволяет подтвердить данные ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного

анализа о более выраженном взаимодействии смеси органоимодификаторов КАП+КАТ с базальными поверхностями ММТ.

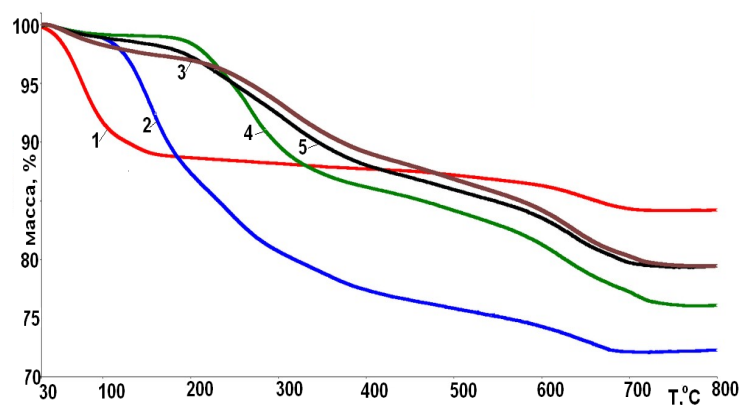


Рис. 3. Термогравиметрические кривые: ММТ (1); ММТ+капролактaм (2); ММТ +смесь капролактaма и катапaва (3,5); ММТ+катапaв (4)

Получен органоимодифицированный монтмориллонит (ОММТ) нового типа с повышенной термостабильностью. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что ОММТ, полученный последовательной модификацией, может быть использован в качестве функционального наполнителя для полимеров, содержащих полярные и/или ароматические группы и обладающих температурой переработки до 300 °С.

Библиография

1. Наседкин В.В., Боева Н.М. Изучение вещественного состава бентонитов Аккалканского месторождения, оценка промышленного значения месторождения. – М., 2008. – С. 114–121.
2. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Каладжян А.А., Бештоев Б.З., Микитаев А.К. Полимерные нанокомпозиты на основе органоимодифицированных слоистых силикатов – новый тип конструкционных материалов // II Международная конференция. – Нальчик, 2005. – С. 84–89.
3. Наседкин В.В., Демиденко К.В., Боева Н.М., Белоусов П.Е., Васильев А.Л. Органоглины. Производство и основные направления использования // Актуальные инновационные исследования: наука и производство. – 2012. – С. 2–8.
4. Наседкин В.В., Квапта Ф.С., Стаханов В.В. Бентониты в производстве России. – М.: ГЕОС, 2001. – С. 47–54.
5. Неметаллические полезные ископаемые: справочное пособие / под ред. В.П. Петрова. – М.: Недра, 1984. – С. 75–81.
6. Maes A., Stul M.S., Cremers A. Layer charge-cation-exchange capacity relationships in montmorillonite // Clays and Clay Minerals. – 1979. – V. 27, № 5. – P. 54–63.
7. Бахов Ф.Н. Получение органоимодифицированного монтмориллонита с повышенной термической стабильностью // Наукoведение. – 2013. – № 3. – С. 96–103.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ,
СОДЕРЖАЩЕГО ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ИНСТРУМЕНТ
МОНИТОРИНГА ВОЗМОЖНОСТИ РЕЦИКЛИНГА ПОЛИМЕРА**

*** Шаов А.Х., Шетов Р.А., Хакяшева Э.В., Моллаева Ж.М.,
Шогенов Р.Р., Абрегов Р.А., Гажев И.З.**

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

*** ah_shaov@mail.ru**

Исследован характер влияния фосфоновой кислоты и ее кальциевой соли на показатель текучести расплава полиэтилена высокой плотности. Термостарение ПЭВП с содержанием 0,1–5,0 масс. % фосфорорганических соединений проводили в канале вискозиметра при 190 °С при разных временах экспозиции. По результатам термостарения рассчитывали термостабильность расплава полиэтилена и композиций на его основе.

Ключевые слова: полиэтилен, термостабильность, фосфорорганические соединения, рециклинг.

**RESEARCH OF THERMOSTABILITY OF THE HIGH DENSITY
POLYETHYLENE CONTAINING PHOSPHORIC ORGANIC COMPOUNDS
AS THE TOOL OF MONITORING OF POLYMER RECYCLING POSSIBILITY**

**Shaov A.Kh., Shetov R.A., Khakyasheva E.V., Mollaeva J.M.,
Shogenov R.R., Abregovich R.A., Gajev I.Z.**

Kabardino-Balkarian State University

The character of the influence of phosphonic acid and its calcium salt on HDPE melt flow is investigated. Heat aging of HDPE containing 0,1–5,0 wt. % organic phosphorus compounds carried in the viscometer channel at 190 °C for various exposure times. As a result of heat aging calculated the melt thermal stability of polyethylene and compositions thereof.

Key words: polyethylene, thermal stability, organophosphorus compounds, recycling.

Несмотря на давность и большое количество исследований в области экологически чистого производства проблема утилизации и переработки промышленных отходов остается актуальной и в наше время. Усугубляют положение отходы производства и применение полимеров различного класса.

Одним из термопластов, широко используемых в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства, является полиэтилен различных марок. Благодаря сочетанию многих ценных качеств полиэтилен имеет самый широкий диапазон применения.

Утилизация полиэтилена ставит технологов перед дилеммой: либо сжигать его, загрязняя атмосферу продуктами горения, либо закапывать в землю, где он хранится практически вечно (не распадаясь десятки и сотни лет).

Более рациональным приемом является утилизация, в которую включают такие направления, как пиролиз и рециклинг (повторная переработка).

Рециклинг полимерных отходов предполагает термостабильность их расплавов при переработке. Часто для этих целей приходится вводить в полимер стабилизаторы.

Оценку эффективности стабилизации расплава ПЭВП и композиций на его основе в настоящей работе проводили по изменению значений показателя текучести расплава после трехкратного экструдирования образцов.

Исследованные в работе полимерные композиции были получены введением в полиэтилен высокой плотности фосфорорганических соединений, а именно циклогексилфосфоновой кислоты и ее кальциевой соли – циклогексилфосфоната в количестве 0,1–5,0 массовых процентов (масс. %).

Композиции готовились при температуре 220–240 °С с использованием одношнекового экструдера. После каждого экструдирования образцы гранулировались и интенсивно перемешивались перед очередной подачей в бункер экструдера.

Исходный полиэтилен высокой плотности и полученные на его основе полимерные композиции исследовали на автоматическом капиллярном вискозиметре типа ИИРТ-А при температуре 190 °С и нагрузке 2,16 кг (ГОСТ 11645-73). Значения показателя текучести расплава (ПТР) определяли по известной формуле [1]: $\text{ПТР} = (m_{\text{ср}} \times \tau_0) / \tau$, где $\tau_0 = 600$ секунд – стандартное время испытаний для полиэтилена; τ – время истечения расплава в эксперименте; $m_{\text{ср}}$ – средняя масса вытекшего расплава из трех измерений.

По ходу определения ПТР ПЭВП и композиций на его основе параллельно мы проводили испытание образцов на термостабильность: в канале вискозиметра при стандартной для полиэтилена температуре образцы выдерживали соответственно в течение 5, 20, 40, 60, 80, 100 и 120 минут, после чего фиксировали значение показателя текучести расплава.

Полученные результаты исследований композиции «ПЭВП+циклогексилфосфоновая кислота» приведены на рис. 1.

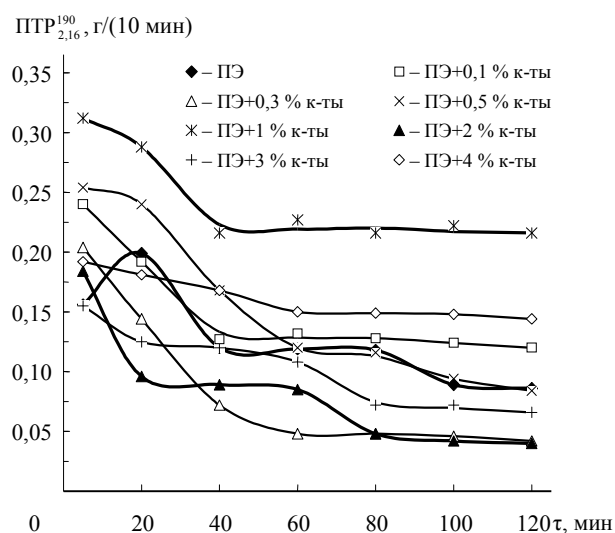


Рис. 1. Зависимость ПТР от времени термостарения τ для образцов ПЭВП и композиций на его основе с содержанием циклогексилфосфоновой кислоты

Как видно из рис. 1, введение в ПЭВП циклогексилфосфоновой кислоты дает схожую общую картину изменения индекса расплава. Если для чистого ПЭ наблюдается экстремальное (~ 30 %) повышение ПТР при $\tau = 20$ мин, то для всех остальных составов такого пика не наблюдается. Дальнейшая временная зависимость ПТР состоит в плавном снижении при 40–60-минутной экспозиции и некоторой стабилизации его значений. Более высокие фоновые значения ПТР присущи составам с 0,5 и 1,0 масс. % кислоты, остальные концентрации отличаются более низкими (до 3–4 раз) значениями показателя текучести расплава.

Представляло интерес сравнение влияния на реологические свойства ПЭВП циклогексилфосфоновой кислоты и ее кальциевой соли – циклогексилфосфоната кальция (ЦГФК). Как видно из рис. 2, резко выделяется временная зависимость ПТР композиции с содержанием 5 масс. % фосфоната кальция. Зависимость экстремальна с минимумами при значениях τ , равных 40 и 100 мин, значения ПТР в этих минимумах 0,15 и 0,10 г/(10 мин) соответственно, в то время как исходная величина ПТР – 0,23 г/(10 мин), на первом максимуме (80 мин) – 0,22 г/(10 мин), конечная точка (120 мин термостарения) – 0,18 г/(10 мин).

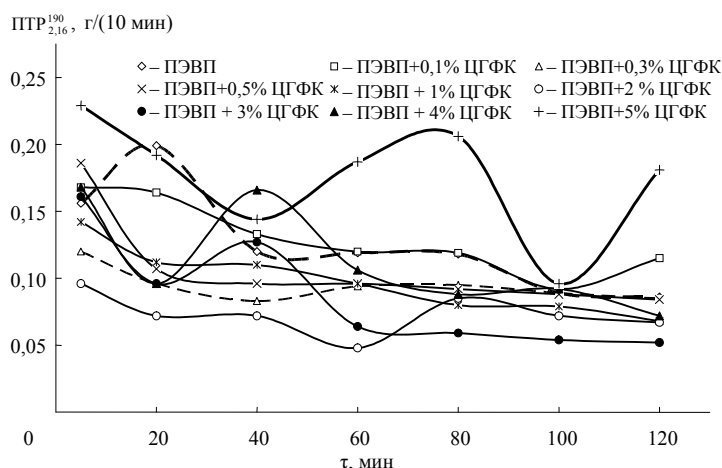


Рис. 2. Зависимость ПТР от времени термостарения τ для образцов ПЭВП и композиций на его основе с содержанием циклогексилфосфоната кальция в количестве 0,1, 0,3, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 (8) и 5,0 масс. %

Экстремальное поведение обнаруживают также временные зависимости ПТР образцов, содержащих 3 и 4 % циклогексилфосфоната кальция.

Остальные композиции показали себя примерно так же, как и исходный полимер, но фоновые значения ПТР оказались ниже, чем у исходного ПЭ, практически на всем временном интервале, у образцов одного состава, содержащего 2 % фосфоната кальция, и при $\tau > 50$ мин – в образцах с 3 % добавки.

Такое неоднозначное изменение ПТР со временем термостарения говорит о протекании, по крайней мере, нескольких процессов, влияющих как на химическую структуру исходной полимерной матрицы (сшивка, изменение межмолекулярного взаимодействия, термодеструкция и др.), так и надмолекулярной структуры полимера. Интерес представляет то обстоятельство, что наблюдается тенденция к уменьшению ПТР полимера с добавлением циклогексилфосфоната кальция. Причиной такого изменения могут быть как процессы деструкции (сшивка), так и процессы совершенствования химической и надмолекулярной структуры композиционного материала по сравнению с исходным ПЭ.

Для дополнительного анализа результатов исследований, приведенных на диаграммах рис. 1 и 2, воспользуемся отношениями значений показателя текучести расплава образцов после термостарения при различных временах экспозиции, который известен в литературе [2, 3] как коэффициент термостабильности, например, $K_{40/5} = \text{ПТР}_{40} / \text{ПТР}_5$, где 40 и 5 – время термостарения в минутах.

Полимер считают термостабильным, если в течение времени (обычно 30 минут) показатель текучести расплава изменяется не более, чем на 15-20 %, т.е. отношение $\text{ПТР}_{30} / \text{ПТР}_5$ лежит в интервале $(0,85-0,8) \leq K \leq (1,15-1,2)$.

В связи с тем, что в наших исследованиях мы в качестве времени экспозиции образцов брали не 30 минут, а следующий набор – 20, 40, 60, 80, 100 и 120 минут, мы воспользовались временем в 40 минут, считая, что такой «отход» от общепринятого не будет некорректным. Также для сравнения наряду с «основным» коэффициентом: $K_1 = \text{ПТР}_{40} / \text{ПТР}_5 = K_{40/5}$ мы приводим и другие отношения для показателя текучести образцов при разных временах экспозиции: $K_2 = K_{80/5} = \text{ПТР}_{80} / \text{ПТР}_5$; $K_3 = K_{120/5} = \text{ПТР}_{120} / \text{ПТР}_5$.

С использованием приведенных для коэффициентов сокращений полученные результаты приведены на рис. 3 и 4.

Также представляет интерес сравнение наших результатов с литературными данными по определению коэффициента термостабильности при использовании широко известного импортного термостабилизатора для полиолефинов – Ирганокса-1010, которые были рассчитаны [4] для концентрации 0,1 масс. % и двух времен экспозиции: $K_1 = \text{ПТР}_{30} / \text{ПТР}_5 = 1,13$ и $K_2 = \text{ПТР}_{60} / \text{ПТР}_5 = 1,08$.

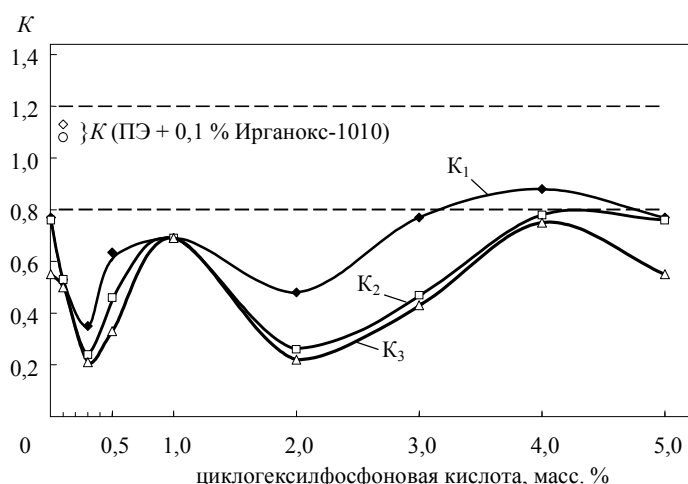


Рис. 3. Концентрационные зависимости коэффициента термостабильности расплава K композиций «ПЭВП + циклогексилфосфоновая кислота». Отдельными точками обозначены значения $K_{30/5}$ и $K_{60/5}$ для состава ПЭ + 0,1 % Ирганокса-1010. Пунктиром обозначены «оптимальные» максимум и минимум K из литературных источников

Значения K , как видно из рис. 3, входят в указанный «коридор» только один раз – K_1 для состава с 4,0 масс. % циклогексилфосфоновой кислоты. Во всех остальных случаях величины K_1 – K_3 находятся в пределах 0,2–0,8, обнаруживая экстремальную концентрационную зависимость. Максимальные значения K_1 – K_3 имеются у образцов с содержанием 1,0; 4,0 масс. % циклогексилфосфоновой кислоты, минимумы соответствуют 0,3 и 2,0 масс. % добавки. За исключением одного состава – с 1,0 масс. % кислоты, в остальных случаях наблюдается корреляция $K_1 > K_2 > K_3$. Таким образом, влияние времени термостарения на ПТР образцов композиций более однозначно (тенденция к снижению), чем влияние содержания добавки – циклогексилфосфоновой кислоты.

Что касается композиций «ПЭВП + циклогексилфосфонат кальция», то, во-первых, видно (рис. 4), что данная добавка в концентрации 0,1–0,3 масс. % выполняет роль «нейтрального» наполнителя, т.к. не оказывает заметного влияния на показатель текучести расплава полиэтилена высокой плотности.

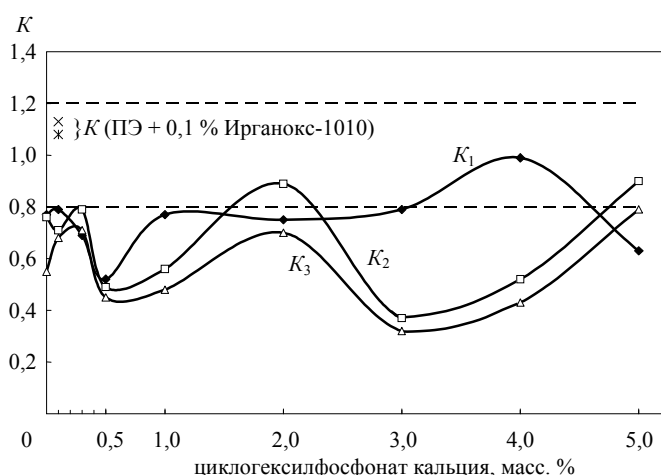


Рис. 4. Концентрационные зависимости коэффициента термостабильности расплава K композиций «ПЭВП + циклогексилфосфонат кальция». Обозначения те же, что на рис. 3

Кроме этого, в указанный коридор термостабильности расплава вписываются координаты на диаграмме, где $K_1 = 1,0$, и содержание ЦГФК равно 4,0 масс. %, а также $K_2 = 0,9$, и содержание ЦГФК равно 2,0 масс. %. Зависимости K_2 и K_3 также обнаруживают экстремумы (минимумы при содержании 0,5 и 3,0 масс. % ЦГФК и максимум при 2,0 масс. %). В целом, влияние циклогексилфосфоната кальция

ция можно охарактеризовать как несколько более стабилизирующее, однако и здесь необходимо иметь в виду, что большинство значений K находятся так же ниже нижней границы «оптимального» коридора.

Как было указано выше, причиной изменения ПТР при термостарении могут быть самые различные, возможно, противоположно направленные и даже конкурирующие по влиянию на структуру полимера процессы. В данном случае в значительной степени можно исключить влияние в процессе термостарения термоокислительных процессов, имея в виду специфику устройства канала прибора, затрудняющую доступ кислорода к полимеру и композиции. Кроме этого, ни в чистом ПЭВП, ни в образцах композиций, содержащих циклогексилфосфоновую кислоту и ее кальциевую соль, в результате ИК-исследований на спектрах после трехкратного экструдирования не обнаружено наличие кратных связей, которые обычно образуются при термообработке полиолефинов, в частности полиэтилена. Данный факт мы связываем с тем, что ненасыщенные связи, которые могли образовываться в полимерной матрице при первичном и вторичном экструдировании, в дальнейшем «исчезают» по причине сшивок макромолекул посредством разрыва π -связей ненасыщенных атомов углерода.

Общая оценка приведенных результатов изучения реологических свойств полиэтилена и композиций на его основе с содержанием некоторых органических производных пентавалентного фосфора позволяет предполагать, что в зависимости от поставленной задачи среди полученных композиций можно подобрать стабилизированные составы, удовлетворяющие тем или иным конкретным практическим требованиям, в частности для производства изделий на основе утилизируемого полиэтилена, обладающего высокими деформационно-прочностными характеристиками.

Библиография

1. Машуков Н.И. Стабилизация и модификация полиэтилена высокой плотности акцепторами кислорода: дис. ... докт. хим. наук. – М., 1991. – 422 с.
2. Паштова Л.Р. Фотостабилизация полибутилентерефталатов УФ-абсорберами различного механизма действия: дис. ... канд. хим. наук. – Нальчик, 2004. – 120 с.
3. Микитаев М.А. Полибутилентерефталат, композитные и нанокompозитные материалы на его основе: автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Нальчик, 2016. – 45 с.
4. Бесланеева А.Н. Стабилизация полиэтилена высокой плотности циклогексилфосфоновой кислотой и ее солями: дис. ... канд. техн. наук. – Нальчик, 2016. – 125 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИФЕНИЛЕНЭФИРСУЛЬФИДСУЛЬФОНОВ

*Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Жанситов А.А., Шаяева З.З.,

Шабатокова Р.Х., Кучменова Р.З., Хаширова С.Ю.

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

*shahmurzova.kamila@yandex.ru

Методом высокотемпературной поликонденсации синтезированы полифениленэфирсульфидсульфоны на основе 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-диоксидифенила и девятиводного сульфида натрия. Методом ИК-спектроскопии подтверждена структура синтезированных сополимеров. Исследованы реологические и термические свойства. Определена зависимость температуры стеклования от приведенной вязкости сополимеров.

Ключевые слова: полифениленсульфон, полифениленэфирсульфидсульфон, ИК-спектроскопия, термостойкость.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF POLYPHENYLENE ETHER SULFIDE SULFONE

Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Zhansitov A.A., Shaoyeva Z.Z.,

Shabatokova R.Kh., Kuchmenova R.Z., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

Copolymers based on 4,4'- dihydroxydiphenyl, nine aqueous sodium sulfide and 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone were synthesized by the method of high temperature polycondensation. By IR-spectroscopy been confirmed the structure of the synthesized copolymers. The rheological and thermal properties are investigated. The dependence of the glass transition temperature on the reduced viscosity of the polymer was determined.

Key words: polyphenylene sulfone, poly(phenylene ether sulfide sulfone) copolymers, IR-spectroscopy, heat resistance.

Полифениленсульфиды (ПФС) нашли широкое промышленное применение благодаря высоким механическим показателям, а также способности сохранять свойства при повышенных температурах, вплоть до 270 °С. Кроме этого ПФС характеризуются отличными электроизоляционными свойствами, негорючестью, низкой ползучестью, минимальным водопоглощением, высокой химической стойкостью, а также минимальной проницаемостью для большинства газов и жидкостей. Благодаря высоким эксплуатационным характеристикам изделия из ПФС используются в автомобильной промышленности и электротехнике [1, 2]. В настоящее время на мировом рынке имеется целый ряд производителей кристаллических ПФС: Phillips (США), Fortron Industries LLC (США), Ticona Technical Polymers (Германия), Kureha Chemical Industries Co. Ltd (Япония).

Разработка новых производных полифениленсульфидов и изучение механизмов их образования является перспективным направлением в химии полимеров. Несмотря на многочисленные патенты [3–10] в области синтеза сополимеров, а именно полифениленэфирсульфидсульфонов (ПФЭСС), данные полимеры остаются промышленно недоступными.

Настоящая работа посвящена исследованию синтеза ПФЭСС методом высокотемпературной поликонденсации 4,4'-дихлордифенилсульфона, 4,4'-диоксидифенила и девятиводного сульфида натрия в среде диметилацетамида (ДМАА). Мольное соотношение 4,4'-диоксидифенила и сульфида натрия 4:1.

Общая схема реакции получения ПФЭСС может быть представлена следующим образом:

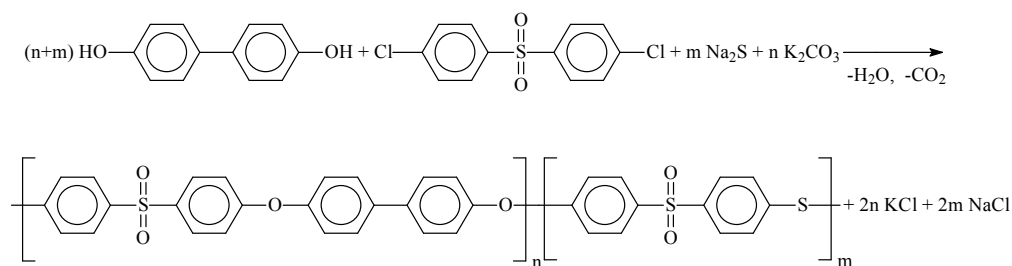


Схема 1

Как отмечают некоторые авторы [11, 12] при нагревании реакционной смеси (схема 1) до 130 °C наблюдаются цветовые переходы от бирюзовой окраски до желтой. Интенсивный цветовой переход связан с гидролизом сульфида натрия и образованием гидросульфида натрия, часть которого взаимодействует с 4,4'-дихлордифенилсульфоном, а другая – гидролизуется до гидроксида натрия, вступающего далее в реакцию с 4,4'-диоксидифенилом [10].

Исследование синтеза ПФЭСС показало, что отогнанный из реакционной системы растворитель (ДМАА) приобретает светло-голубой оттенок, что связано с удалением из системы сероводорода [13]. В связи с этим сульфид натрия брали в избытке до 5 %.

Принципиальным отличием синтеза ПФЭСС от полисульфонов является удерживание в реакционной системе воды до образования гомогенного раствора, что обеспечивает взаимодействие сульфидсодержащих мономеров с 4,4'-дихлордифенилсульфоном. Попытки проведения синтеза без удерживания воды или при введении в реакционную систему безводного сульфида натрия привели к получению полимера с низкой приведенной вязкостью (0,1–0,13 дл/г).

Строение синтезированных сополимеров исследовали методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры записывались на Фурье-спектрометре «Spectrum Two» фирмы «PerkinElmer» в диапазоне 4000 – 450 см⁻¹ со спектральным разрешением 0,4 см⁻¹.

На ИК-спектрах ПФЭСС (рис. 1) имеются все полосы поглощения характерные для полифениленсульфонов. Валентные колебания связей C-H_{аром} характеризуются слабой интенсивностью и проявляются в виде двух пиков с максимумами 3037 и 3066 см⁻¹. Скелетные колебания ароматических углерод-углеродных связей проявляются полосами с максимумами 1584 и 1486 см⁻¹. Симметричными и антисимметричными колебаниями группы SO₂ проявляются в виде расщепленной полосы с максимумами в области 1322 и 1294 см⁻¹, а также второй расщепленной полосой с максимумами в области 1164 и 1149 см⁻¹ соответственно. Интенсивная полоса в области 1235 см⁻¹ связана с асимметричными валентными колебаниями группы C-O.

При этом на спектрах ПФЭСС наблюдается усиление полос с максимумами 755, 637 и 602 см⁻¹, обусловленное колебаниями связи C-S.

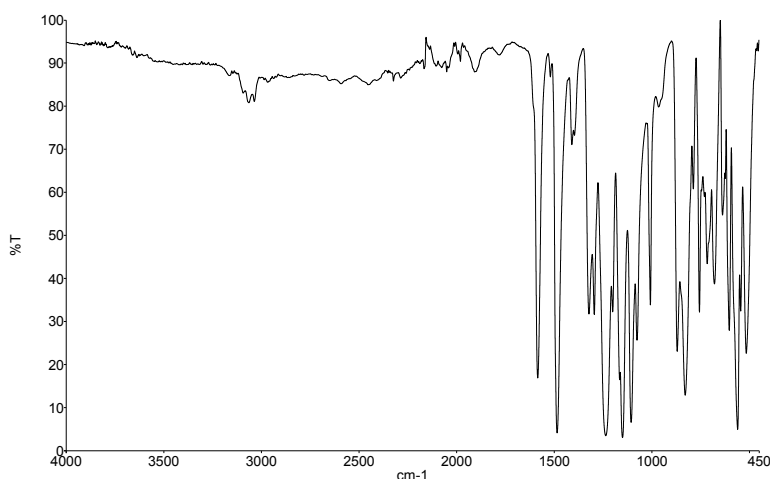


Рис. 1. ИК-спектр полифениленэфирсульфидсульфона

Как было отмечено, ранее синтез ПФЭСС протекает с цветовыми переходами от бирюзового до желтого цветов. При температуре выше 130 °С реакционная система приобретает желтый цвет и не меняется на протяжении всего синтеза, что свидетельствует о начале собственно поликонденсации, процесс которой исследовали методом отбора проб.

Первую пробу отобрали через три часа после отгона воды, последующие пробы отбирались через каждый час с целью изучения зависимости приведенной вязкости от продолжительности синтеза (рис. 2).

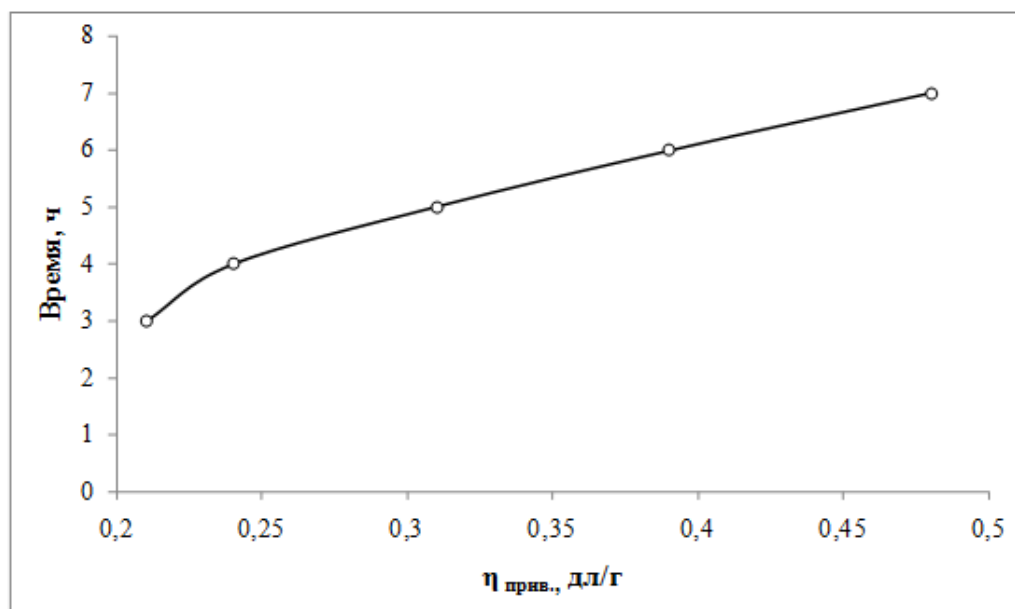


Рис. 2. Динамика роста приведенной вязкости в синтезах ПФЭСС

По окончании поликонденсации реакционную массу разбавляли ДМАА, отделяли полимер от полученных в ходе реакции солей, высаждали в подкисленную воду и многократно промывали горячей дистиллированной водой.

Термические свойства полученных сополимеров исследовали методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора «PerkinElmer DSC 4000» и методом термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе «PerkinElmer TGA 4000» при скорости нагрева 5 °С/мин в атмосфере воздуха.

Исследование синтезированных сополимеров методом ДСК показало, что синтезированные сополимеры характеризуются одной температурой стеклования, что говорит об однофазном состоянии этих систем, при этом пика плавления, характерного для кристаллического ПФС, не наблюдается.

Анализ кривых ТГА показал (табл. 1), что ПФЭСС являются термостойкими материалами, потеря 2 % веса происходит выше 478 °С, при этом деструкция полимера проходит в 2 стадии без образования коксового остатка.

Таблица 1

Термические и реологические свойства ПАЭСС

$T_{2\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	T_g	$\eta_{\text{прив}}$	ПТР, г/мин
478	505	525	216	0,46	7
483	517	541	220	0,65	2

С целью изучения зависимости температуры стеклования сополимеров от приведенной вязкости синтезирована серия сополимеров ПФЭСС с различными значениями молекулярной массы. Как видно из результатов, представленных на рис. 3, после достижения значения приведенной вязкости более 0,45 дЛ/г дальнейший рост температуры стеклования резко замедляется и при вязко-

сти 0,65 дЛ/г составляет 220 °С. При этом образцы с приведенной вязкостью выше 0,5 дЛ/г обладают низким значением ПТР, что затрудняет их дальнейшую переработку.

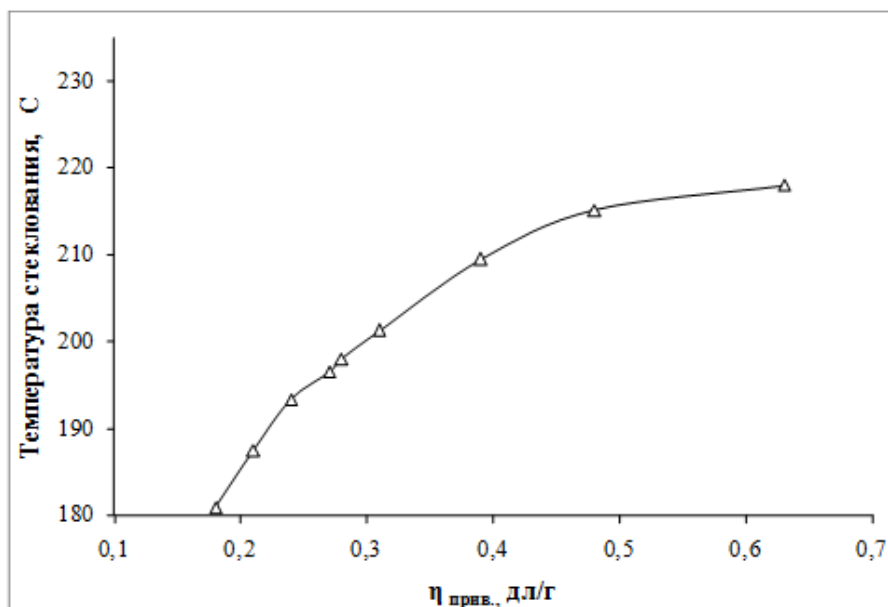


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования ПФЭСС от приведенной вязкости сополимеров

Таким образом, исследование синтеза ПФЭСС показало, что образование сополимеров с высокими значениями приведенной вязкости достигается введением в реакционную систему избытка девятиводного сульфида натрия. Полученные сополимеры являются аморфными, а по своим термическим свойствам не уступают полифениленсульфону и превосходят полисульфон.

Библиография

1. Мурзаканова М.М., Борукаев Т.А., Лигидова М.М. Полифениленсульфид — высокоэффективный полимер современной промышленности // Известия КБГУ. — 2015. — Т. 5, № 6. — С. 58–62.
2. Сенатов Ф.С., Максимкин А.В., Ергин К.С. Исследование структуры покрытий на основе полифениленсульфида методом сканирующей электронной микроскопии и оптической профилометрии // Современные проблемы науки и образования. — 2012. — № 5. — С. 129–135.
3. Патент USA 3354129. Production of polymers from aromatic compounds / Edmonds J.T., Hill H.W., Phillips PC, 1967.
4. Патент USA 3919177. P-phenylene sulfide polymers / Campbell R.W; Phillips PC, 1975.
5. Патент USA 4016145. Production of aromatic sulfide/sulfone polymers / Campbell R.W, Phillips PC, 1977.
6. Патент USA 4016145. Aromatic sulfide/sulfone polymer production / Campbell R.W; Phillips PC, 1978.
7. Патент USA 4127713. Aromatic sulfide/sulfone polymer production / Campbell R.W.; Phillips PC, 1978.
8. Патент USA 4808698. Production of aromatic sulfide/sulfone polymers / Bobsein R.L., Clark E.; Phillips PC, 1989.
9. Патент USA 4988796. Process for preparing poly(arylene sulfide sulfone) / Clifton M.D., Geibel J.F.; Phillips PC, 1991.
10. Сергеев В.А., Неделькин В.И., Лепилин В.Я. Синтез полифениленсульфидсульфонов поликонденсацией 4,4-дигалогеноароматических соединений с сульфидом натрия // Высокомолекул. соедин. — 1978. — Т. 20, № 7. — С. 139–142.
11. Allam C., Liu K.J., McGrath J.E., Mohanty D.K. Preparation and properties of novel aromatic poly(thioethers) derived from 4,4-thiobisbenzenethiol // Macromol. Chem. Phys. — 1999. — № 200 (8). — P. 1854–1862.
12. Трофимов Б.А., Амосов С.В. Дивилсульфид и его производные. — Новосибирск: Наука, 1983. — 264 с.
13. Дорошенко Ю.Е., Ловков С.С., Чеботарев В.П. Исследование синтеза и свойств полиариленэфирсульфидсульфонов // Пластические массы. — 2011. — № 1. — С. 35–39.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ИТТРИЯ
НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ В РАСПЛАВЕ KCl–NaCl МЕТОДОМ
ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

***Шогенова Д.Л., Мариева-Бозиева М.А., Хахова М.Р.,**

Курашинова М.З., Жаникаева З.А., Кушхов Х.Б.

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

***dinarashogen@mail.ru**

Исследован процесс электровосстановления иттрия на серебряном электроде в расплаве KCl–NaCl при 923 К методом циклической вольтамперометрии. Найдено, что механизм разряда комплексных хлоридных частиц, содержащих ионы иттрия, описывается одной трехэлектронной стадией.

Ключевые слова: иттрий, электровосстановление, расплавы, циклическая вольтамперометрия, электрохимический синтез.

**RESEARCH OF PROCESSES OF YTTRIUM ION
ON A SILVER ELECTRODE IN KCl–NaCl MELTS AT 923 K
THE METHOD OF CYCLIC VOLTAMMETRY**

Shogenova D.L., Marieva-Bozieva M.A., Khakhova M.R.,

Kurashinova M.Z., Zhanikaeva Z.A., Kushchov H.B.

Kabardino-Balkarian State University

The process of electroreduction of yttrium is investigational on a silver electrode in KCl–NaCl melts at 923 K the method of cyclic voltammetry. It is found that mechanism of digit o complex particles, described by one three-electronic stage.

Key words: yttrium, electroreduction, melts, ciclic voltammetry, electrochemical synthesis.

Материалы на основе иттрия и редкоземельных элементов находят широкое применение во множестве областей: черная металлургия и металлургия специальных сплавов, полупроводниковая электроника и лазерная техника; производство постоянных магнитов и изготовление новых типов катализаторов, оптических стекол, люминофоров и т.д. Литературные данные по строению, физико-химическим и электрохимическим свойствам галогенидных расплавов, содержащих ионы иттрия, довольно ограничены. Известно, что ионы иттрия в хлоридных расплавах существуют в виде устойчивых хлоридных комплексов YCl_6^{3-} со степенью окисления +3 [1, 2]. Что же касается электрохимических процессов с участием ионов иттрия, то в основном имеются единичные работы по восстановлению ионов иттрия на молибденовом, никелевом и платиновом электродах [3–7]. При этом, по мнению различных авторов, реализуется как одноступенчатое, так и многоступенчатое электровосстановление ионов иттрия.

Одним из наиболее перспективных способов получения соединений иттрия, на наш взгляд, является электрохимический синтез из расплавленных галогенидов.

Методика эксперимента. Исследование электрохимического поведения ионов иттрия проводилось вольтамперометрическим методом при стационарном и нестационарных режимах поляризации в трехэлектродной ячейке. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) получали с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30, сопряженного с компьютером, а также с помощью импульсного потенциостата ПИ–50–1. Использовалась печь сопротивления, нагревательным элементом которой служили силитовые стержни. Вблизи стержней в корундовом чехле помещался датчик температуры (хромель-алюмелевая термопара). Анодом и одновременно контейнером для

расплава служил стеклоуглеродный тигель. Оксидная керамика, используемая в качестве мембран в электродах сравнения, не совместима с галогенидными расплавами, содержащими ионы редкоземельных металлов и иттрия, которые обладают большой способностью к связыванию ионов кислорода и образуют труднорастворимые в хлоридах щелочных металлов оксиды и оксихлориды РЗМ. Поэтому был использован платиновый электрод, скрученный в спираль, площадь которого более чем на порядок превышала площадь катода. Ион иттрия вводился в расплав в виде безводного хлорида иттрия, который был осушен с помощью тетрахлорида углерода. Все эксперименты проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона в герметичной ячейке. В качестве исходных солей брались хлориды калия, натрия и цезия квалификации «ч.д.а.», перекристаллизованные и тщательно осушенные в процессе вакуумирования при ступенчатом нагревании до 573–620 К. До эксперимента хлориды сплавлялись в необходимой пропорции в атмосфере высокочистого аргона.

Результаты и обсуждение. Для исследования электровосстановления ионов иттрия на серебряном электроде в эвтектический расплав $KCl-NaCl$ (973 К) последовательно вводили трихлорид иттрия (рис. 1). Кривая 1 на этих рисунках представляет собой ЦВА расплава $KCl-NaCl$. О чистоте фонового электролита говорят отсутствие каких-либо волн на ней и низкий остаточный ток при относительно высоких отрицательных потенциалах. При добавлении YCl_3 порядка $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ при потенциалах $-(2,2 \div 2,3)$ В (относительно платинового электрода сравнения) на ЦВА появляется хорошо воспроизводимая волна восстановления ионов иттрия. Надо отметить, что нет ярко выраженного диффузионного пика.

Так как восстановление ионов иттрия происходит при достаточно отрицательных потенциалах ($-2,3$ В), близких к потенциалам разложения щелочных металлов, предельный ток и ток пика выражены неярко (рис. 1, пик А). Волны восстановления ионов иттрия на серебряном электроде несколько растянуты по оси потенциалов. На анодной части ЦВА наблюдаются две волны окисления продукта катодного цикла (при потенциалах порядка $-2,0$ В). Наличие второй волны мы связываем с образованием сплава с материалом электрода. Значительная разница в потенциалах катодного и анодного процессов ($-0,3$ В) может свидетельствовать о необратимости электродной реакции.

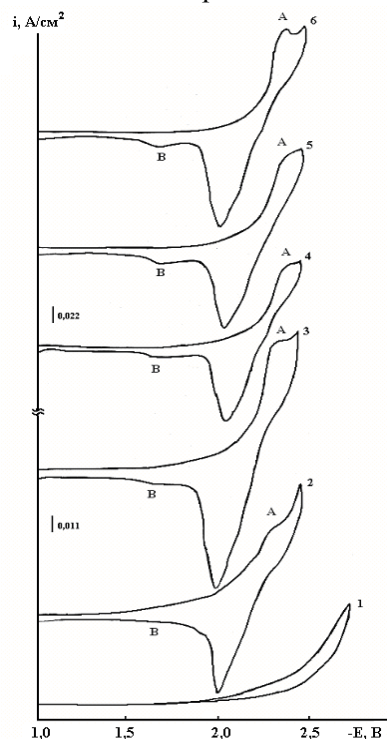


Рис. 1. ЦВА расплава $NaCl-KCl$, полученные на серебряном электроде, при последовательном добавлении YCl_3 : 1 – фоновый электролит $KCl-NaCl$; $C(YCl_3) \cdot 10^{-4}$, моль/см³: 2 – 1,16; 3 – 2,0; 4 – 2,9; 5 – 4,1; 6 – 5,0; $T = 973$ К; $V = 0,1$ В/с; $S = 0,2$ см²

Рентгенограмма снята с поверхности серебряной пластины после проведения потенциостатического электролиза из расплава NaCl-KCl-YCl_3 . Установлено, что при длительном электролизе на поверхности пластины образуется сплав Ag_2Y .

С увеличением концентрации трихлорида иттрия (порядка $4\text{--}5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) предельный ток пика проявляется более ярко, несмотря на то, что волны немного смещаются в отрицательную область потенциалов.

ЦВА расплава KCl-NaCl-YCl_3 , полученные на серебряном электроде при различных потенциалах возврата, приведенные на рис. 2, позволяют соотнести волны катодного восстановления и анодного окисления. Основная волна выделения металлического иттрия на катодной части ЦВА начинается при потенциале $-2,3$ В (кривая 3, пик А). Ей на анодной части ЦВА соответствует одна широкая волна растворения металлического иттрия, которая растет при увеличении потенциалов срыва. Вместе с основной волной также растет и характерное уширение волны (кривые 1–4, рис. 2).

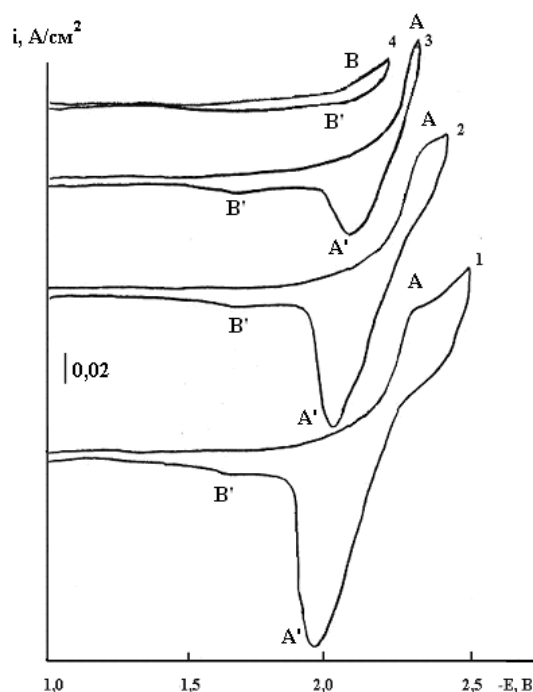


Рис. 2. ЦВА расплава KCl-NaCl-YCl_3 , полученные на серебряном электроде при различных потенциалах возврата $-E$, В; 1 – 2,5; 2 – 2,4; 3 – 2,3; 4 – 2,2; $C(\text{YCl}_3) = 2,9 \cdot 10^{-4}$, моль/см³; $T = 973$ К; $V = 0,1$ В/с; $S = 0,12$ см²

Увеличение скорости поляризации (рис. 3) приводит к пропорциональному росту волны восстановления и к незначительному смещению потенциала пика и полупика в область более отрицательных значений, а также к растягиванию волны по оси потенциалов. С увеличением скорости поляризации характерное уширение увеличивается.

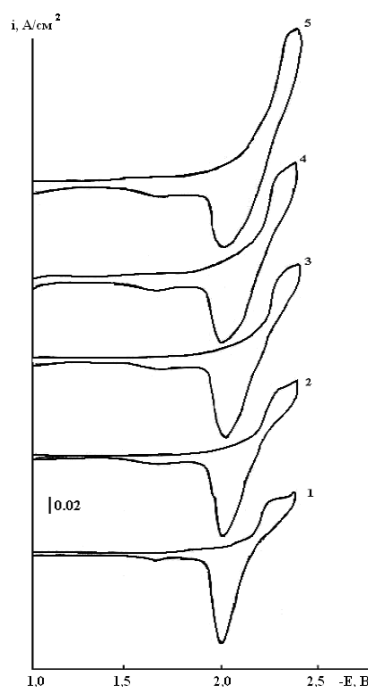


Рис. 3. ЦВА расплава KCl-NaCl-YCl_3 , полученные на серебряном электроде при различных скоростях поляризации V , В/с: 1–0,02; 2 – 0,05; 3 – 0,1; 4 – 0,2; 5 – 0,5; $C(\text{YCl}_3) = 2,9 \cdot 10^{-4}$ моль/см³; $T = 973$ К; $S=0,2$ см²

Обсуждение результатов исследования электровосстановления иттрия в расплаве KCl-NaCl . Для выяснения механизма электровосстановления ионов иттрия в хлоридном расплаве нами были проанализированы ЦВА, полученные на серебряном электроде по общеизвестным диагностическим критериям. Был проведен расчет тока, потенциалов пиков и полупиков, полуширины пиков при различных концентрациях YCl_3 и скоростях поляризации. Эти данные представлены в таблице.

Таблица

Электрохимические параметры электровосстановления YCl_3 в эквимольном расплаве NaCl-KCl на серебряном электроде; $T = 973$ К

$C(\text{YCl}_3)$, моль/см ³	V , В/с	i_p , мА/см ²	$I_p/V^{1/2}$, $\frac{\text{мА} \cdot \text{с}^{1/2}}{\text{см}^2 \cdot \text{В}^{1/2}}$	$-\varphi_p$, В	$-\varphi_{p/2}$, В	$\Delta\varphi$, В	n (по 3.2)	αn_a	n (по 3.1)
$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,043	0,310	-2,25	-2,2	0,05	-3,06	—	3,09
	0,05	0,050	0,223	-2,25	-2,19	0,06	2,63	—	—
	0,1	0,080	0,253	-2,28	-2,21	0,07	2,63	—	—
	0,2	0,087	0,195	-2,29	-2,22	0,07	2,63	2,2	—
	0,5	0,137	0,194	-2,3	-2,23	0,07	2,63	2,2	—
$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,062	0,443	-2,25	-2,19	0,06	-2,63	—	3,2
	0,05	0,080	0,357	-2,29	-2,22	0,07	2,83	—	—
	0,1	0,102	0,324	-2,3	-2,235	0,065	2,83	—	—
	0,2	0,120	0,268	-2,28	-2,225	0,065	2,83	—	—
	0,5	0,182	0,258	-2,33	-2,25	0,08	—	1,95	—
$4,1 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,065	0,460	-2,26	-2,21	0,05	-3,06	—	3,09
	0,05	0,087	0,390	-2,27	-2,21	0,06	2,83	—	—
	0,1	0,130	0,411	-2,3	-2,235	0,065	2,83	—	—
	0,2	0,150	0,335	-2,31	-2,245	0,065	2,63	—	—
	0,5	0,227	0,321	-2,35	-2,28	0,07	—	—	—
$5,0 \cdot 10^{-4}$	0,02	0,092	0,656	-2,21	-2,16	0,05	-2,83	—	3,18
	0,05	0,120	0,535	-2,24	-2,175	0,065	2,63	—	—
	0,1	0,147	0,466	-2,28	-2,21	0,07	2,63	—	—
	0,2	0,210	0,469	-2,28	-2,21	0,07	—	—	—
	0,5	0,335	0,473	-2,34	-2,24	0,1	—	1,9	—

Значение соотношения $\frac{i_d}{nFC} = (0,85 - 1,1) \cdot 10^{-3} \text{ см} / \text{с}$, характеризующего способ доставки электрохимически активных частиц к поверхности электрода, при стационарных условиях соизмеримо с величиной диффузионной константы χ . В интервале скоростей $0,02 \leq V \leq 0,2 \text{ В/с}$ наблюдается прямо пропорциональная зависимость тока пика от концентраций трихлорида иттрия, что также свидетельствует о диффузионном контроле процесса электровосстановления (рис. 4). При увеличении скорости поляризации ($0,5 - 1,0 \text{ В/с}$) появляется некоторый разброс значений.

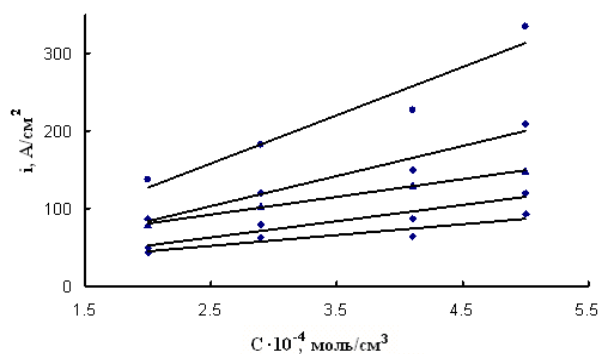


Рис. 4. Зависимость тока процесса электровосстановления YCl_3 в эвтектическом расплаве KCl-NaCl от концентрации YCl_3 на серебряном электроде. Скорость поляризации, В/с: 1–0,02; 2–0,05; 3–0,1; 4–0,2, 5–0,5; $T=973 \text{ К}$

Анализ стационарных ЦВА электровосстановления ионов иттрия по уравнению Гейровского-Ильковича дает число электронов $n \approx 3$. (рис. 5). Уменьшение значения соотношений $i_p/V^{1/2}$ с увеличением скорости говорит о переходе процесса электровосстановления ионов иттрия из обратимого в квазиобратимый, а при высоких скоростях ($V > 0,2 \text{ В/с}$) сказывается замедленность скорости переноса заряда.

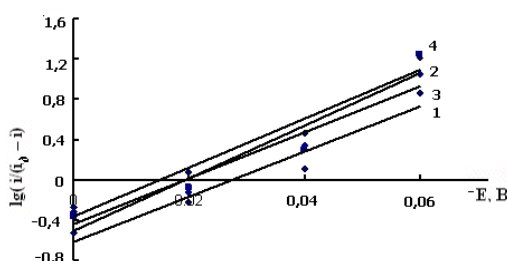


Рис. 5. Зависимость $\lg(i/(i_d - i))$ от ΔE при различных концентрациях на серебряном электроде в эквимольном расплаве KCl-NaCl при стационарной скорости поляризации $V=0,02 \text{ В/с}$; $C(\text{YCl}_3) \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$: 1 – 2,0; 2 – 2,9; 3 – 4,1; 4 – 5,0; $T=973 \text{ К}$

Значения полуширин пиков и рассчитанные по ним значения αn_α (по критериям Мацуды–Аябэ и Делахей) зависят от скорости поляризации. При низких скоростях поляризации значение αn_α близко к 3. Увеличение скорости поляризации приводит к уменьшению этого значения, что также свидетельствует о переходе к необратимому характеру стадии переноса заряда.

Рассчитанные нами значения коэффициентов диффузии ионов иттрия в эквимольном расплаве NaCl-KCl по уравнению

$$I_p = -0,446nFS[A]_{\text{объем}} \sqrt{\frac{nFvD}{RT}}$$

лежат в пределах $D(\text{YCl}_6^{3-}) = (1,28 \div 1,5) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 / \text{с}$.

Заключение. Полученные результаты показывают, что электровыделение металлического иттрия из галогенидных комплексов происходит при потенциалах положительнее потенциалов разложения расплавов галогенидов щелочных металлов и является первичным электрохимическим процессом. При стационарных режимах поляризации процесс лимитируется диффузионной стадией, а при нестационарных режимах ($v > 0,2$ В/с) сказывается замедленность стадии переноса. А процесс электровосстановления хлоридных комплексов иттрия можно представить следующей реакцией:



При этом поверхность серебряного электрода оказывает существенное влияние на потенциал восстановления ионов YCl_6^{3-} , смещая его в положительную область потенциалов из-за образования сплава с серебром.

Библиография

1. Papatheodorou G.N. Structure of molten rare-earth halides: progress in molten salt chemistry // Elsevier. – 2000. – V. 1. – P. 65–70.
2. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Координационная химия РЗЭ. – М.: МГУ, 1979. – 210 с.
3. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Martinez A.M., Diaz Arocas P. Electrochemical behavior of lanthanum and yttrium ions in two molten chlorides with different oxoacidic properties: the eutectic LiCl-KCl and the equimolar mixture $CaCl_2$ –NaCl // J. of Mining and Metallurgy. – 2003. – V. 39, № (1–2) B. – P. 109–135.
4. Zhang Xiao-Lian, Zhao Min-Shou. Electrode process of Y-ion on molybdenum and nickel electrodes in YCl_3 NaCl–KCl melt // J. Rare Earth. Chin. Soc. Rare Earths. – 1991. – V. 9, № 3. – P. 177–180.
5. Ito Y. Electrochemistry of yttrium in a molten chloride system // J. Electrochem. Soc. – 1995. – V. 142, № 7. – P. 240–251.
6. Гасвиани Н.А., Джапаридзе Дж.И., Кипиани Г.Н., Абазадзе Л.М. Кинетические закономерности процесса электровосстановления фторида иттрия в хлоридных расплавах // Электрохимия. – 2005. – Т. 41, № 1. – С. 48–53.
7. Кушхов Х.Б., Узденова А.С., Шогенова Д.Л. Электровосстановление ионов иттрия на серебряном и вольфрамовом электродах в хлоридном и хлоридно-фторидном расплавах при 823 К // Расплавы. – 2005. – № 6. – С. 127–133.

УДК 541.135.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ПРАЗЕОДИМА И КРЕМНИЯ В ГАЛОГЕНИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Янаева Э.С., Хаирова А.А., Жаникаева З.А., *Шогенова Д.Л., Кушхов Х.Б.

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

*dinarashogen@mail.ru

В статье представлены результаты исследования электрохимического поведения хлоридных расплавов, содержащих комплексные хлоридные ионы празеодима и кремния. Показана возможность электрохимического синтеза силицидов празеодима.

Ключевые слова: электровосстановление, электрохимически активные частицы, потенциал выделения, фоновый электролит, потенциал пика, плотность тока, ток пика, предельный ток.

DEVELOPMENT OF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS FOR SYNTHESIS OF GEXAABORIDA FOR SYNTHESIS OF GEKSABORIDA OF PRASEODYMIUM AND DOUBLE METAL BORIDES TRIAD OF IRON

Yanaeva E.S., Hairova A.A., Zhanikaeva Z.A., Shogenova D.L., Kushhov H.B.

Kabardino-Balkarian State University

Results of research of electrochemical behavior of the chloride fusions containing complex chloride ions of praseodymium and silicium are presented in article. Possibility of electrochemical synthesis praseodymium silicide.

Key words: electrorestoration, electrochemical active particles, allocation potential, background electrolyte, peak potential, current density, peak current, limit current.

Исследованы процессы электровосстановления ионов празеодима в эквимольном KCl-NaCl (при 973 K) на вольфрамовом электроде. Исследовано влияние анионного состава электролита на электровосстановление ионов празеодима. Найдены условия совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния на фоне хлоридно-фторидных расплавов. Разработана методика электрохимического синтеза силицидов празеодима. Определена зависимость фазового состава продуктов электролиза от условий электросинтеза. Методом лазерного дифракционного анализа установлены размеры частиц синтезированных порошков.

Вольт-амперные зависимости получали с помощью электрохимического комплекса AUTOLAB PGSTAT 30, сопряженного с компьютером. В качестве рабочего электрода применялся вольфрамовый пруток 0,3 мм. Анодом и контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель. В качестве электрода сравнения был использован стеклоуглеродный электрод, площадь которого более чем на порядок превышала площадь катода.

Электровосстановление ионов празеодима в хлоридном расплаве. На рис.1 приведены вольт-амперные зависимости для расплава NaCl-KCl-PrCl₃ при разных концентрациях хлорида празеодима. Волна восстановления наблюдается при потенциалах порядка – (2,4÷2,5)В относительно квазиобратимого стеклоуглеродного электрода сравнения. Увеличение концентрации деполяризатора приводит к пропорциональному росту высоты волны восстановления ионов празеодима на вольфрамовом электроде. На анодной ветви также наблюдается одна волна, растянутая по оси потенциалов. В рамках диапазона исследованных нами концентраций (0,5–5,0 · 10⁻⁴ моль/см³) можно отметить, что с возрастанием содержания ионов празеодима в расплаве волна становится более пологой и сливается с вольт-амперной кривой фонового электролита. Зависимость ширины анодной волны растворения продукта

катодного процесса от увеличения концентрации ионов празеодима значительно сильнее выражена, чем у катодной части вольт-амперной кривой.

Необходимо отметить, что волна, соответствующая процессу электрохимического восстановления ионов празеодима, растет пропорционально добавляемой в расплав концентрации комплексных ионов.

Прежде чем изучать процесс совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния, нами было рассмотрено влияние фторид-иона на процесс электровосстановления индивидуальных ионов празеодима в галогенидных расплавах. Для этого мы добавляли в расплав 10 % NaF и наблюдали за изменениями в характере вольт-амперных зависимостей.

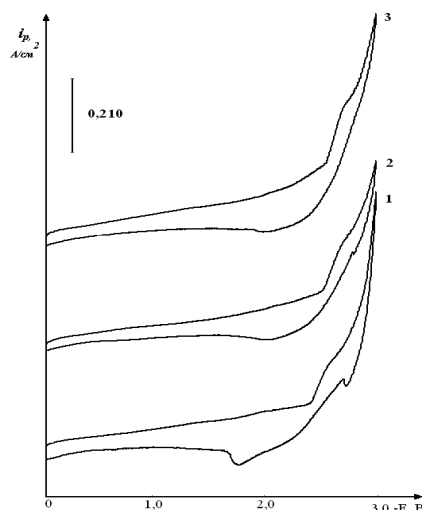
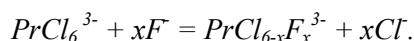


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl-KCl на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении PrCl_3 ; $C(\text{PrCl}_3) \times 10^{-4}$, моль/см³:
1 – 0,9; 2 – 1,5; 3 – 2,6, $V = 0,5$ В/с, $T = 973$ К

Влияние фторид-ионов (NaF , KBF_4) на электровосстановление ионов празеодима в расплавах KCl-NaCl и KCl-NaCl-CsCl на вольфрамовом электроде

Литературные данные показывают, что в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах преобладают комплексные ионы формы LnX_6^{3-} (где $X = \text{Cl}, \text{F}$). Введение фторид-иона должно стабилизировать их высшую степень окисления, а также уменьшить летучесть фторборат-иона. Нами проведены исследования влияния добавки NaF на параметры электрохимического восстановления ионов неодима и празеодима. Концентрации порядка $1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ не оказывают заметного влияния на ход вольт-амперной зависимости (рис. 2). При повышении концентрации происходит «сглаживание» волны – ее растягивание по оси потенциалов. Наблюдаемое на вольт-амперных кривых уширение анодной волны процесса разряда ионов неодима может свидетельствовать о восстановлении различных электрохимически активных частиц с близкими потенциалами восстановления. Зависимость потенциала восстановления ионов неодима и празеодима от концентрации фторид-ионов объясняется изменением состава комплексов.

Схему образования электрохимически активных комплексов неодима и празеодима можно представить следующим образом:



Освобождающиеся в результате реакции фторид-ионы накапливаются у поверхности электрода, что приводит к образованию комплексов с большим замещением по фторид-иону, при этом волна восстановления комплексных ионов неодима и празеодима растягивается по оси потенциалов. При большом избытке фторид-иона возможно образование чисто фторидного комплекса PrF_6^{3-} .

Уменьшение наклона волны восстановления ионов празеодима свидетельствует об изменении характера электродного процесса и переходе от обратимого (для процесса электровосстановления хлоридных комплексов) к необратимому (при электровосстановлении хлоридно-фторидных и чисто фторидных комплексов).

Особенность волн восстановления фторборат-ионов состоит в их неярко выраженном характере и растянутости по оси потенциалов. Влияние добавок фторбората калия на ход вольт-амперной кривой восстановления ионов празеодима схоже с влиянием фторид-иона, образующегося при диссоциации NaF – волна растягивается по оси потенциалов (рис. 3). При совместном восстановлении солей неодима или празеодима с фторборатом калия возникновение похожей картины, по-видимому, также можно объяснить образованием смешанных хлоридно-фторидных и чисто фторидных комплексов.

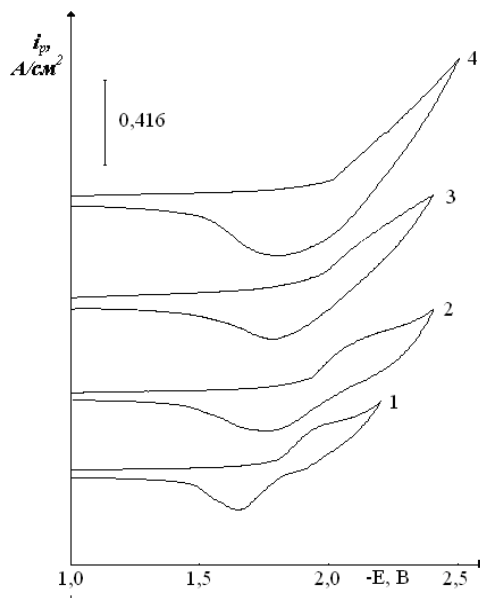


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы расплава NaCl–KCl–CsCl с добавкой $1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ PrCl₃ на вольфрамовом электроде при последовательном добавлении NaF; $C(\text{NaF}) \times 10^{-4}$, моль/см³: 1 – фон; 2 – 1; 3 – 2; 4 – 3. $V = 0,2$ /A, $T = 823$ К

Совместное электровосстановление ионов празеодима с фторсиликат-ионами в расплавах KCl–NaCl и KCl–NaCl–CsCl на вольфрамовом электроде.

Основываясь на полученных данных об электровосстановлении ионов празеодима и влиянии изменения анионного состава на этот процесс, далее мы проводили исследования совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах. Для этого в расплав, содержащий ионы празеодима, мы вводили ионы кремния в виде фторсиликата калия и наблюдали за ходом изменения характера вольт-амперных зависимостей. Как видно из рис. 3 и 4, при добавлении в расплав, в котором находится хлорид празеодима, фторсиликата калия, наблюдается появление нескольких волн восстановления на катодной ветви вольтамперограммы и соответствующих им волн на анодной ветви. При этом катодные волны растягиваются по оси потенциалов и с увеличением концентрации ионов кремния сливаются в одну.

Для выяснения соответствия катодных и анодных волн на циклической вольтамперограмме нами были проанализированы зависимости при различных потенциалах возврата. Данные приведены на рис. 5. Как видно из рисунка (кривая 1), при потенциалах, близких к $-3,0$ В, наблюдается несколько волн как на катодной, так и на анодной ветвях вольтамперограммы, а при потенциалах порядка $-2,25$ В наблюдается одна волна восстановления, растянутая по оси потенциалов, и соответствующая ей волна окисления.

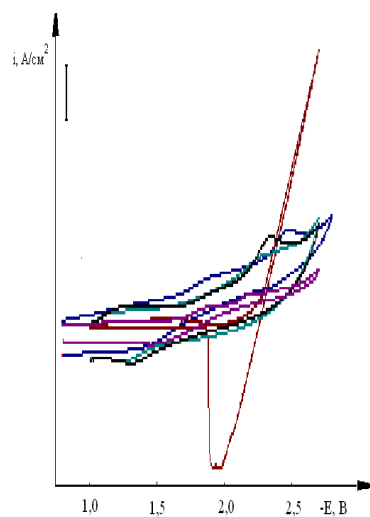


Рис. 3. Вольтамперограмма совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния в расплаве KCl–NaCl при 973 К

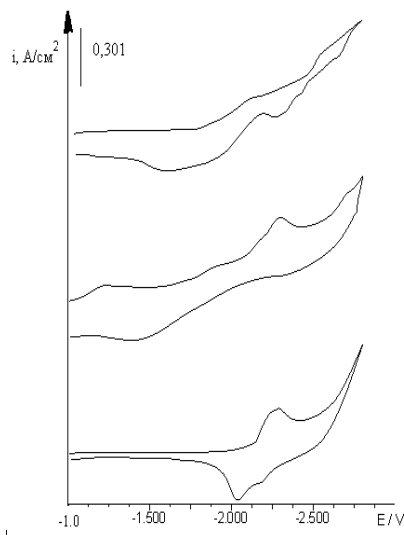


Рис. 4. Вольтамперограмма совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния в расплаве KCl–NaCl при 973 К

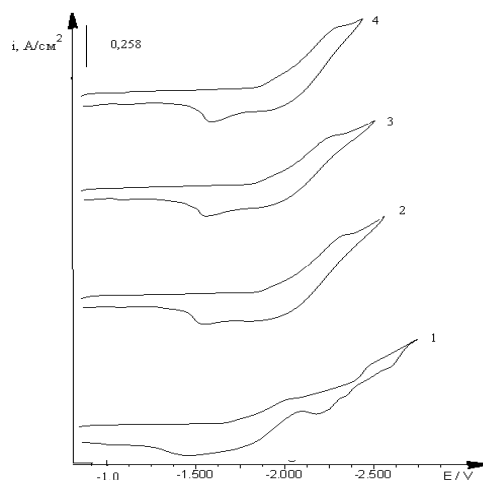


Рис. 5. Вольтамперограмма совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния в расплаве KCl–NaCl при 973 К при различных потенциалах возврата

Электрохимический синтез силицидов празеодима из галогенидного расплава. Результаты исследования процессов совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния были взяты за основу при разработке высокотемпературного электрохимического синтеза силицидов празеодима. С целью определения оптимальных условий процесса электрохимического синтеза силицидов празеодима было изучено влияние концентрации исходных компонентов синтеза в расплаве, потенциала (при потенциостатическом электролизе), плотности тока (при гальваностатическом электролизе) и температуры на ход процесса электролиза и состав его продукта.

Высокотемпературный электрохимический синтез силицидов празеодима проводили в атмосфере очищенного и осушенного аргона, накопительным электродом служил вольфрамовый пруток, молибденовая и железная пластины, анодом – стеклоуглеродный тигель. Процесс осуществляли из расплавленной смеси $\text{NaCl-KCl-PrCl}_3\text{-K}_3\text{SiF}_6$. Переплавленную эквимольную смесь KCl-NaCl использовали в качестве фонового электролита. Хлорид празеодима и фторсиликат калия добавляли в виде обезвоженных, осушенных солей.

Электросинтез силицидов празеодима нами проводился в потенциостатическом (поскольку именно напряжение определяет ход реакций и контролирует природу реакции осаждения) и гальваностатическом (для установления предельных плотностей тока) режимах.

Процессы с токовой нагрузкой электролиза до 10 А проводились непосредственно в трехэлектродной ячейке. При нагрузке до одного ампера вольт-амперная кривая электролиза регистрировалась на электрохимическом комплексе AUTOLAB PGSTAT 30. Результаты фазового анализа продукта катодного цикла представлены в таблице. На рис. 6 представлены результаты исследования распределения по размерам частиц.

Таблица

Зависимость состава продукта потенциостатического электролиза системы $\text{NaCl-KCl-PrCl}_3\text{-K}_3\text{SiF}_6$ от молярного соотношения компонентов расплава

$\text{KBF}_4 \times \text{NdCl}_3$	Состав продукта электролиза
1:2	PrSi
1:4	PrSi_2
1:6	Pr_2Si

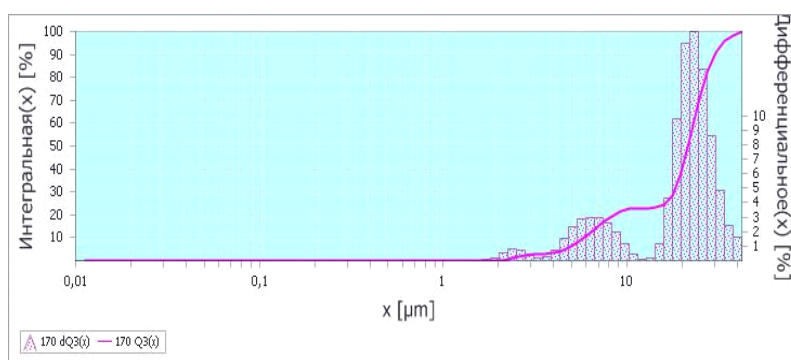


Рис. 6. Диаграмма распределения по размерам частиц, полученных при 973 К электрохимическим синтезом из галогенидных расплавов

Выводы

1. Исследованы процессы электровосстановления ионов празеодима в эквимольном KCl-NaCl (при 973 К) на вольфрамовом электроде. Показано, что процессы электровосстановления хлоридных комплексов PrCl_6^{3-} при стационарных условиях поляризации протекают обратимо практически в одну стадию. При нестационарных условиях поляризации сказывается замедленность стадии переноса заряда.

2. Исследовано влияние анионного состава электролита на электровосстановление ионов празеодима. Установлено, что введение фторид-иона смещает потенциал электровосстановления в отрицательную область и изменяет характер электродного процесса: наблюдается переход от обратимого при электровосстановлении хлоридных комплексов к необратимому процессу при электровосстановлении хлоридно-фторидных комплексов.

3. Найдены условия совместного электровосстановления ионов празеодима и кремния на фоне хлоридно-фторидных расплавов. Разработана методика электрохимического синтеза силицидов празеодима. Определена зависимость фазового состава продуктов электролиза от условий электросинтеза. Методом лазерного дифракционного анализа установлены размеры частиц синтезированных порошков.

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

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

1. Основные документы, необходимые для публикации

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

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

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

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

1.4. Внешняя рецензия доктора наук (по желанию).

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

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

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

2. Правила оформления статьи

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

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

2.2. Статья должна включать:

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

- подпись автора (авторов).

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

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

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

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

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 «Альфа»

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

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

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ VII, № 1, 2017

Редактор *Л.З. Кулова*
Компьютерная верстка *Е.Л. Шериевой*
Корректор *Л.З. Кулова*

В печать 27.03.2017. Формат 60x84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная.
10,69 усл.п.л. 8,7 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № 7732.
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

Издательство КБГУ.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.