

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

TOM III, № 5, 2013

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

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

Редакционная коллегия

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

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

Подписной индекс в Каталоге «Пресса России» 43720.

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

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

ISSN 2221-7789

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

Телефоны: (88662) 722313

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

© Авторы, 2013

© Кабардино-Балкарский государственный
университет им. Х.М. Бербекова, 2013

Founder: Kabardino-Balkarian State University (KBSU)

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

Editorial board

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

Registration certificate PI № FS 77-44485 from 31.03.2011

Subscription index in the catalog «Russian Press» 43720

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

ISSN 2221-7789

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

Phone number: (88662)722313

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

© Authors, 2013

© Kabardino-Balkarian State University
of H.M. Berbekov, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
Беев А.А., Микитаев А.К., Беева Д.А., Якокутова А.А. Перспективные направления в производстве эпоксидных полимеров	6
Беева Д.А., Беев А.А., Лигидов М.Х., Барокова Е.Б. Наноструктурированные полигидроксиэфирные композиты	13
Борисов В.А. Некоторые способы рециклинга вторичного полиэтилентерефталата	18
Рыжова С.М. Структура и свойства металлонаполненных полиарилатов, полученных взрывным прессованием	24
Долбин И.В., Козлов Г.В., Шогенов В.Н. Механизм горения нанокompозитов ПВХ-пластикат/органоглина с точки зрения концепции аномальной диффузии	28
Эльчепарова С.А., Молоканов Г.О., Жанситов А.А., Хаширова С.Ю. Анализ комплексообразующих свойств композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина с d-элементами методами ИК-спектроскопии, ионометрии и фотоэлектроколориметрии	32
Барокова Е.Б., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Паштова Л.Р. Термо- и огнестойкие галогенсодержащие ароматические блок-сополиэфиры	37
Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Кармоков А.М., Шетов Р.А., Маршенкулов М.А. Исследование физико-механических свойств фосфорилированного полиэтилена высокой плотности	41
Бегиева М.Б. Синтез и исследование структуры мономеров N,N-диаллиламинокарбоновых кислот	47
Бегиева М.Б., Казанчева Ф.К., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А. Комплексообразующие свойства поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с ионами серебра и железа в водном растворе	53
Слонов А.Л., Кучменова Л.Х., Жанситов А.А., Шелгаев В.Н., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х., Микитаев А.К. Разработка и изучение свойств полимер-полимерных композитов на основе полипропилена	56
Слонов А.Л., Кучменова Л.Х., Шелгаев В.Н., Лигидов М.Х., Данилова-Волковская Г.М., Межидов В.Х., Кушхов Х.Б., Микитаев А.К. Исследование влияния сополимера этилена и винилацетата на свойства композитов на основе полипропилена	60
Микитаев М.А. Полибутилентерефталат и нанокompозиты на его основе	65
Долбин И.В. Огнестойкость нанокompозитов полимер/органоглина: фрактальный анализ	85
Вологиров А.К. Синтез и исследование свойств новых огнестойких сополиарилатов	94
Вологиров А.К. Некоторые особенности термического структурирования блок-сополисульфонарилатов, содержащих аллильные и дихлорэтиленовые группы	98
Сапаев Х.Х. Нанокompозиционный ПВХ-пластикат пониженной горючести	104
Козлов Г.В., Джангуразов Б.Ж., Микитаев М.А. Механизм усиления нанокompозитов полиэтилен/органоглина	110
Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Балкизова Л.Х., Шетов Р.А., Маршенкулов М.А. Исследование термостабильности фосфорилированного ПЭВП методом ИКС	114
Требования к оформлению научной статьи, представляемой в журнал «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета»	120

CONTENTS

Foreword	5
Beev A.A., Mikitaev A.K., Beeva D.A., Yakokutova A.A. Future directions production epoxy resins ..	6
Beeva D.A., Beev A.A., Ligidov M.H., Barokova E.B. Nanostructured polyhydroxiether composites ..	13
Borisov V.A. Some ways of recycling the secondary polyethylene terephthalate	18
Ryzhova S.M. Structure and properties metalfilled poliarylates, received by explosive pressing	24
Dolbin I.V., Kozlov G.V., Shogenov V.N. The mechanism of burning of nanocomposites PVC-plastic compound/organoclay from the point of view of the concept of anomalous diffusion ...	28
Elcheparova S.A., Molokanov G.O., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu. The research of complex forming properties of the new composite materials based on dialdehyde cellulose and acrylate derivatives of guanidine with d-elements by spectroscopy, ionometry and photoelectrocolorimetry .	32
Barokova E.B., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Pashtova L.R. Thermo-and flame resistance halogencontaining aromatic block-copolyesters	37
Shaov A.Kh., Beslaneeva A.N., Karmokov A.M., Shetov R.A., Marshenculov M.A. Research of physicomechanical properties phosphorilyted of polyethylene of high density	41
Begieva M.B. Synthesis and research of structure of monomers of N, N-diallilaminocarboxylic of acids ...	47
Begieva M.B., Kazancheva F.K., Charaev A.M., Malkanduev Yu.A. Research complexing of properties of poly – N, N-diallilaminoetan acid with silver and copper ions in water solution	53
Slonov A.L., Kuchmenova L.H., Zhansitov A.A., Shelgaev V.N., Khashirova S.Yu., Ligidov M.Kh., Mikitaev A.K. Development and study of polymer–polymer composites based on polypropylene ...	56
Slonov A.L., Kuchmenova L.H., Shelgaev V.N., Ligidov M.Kh., Danilova-Volkovskaya G.M., Mezhidov V.H., Kushhov H.B., Mikitaev A.K. Study the effect of ethylene-vinyl acetate properties of composites based on polypropylene	60
Mikitaev M.A. Polibutilentereftalat and nanocomposites on his basis	65
Dolbin I.V. Fire resistance of nanocomposites polymer/organoclay: fractal analysis	85
Vologirov A.K. Synthesis and study of properties of new fire-resistant copolyarylates	94
Vologirov A.K. Some of the features of the thermal structuring block-copolysulphon arylates containing allyles and dihlórètilenes group	98
Sapaev Kh.Kh. Nanocomposite PVC-plastic compounds of the lowered combustibility	104
Kozlov G.V., Dzhangurazov B.Zh., Mikitaev M.A. The reinforcement mechanism of nanocomposites polyethylene/organoclay	110
Shaov A.Kh., Beslaneeva A.N., Balkizova L.Kh., Shetov R.A., Marshenculov M.A. Research thermostability the phosphorilyted of PEHD be method IRS	114
The demand to the design of the scientific article, represented in the magazine «Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University»	120

Предисловие

Данный выпуск журнала составлен на основе материалов IX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», проходившей в г. Нальчике с 11 по 18 сентября 2013 года.

На конференции было представлено более 60 устных и стендовых докладов. Конференция привлекла внимание специалистов многих отраслей науки, представляющих 26 организаций: высшие учебные заведения; конструкторские организации; научно-исследовательские институты и промышленные предприятия. Часть представленных исследований проведена с участием ученых Мексики, Италии, Китая, Вьетнама, Узбекистана.

В представленных в данном номере журнала статьях рассматривается широкий круг вопросов, касающихся новых полимеров и композиционных материалов на их основе, исследования строения и свойств полимерных материалов и оригинальные методы их получения, перспективы применения полимеров и композитов в различных областях техники и промышленности.

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

Затронуты вопросы, касающиеся композиционных материалов на основе природных полимеров. На сегодняшний день модифицированные природные полимеры применяют не только для адсорбции и концентрирования ионов металлов, но и для получения фармацевтических препаратов, содержащих металлические нанокластеры, катализаторов и наночастиц металлов.

Разумеется, в одном номере журнала не представляется возможным осветить полностью тематику конференции. Многие вопросы химии полимеров и композитов на их основе, развиваемые в России и представленные на конференции, затронуты в данном номере. Прежде всего это нанокompозиты на основе слоистых алюмосиликатов, полимер-полимерные композиты, мультблок-сополимеры с выраженной способностью к самоорганизации и макромолекулы для получения последовательно упорядоченных сополимеров, фторполимерные материалы и т.д.

Но мы надеемся, что данный номер не является последним и неосвещенные вопросы войдут в последующие выпуски.

Все статьи, представленные в журнале, были одобрены программным комитетом конференции, прошли предусмотренное правилами рецензирование и были рекомендованы к публикации. Рецензентами статей выступили члены редколлегии журнала «Известия Кабардино-Балкарского государственного университета», профессора Б.С. Карамурзов, А.П. Савинцев и Г.Б. Шустов, а также рецензенты, профессора Г.Е. Заиков, А.К. Микитаев, В.И. Керницкий, Г.М. Магомедов, А.А. Беев, В.З. Алоев, В.Н. Шогенов, М.Х. Лигидов, С.Ю. Хаширова, Б.М. Языев.

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

Также мы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований. Конференция была поддержана грантом РФФИ, проект № 13-03-06036 г.

Хотелось бы поблагодарить редакцию журнала за поддержку издания данного номера.

*Сопредседатель
IX Международной научно-технической конференции
«Новые полимерные композиционные материалы»,
профессор А.К. Микитаев*

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

¹Беев А.А., ¹Микитаев А.К., ²Беева Д.А. *, Якокутова А.А.

¹Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет

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

*etorol@mail.ru

Работа посвящена синтезу, строению, некоторым свойствам и областям применения эпоксидных полимеров. Показано, что отверждённые полимеры на основе эпоксидных олигомеров специального назначения обладают уникальными химическими и физико-механическими свойствами, позволяющими эксплуатировать их в экстремальных условиях работы и окружающей среды.

Ключевые слова: эпихлоргидрин, дифенол, эпоксидный олигомер, термостойкость, теплостойкость, композиции, диэлектрические свойства.

FUTURE DIRECTIONS PRODUCTION EPOXY RESINS

Beev A.A., Mikitaev A.K., Beeva D.A., Yakokutova A.A.

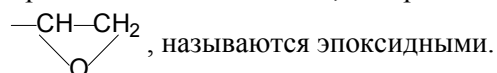
¹Kabardino-Balkarian State Agrarian University

²Kabardino-Balkarian State University

The work deals with the synthesis, structure, some of the properties and applications of epoxy resins. It is shown that the cured polymers based on special-purpose epoxy oligomers possess unique chemical and physico-mechanical properties that allow them to operate at extreme conditions and environment.

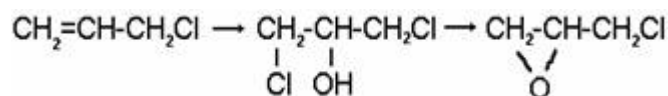
Keywords: epichlorohydrin, bisphenol, epoxy oligomer-bone thermal stability, heat resistance, composition, dielectric properties

Органические соединения, содержащие в своей структуре оксирановую группу:



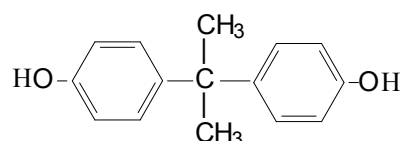
Исходными веществами при их производстве чаще всего являются эпихлоргидрин и мономеры с подвижными атомами водорода, например, 4,4'-диоксидифенилпропан (диан).

Эпихлоргидрин (3-хлор-1,2-эпоксипропан) представляет собой бесцветную жидкость с запахом хлороформа и кипит при 110 °С, плотность $d = 1,1807 \text{ г/см}^3$. Получают его из аллихлорида по хлоргидринному методу:



Химические превращения эпоксидов определяются тем, что в молекуле имеются полярные связи С-О и атом кислорода с неподелёнными парами электронов. Связь «углерод-кислород» в эпоксидах разрывается легко, особенно в условиях кислотного катализа.

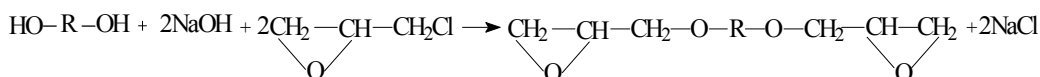
Дифенилолпропан, 4,4'-диоксидифенилпропан (диан) представляет собой кристаллическое вещество с температурой плавления 156–157 °С:



Получают диан из фенола и ацетона в присутствии кислого катализатора.

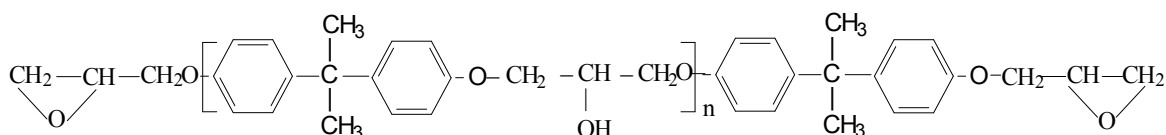
Во время синтеза эпоксидов эпихлоргидрин взаимодействует по эпоксидной группе с активным атомом водорода диола. Образующийся хлоргидрин под действием основания подвергается дегидрохлорированию с образованием новой эпоксидной группы в глицидиловом производном, которая реагирует с

активным атомом водорода другой молекулы и так далее; при дегидрохлорировании HCl связывается основанием (например, NaOH, давая в этом случае NaCl + H₂O):



Величины молекулярных масс эпоксидиановых смол определяются соотношением исходных соединений. Протекающие побочные реакции (гидролиз эпихлоргидрина до глицерина и эпоксигрупп глицидиловых производных до α-гликолевых групп, изомеризация эпоксидных групп в карбонильные и взаимодействие первых с образующимися гидроксильными, образование концевых 1,3-хлоргидриновых групп, не замыкающихся в эпоксидный цикл) и обратимые реакции дегидрохлорирования, обуславливающие наличие 1,2-хлоргидриновых групп, приводят к тому, что количество эпоксидных групп в молекуле эпоксидиановой (или эпоксидной) смолы всегда меньше теоретического (например, в случае бифункциональных исходных соединений 1,5–1,9).

Взаимодействие 4,4'-диоксидифенилпропана с эпихлоргидрином сопровождается образованием полимера с прямой цепью, характеризующегося двумя функциональными группами – эпоксидной и гидроксильной. Общая формула неотверждённых эпоксидиановых олигомеров может быть выражена таким образом:



Видно, что она содержит две конечные эпоксидные группы, и поэтому её рассматривают как диэпоксид. Вдоль цепи имеются гидроксильные группы, число которых зависит от молекулярного веса смолы. Регулируя соотношение между количеством 3-хлор-1,2-эпоксипропана и 4,4'-диоксидифенилпропана, можно получить продукты с цепью различной длины и с различным процентным соотношением эпоксидных и гидроксильных групп. В зависимости от молекулярного веса и процентного содержания функциональных групп эти смолы могут быть как жидкими, так и твёрдыми продуктами. Чем выше молекулярный вес и меньше процентное содержание эпоксидных групп, тем выше температура плавления этих смол. Растворимость смол также определяется величиной их молекулярной массы.

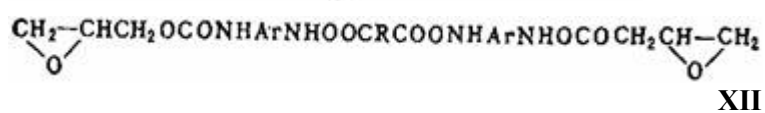
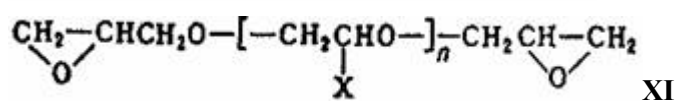
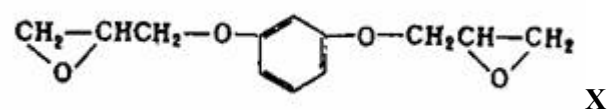
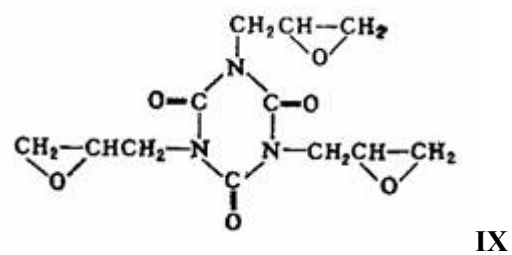
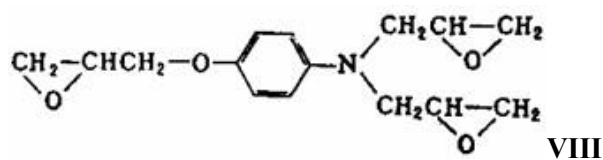
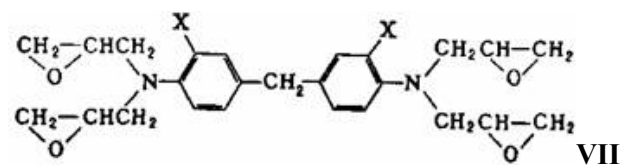
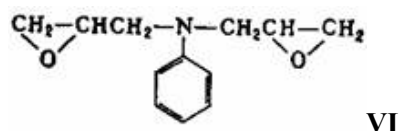
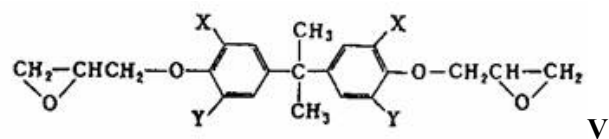
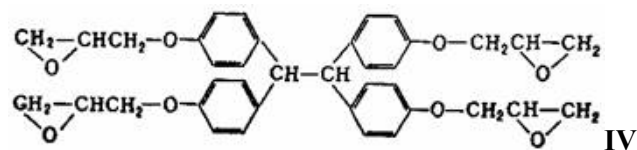
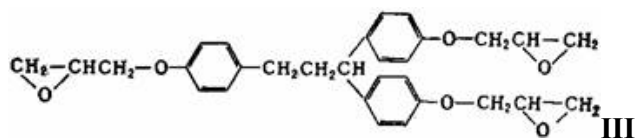
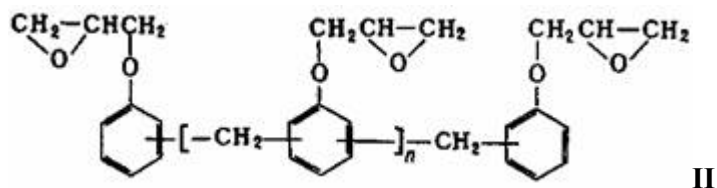
Широкое применение они находят в электротехнической и радиоэлектронной промышленности, авиа-, судо- и машиностроении, в строительстве в качестве компонента заливочных и пропиточных компаундов, клеев, герметиков, связующих для армирования пластиков, компонентов лакокрасочных материалов.

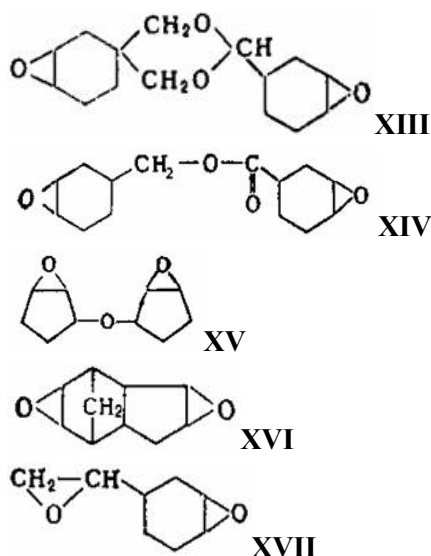
Все возрастающее применение эпоксидных соединений в различных отраслях техники диктует повышенные требования к их эксплуатационным характеристикам, таким как устойчивость к воздействиям высоких температур, искры, пламени, высоких концентраций кислорода, агрессивных сред и других экстремальных факторов. В связи с этим в настоящий момент разработаны другие эпоксидные соединения, дающие при отверждении материалы с высокими термо-, теплостойкостью, механическими, диэлектрическими свойствами, устойчивостью к агрессивным средам.

Наибольшее практическое применение получили [1] глицидиловые производные феноло-формальдегидных новолачных смол (II) (здесь и далее римскими цифрами указана нумерация эпоксидных смол в табл. 1), продуктов конденсации фенола с акролеином (III) и глиоксалем (IV), галогенированного дифенилолпропана (V), ароматических моноаминов (VI) и диаминов (VII), аминфенолов (VIII), циануровой кислоты (IX), резорцина (X), гликолей (XI). Промышленное значение получили также олигомерные диглицидилуретаны – продукты взаимодействия глицидола с олигомерными диизоцианатами, полученными на основе олигоденидилов молекулярной массой 2000–4000, простых или сложных полиэфиров молекулярной массой 1000–2000. Эпоксидные смолы, содержащие эпоксидные группы в алифатических циклах или цепях, получают эпоксидированием (обычно надуксусной кислотой) двойных связей ненасыщенных соединений; практическое значение имеют диэпоксиды гексагидробензаль-1,1-бис- (оксиметил) циклогексана (XIII), тетрагидробензильного эфира тетрагидробензойной кислоты (XIV), дициклопентенилового эфира (XV), дициклопентадиена (XVI), винилциклогексана (XVII), эпоксидированные олигомеры дивинила.

Таблица 1

Эпоксидные соединения [1]





В табл. 2 приведен [2] каталог некоторых эпоксидных смол специального назначения по данным компании «Титаник».

Таблица 2

Эпоксидные смолы специального назначения [2]

Продукт, (сорт)	Характеристика	Массовая доля, %				Динамическая вязкость при 50 °С, Па·с, не более	Основные сферы применения
		эпоксидных групп, не менее	летучих веществ, не более	иона хлора, не более	омыляемый хлор, не более		
1	2	3	4	5	6	7	8
ЭА	Продукт конденсации эпихлоргидрина с анилином	31,2	1,2	0,035	1,5	0,35 *)	Для изготовления низковязких эпоксидных компаундов, используемых в качестве заливочных, пропиточных и клеевых составов, связующих
ЭЦ	Продукт конденсации эпихлоргидрина с циануриновой кислотой	30,0	1,4	0,1	4,0		В сочетании с другими эпоксидными смолами для изготовления термостойких электроизоляционных компаундов, клеев и связующих
* ЭЦ-Н	Продукт конденсации эпихлоргидрина с циануриновой кислотой	29,0	1,5	0,12	5,0		В сочетании с другими эпоксидными смолами для изготовления термостойких электроизоляционных компаундов, клеев и связующих
ЭЦ-К	Продукт конденсации эпихлоргидрина с циануриновой кислотой	38,0	1,0	0,03	1,0		Для изготовления пресс-материалов, клеев и заливочных композиций
УП-610	Продукт конденсации эпихлоргидрина с п-амино-фенолом	33,0	1,5	0,055	2,0		Для изготовления высокопрочных стеклопластиков, заливочных и пропиточных композиций, клеев
УП-612	ТУ 6-05-241-76 – 79	27,0	1,0			9,0(40 °С)	Применяется в качестве основы связующих для термостойких армированных пластиков, пропиточных и заливочных компаундов, клеев
* УП-631	Продукт конденсации эпихлоргидрина и тетрабромдифенилпропана	11,0	0,5	0,03	1,0	0,4 *)	Применяется для изготовления пропиточных и заливочных компаундов, связующих для армированных пластиков, а также в качестве активного разбавителя высоковязких эпоксидных смол
* УП-635	Смесь глицидиловых эфиров пентаэритрита и резорцина	26,0	1,0	0,05	6,0	9,0*)	Для получения стеклопластиков, компаундов, пресс-материалов, а также для склеивания транспортёрных лент
* УП-637	Продукт конденсации резорцина с эпихлоргидрином	33,5	0,5	0,01	1,2		Для изготовления заливочных и пропиточных композиций, клеев, связующих для конструкционных стеклопластиков
* УП-640	Диглицидиловый эфир метилтетрагидрофталевой кислоты	23,5	1,0	0,005	2,1	0,3 *)	Применяется в качестве компонента заливочных и пропиточных композиций

* УП-640Т	Диглицидило- вый эфир 3,4-метил-3,4- эпоксигек- сагидрофта- левой кислоты	32,0			2,0	4,0 *)	В отверждённом состоянии обладает высокими прочностью, тепло- и атмосферостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами. Применяется в качестве основы связующих для теплостойких конструкционных стеклопластиков
* УП-643	Продукт конденса- ции эпихлоргидрина с новолачной смолой	22,0	0,5	0,005	0,9	90	Для использования в составе тепло- и химически стойких связующих для стеклопластиков, клеев, компаундов в электротехнической промышленности
* УП-644	Продукт модификации смолы УП-612 поли- пропиленгли- колем	19,0	1,5			4,0 *)	Отличается низкой вязкостью. В отверждённом состоянии обладает повышенной эластичностью. Применяется для изготовления термостойких армированных пластиков, пропиточных и заливочных компаундов, клеев
* ЭН-6	Продукт конденса- ции эпихлоргидрина с новолачной смолой	18,0	0,7	0,1	2,5		Для использования в составе тепло- и химически стойких связующих для стеклопластиков, клеев, компаундов в электротехнической промышленности
* ЭН-6"НХ"	Продукт конденса- ции эпихлоргидрина с новолачной фенол-формальдегидной смолой СФ-0113	20,0	0,5	0,008	0,5		Для изготовления тепло- и химически стойких связующих для стеклопластиков, клеев, компаундов и пресс-материалов
* 05ЭН-50	Блок-олигомер эпоксисино- лачный						Для получения лаков, связующих и пресс-порошков
* 05ЭН-70	Блок-олигомер эпоксисино- лачный						Для получения лаков, связующих и пресс-порошков
* 16ЭН-60	Блок-олигомер эпоксисино- лачный						В качестве лаков, связующих для пресс-порошков
* 40ЭН-60	Блок-олигомер эпоксисино- лачный						В качестве лаков, связующих для пресс-порошков
* УП-645	Продукт конденса- ции эпихлоргидрина с 2,4,6-три- броманилином	12,0	0,5	0,05	2,5		Для изготовления материалов с пониженной горючестью
* УП-647Э	Продукт модификации смолы УП-612 эндиком- вым ангидридом	24,0	1,5			6,0 (80 °С)	Материалы на основе этой смолы отличаются термостойкостью и высокими прочностными показателями. Применяется в качестве компонента теплостойких связующих для стеклопластиков, получаемых «сухим» способом
* УП-650Т	ТУ 6-05-241- 130-81	36,0	1,0		2,5	0,4 *)	Отличается низкой вязкостью и высоким содержанием. В отверждённом состоянии материал обладает высокой прочностью, атмосферостойкостью и хорошими диэлектрическими свойствами. Применяется в качестве основы связующего при производстве теплостойких конструкционных пластиков, в составе компаундов для электротехнической и электронной промышленности, в качестве активного разбавителя высоковязких эпоксидных смол
* УП-652	Глицидиловый, получаемый при взаимодействии эпихлоргидрина с продуктом конденса- ции резорцина и дихлорэтана	21,0	0,7	0,05	2,3	6,0*)	В качестве компонента связующих для высокопрочных стеклопластиков, для изготовления низковязких заливочных и пропиточных композиций, клеев, покрытий
* УП-656	ТУ 6-05-241- 166-77	35,0	1,0		3,0	0,04*)	Применяется в качестве активного разбавителя высоковязких эпоксидных смол, а также для получения теплостойких эпоксиполимеров с высокими прочностными показателями
* УП-663	Продукт модификации смолы УП-612 адипиновой кислотой	10,0				75**)	В качестве компонента порошковых композиций

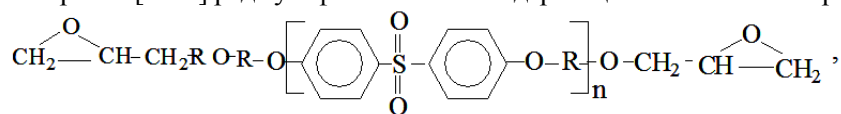
* УП-63	Продукт этерификации фурфурилрезорцина эпихлоргидрином	22,5	1,0	0,02	1,2	6,0	В качестве основы связующего для стеклопластиков, клеев, для изготовления заливаемых компаундов
* УП-67	Продукт конденсации резорцина с эпихлоргидрином	25,0	1,0	0,015	2,0	15,0	В отверждённом состоянии обладает повышенной механической прочностью и теплостойкостью по сравнению с эпоксидиановыми смолами. Основной компонент связующего для стеклопластиков и клеев
* ЭИС-1	Смесь диглицидиловых эфиров алкилрезорцинов	22,0	1,5	0,007	1,0		Для изготовления заливаемых и клеевых композиций и защитных покрытий в качестве заменителя жидких эпоксидных смол
* АРЭ-1-4	Смесь диглицидиловых эфиров алкилрезорцинов	5,0	0,8			40–50**)	В качестве модификатора резины в производстве шин
* АРЭ-1-12	Смесь диглицидиловых эфиров алкилрезорцинов	13,0	0,8	0,007	0,75		Для изготовления армированных стеклопластиков горячего прессования
* АРЭМ-2	Продукт конденсации эпихлоргидрина со смесью алкилрезорцинов, содержит флотореагент	22,0	10,0	0,0075	1,0	70–80**)	В качестве связующего в эпоксидных композициях для защитных покрытий, клеев
* ЭДБ-8Ф	Эпоксидная бромированная смола с фиксированным молекулярно-массовым распределением. Обладает стабильной реакционной способностью	10,0	0,3	0,008	0,3		В составе связующих в производстве негорючих фольгированных диэлектриков для многослойных печатных плат. Обеспечивает высокую стабильность механических и диэлектрических свойств
* ЭДБ-12Ф	Эпоксидная бромированная смола с фиксированным молекулярно-массовым распределением. Обладает стабильной реакционной способностью	12,0	0,3	0,004	0,4		В составе связующих в производстве негорючих фольгированных диэлектриков для многослойных печатных плат. Обеспечивает высокую стабильность механических и диэлектрических свойств
ЭХД (высший)	Продукт взаимодействия эпихлоргидрина и хлорсодержащего ароматического диамина	26,2-30,0	1,0	0,035	1,4	7,0	В качестве основы заливаемых компаундов, герметиков, клеев и связующих для стеклопластиков, обладающих пониженной горючестью, высокой влаго- и теплостойкостью
ЭХД (первый)	Продукт взаимодействия эпихлоргидрина и хлорсодержащего ароматического диамина	26,2-30,0	1,0	0,035	1,7	12,5	В качестве основы заливаемых компаундов, герметиков, клеев и связующих для стеклопластиков, обладающих пониженной горючестью, высокой влаго- и теплостойкостью

*) при 25 °С

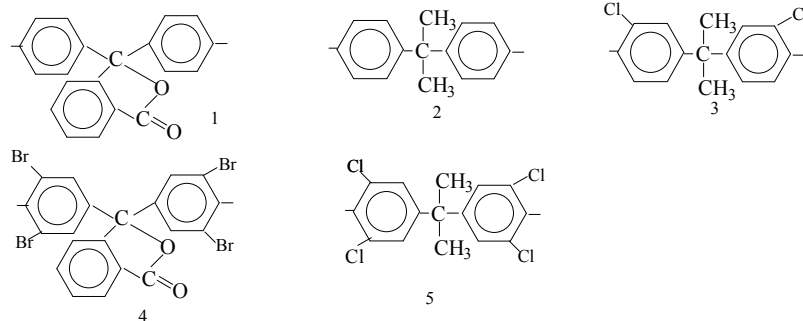
**) температура размягчения по методу «кольцо – шар».

***) эквивалентная масса эпоксидных групп, г/экв. Определяется как количество граммов смолы, содержащей один химический эквивалент эпоксидной группы.

С целью получения эпоксидных полимеров, сочетающих в себе высокие значения физико-механических свойств и термостойкости, присущих полисульфонам, и огнестойкости, свойственной галогенсодержащим эпоксидам, нами синтезирован [3–11] ряд сульфон- и галогенсодержащих эпоксидолигомеров строения:



где R – фрагменты диолов строения:



1 – фенолфталеин, 2 – дифенилолпропан, 3 – дихлордиан, 4 – тетрабромфенолфталеин, 5 – тетрахлордиан

По результатам проведенных исследований диэлектрических свойств эпоксиполимеров и компаундов выяснено, что при сравнимости значений диэлектрической проницаемости и удельного объемного электрического сопротивления с промышленными они выгодно отличаются от них по тангенсу угла диэлектрических потерь. Тангенс угла диэлектрических потерь у полученных полимеров на порядок ниже эпоксидиановых, что важно при их использовании в качестве герметизирующих материалов в электронной технике.

Исследована огнестойкость галоген- и сульфонсодержащих эпоксиполимеров и композиций на их основе. Обнаружено, что огнестойкость повышается симбатно содержанию атомов галогенов и сульфоновых групп. Композиции с 5 % оксида сурьмы имеют повышенный кислородный индекс во всех случаях – на 20–30 % от исходной величины. Показатель кислородного индекса компаундов достигает 42,5 %, что в 2 раза выше огнестойкости промышленных эпоксидиановых полимеров.

Библиография

1. Структура и адгезионные свойства отвержденных эпоксидных смол [Электронный ресурс]. Режим доступа: works.tarefer.ru/94/100238/index.htm.
2. Эпоксидные смолы специального назначения [Электронный ресурс]. Режим доступа: all-epoxy.ru/tablici/spez-smoli.htm.
3. Микитаев А.К., Беев А.А., Коршак В.В. Синтез и некоторые свойства эпоксисоединений на основе олигосульфонов фенолфталеина // Высокомолек. соед. 1980. Сер. Б. Т. 22, № 11. С. 860–862.
4. Микитаев А.К., Беев А.А. Синтез и исследование эпоксидного олигомера на основе тетрабромфенолфталеина // Полимерные материалы и их применение в н/х-ве. Нальчик. 1983. С. 13–14.
5. Микитаев А.К., Беев А.А., Шустов Г.Б. Синтез и исследование самозатухающих эпоксидных смол // Свойства, примен. и переработка фторопластов: мат. Всесоюзной конф. Ленинград, 1981. С. 46.
6. Микитаев А.К., Беев А.А., Гемуева С.М. Огнестойкие эпоксидные смолы // Известия СКНЦ ВШ. Сер. ЕН. 1982. № 1. С. 42–48.
7. Микитаев А.К., Беев А.А. Самозатухающая эпоксидная порошковая смесь // Замедлители горения и создание трудногорючих полимерных материалов: мат. респ. конф. Ижевск. 1984. С. 109.
8. Беев А.А., Гемуева С.М. Сульфонсодержащая эпоксидная смола для получения самозатухающих эпоксидных полимеров // Полимеры в н/х-ве: сб. регион. науч. практич. конф. Нальчик. 1985. С. 109.
9. Беев А.А., Микитаев А.К., Ошроева Р.З. Эпоксидные полимеры и компаунды с повышенной огнестойкостью // Пластические массы. 1986. № 5. С. 53–55.
10. Беев А.А., Микитаев А.К., Афаунова З.И. Синтез и свойства галогенированных, серосодержащих диэпоксидов и полимеров на их основе // Деп. в НИИТЭХим. № 137–ХП–88. С. 143–148.
11. Беев А.А., Микитаев А.К., Беева Д.А. Модифицированные эпоксидные олигомеры, полимеры, композиционные материалы на их основе // Поликонденсационные реакции и полимеры. Избранные труды. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2008. С. 21–45.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

¹Беева Д.А.^{*}, ²Беев А.А., ¹Лигидов М.Х., ¹Барокова Е.Б.

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

²*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет*

^{*} etorol@mail.ru

В работе впервые получены полигидроксиэфирные композиты на основе 4,4'-диоксидифенилпропана и наночастиц – углеродного нановолокна (УНВ) и глобулярного наноуглерода (GNC). Обнаружено, что на синтез наполненных композиционных материалов сильное влияние оказывают состояние поверхности частиц наполнителя и способ их получения. Показано, что активирование частиц наноуглерода и проведение процесса in situ дает возможность синтезировать композиционные материалы оптимального состава и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: полигидроксиэфир, композит, углеродное нановолокно, глобулярный наноуглерод, электронная микроскопия.

NANOSTRUCTURED POLYHYDROXIETHER COMPOSITES

¹Beeva D.A., ²Beev A.A., ¹Ligidov M.H., ¹Barokova E.B.

¹*Kabardino-Balkarian State University*

²*Kabardino-Balkarian State Agrarian University*

For the first time obtained poligidroksiefirnye composites based on 4,4'-dioksidifenilpropana – and nanoparticles-carbon nanofiber (CNF) and globular nanocarbon (GNC). It was found that the synthesis of filled composites is heavily influenced by the state of the surface of the filler particles and their method of preparation. It was shown that activation of nanocarbon particles and conducting the process in situ enables composite materials synthesized optimum composition and performance properties.

Keywords: polyhydroxiether, composite, carbon nanofiber, globular nanocarbon, electron microscopy.

Композиты с наноразмерными частицами в последнее время привлекают возрастающее внимание и становятся объектами многочисленных исследований. Основными областями применения нанокомпозитных пластмасс являются автомобилестроение и производство упаковочных материалов, но результаты исследований и разработок расширяют масштабы их применения. Ряд компаний уже наладили промышленное производство полимерных нанокомпозитов. Среди них можно выделить: Basell USA, Lanxess, GE Plastics, Honeywell Polymer, Hybrid Plastics, Hyperion Catalysis, Kabelwerk Eupen AG, Mitsubishi Gas Chemical Company, Nanocor, Noble Polymer, Polymeric Supply, PolyOne, Putsch Kunststoffe GmbH, RTP Company, Ube, Unitika, Yantai Haili Ind. & Commerce of China [1].

Наноструктурированные полимерные материалы оказались весьма перспективными во многих областях химического производства. Широкое применение полимерных наноматериалов требует разработки новых эффективных технологий их получения. Причина состоит в том, что наиболее распространенная в настоящее время «технологическая цепочка» производства изделий из полимеров, предусматривающая на первом этапе синтез макромолекул, а на втором – переработку полимера, как правило, не способна обеспечить получение наноструктурированных материалов.

Таким образом, в мире началось промышленное освоение полимерных нанокомпозиционных материалов, темпы которого с каждым годом растут по мере того, как решаются сопутствующие проблемы получения и удешевления нанонаполнителей (особенно показательно для углеродных нанотрубок), разрабатываются технологии диспергирования наночастиц в полимерной матрице и снижается себестоимость конечной продукции [2].

Введение в полигидроксиэфир нанокомпонента (например, углеродного нановолокна) для формирования нанокомпозиционного материала является важным новым средством модификации физических свойств полигидроксиэфира. Основными полезными результатами при этом должны становиться улучшение механических свойств, повышение молекулярной массы и формоустойчивости пленочных мате-

риалов, улучшение барьерных качеств, повышение электропроводности и одновременно – понижение диэлектрической проводимости.

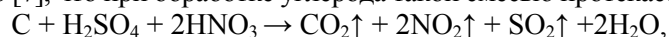
Исходя из изложенного, для получения нанонаполненных полигидроксиэфирных композиций необходимо было решить следующую задачу: как ввести наполнитель в полимерную матрицу?

Наполненные композиты из полигидроксиэфира и наночастиц получали тремя способами:

- механическим введением в полимер наполнителя в процессе его переработки;
- совместным осаждением из раствора полимера и наполнителя;
- введением наполнителя в полимер во время синтеза (*in situ*).

Так как ранее подобные работы с полигидроксиэфиром не проводились, то все три способа являются неизученными. Однако анализ литературы по данному вопросу показал, что введение наполнителя во время синтеза является наиболее привлекательным, так как предполагается, что в этом случае наполнитель распределяется по полимерной матрице более равномерно. При получении графитонаполненных полигидроксиэфиров наилучших результатов удалось достичь при введении наполнителя в ходе синтеза полимера. В связи с этим была разработана методика получения полигидроксиэфиров, содержащих наночастицы – углеродные нановолокна (УНВ) и глобулярный наноуглерод (GNC). Однако в присутствии углеродных наночастиц синтезированный полигидроксиэфир имел низкие приведенные вязкости, а наполнитель (УНВ, GNC) агрегировался и образовывал отдельную фазу. Известно, что углеродные наполнители являются гидрофобными материалами, плохо совмещаются с матричными полимерами и олигомерами. Для равномерного распределения частиц ученые используют обработку композиций различными типами излучений, функционализацию наполнителя и т.д. [3, 4]. При получении графитсодержащих полигидроксиэфирных композитов нами был использован метод окисления поверхности графита при кипячении в смеси концентрированных серной и азотной кислот. Однако образующиеся на поверхности наполнителя окисленные формы углерода в значительной степени участвуют в явлениях хемосорбции, обрывая растущую цепь полимера, снижая его молекулярную массу и повышая хрупкость и жесткость.

Раков с сотрудниками предлагают [4–6] функционализировать углеродные нанонаполнители при кипячении в смеси концентрированных серной и азотной кислот. Процесс при этом сопровождается выделением бурых газов. Однако известно [7], что при обработке углерода такой смесью протекает следующая реакция:



то есть такая функционализация приведет к разложению углеродного материала. Наполнение полимера в таком случае будет происходить продуктами разложения наночастиц, что не приведет к желаемым результатам.

Углеродные нановолокна УНВ получили более широкое применение, чем глобулярный наноуглерод GNC в качестве наполнителей. В литературе сведения об исследованиях глобулярного наноуглерода ограничены, однако опубликованные данные исследований композитов на его основе также предполагают начальной стадией их получения функционализацию наноуглерода.

С учетом изложенного нами был разработан способ активации углеродных наполнителей кратковременной обработкой разбавленными растворами серной кислоты при умеренных температурах [8]. При этом разрушения и окисления наночастиц не происходит, наблюдается разрыхление структуры наполнителя за счет активации его поверхности путем протонирования по двойным связям графеновой структуры. Исходные и активированные образцы были исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Полученные снимки приведены на рис. 1–4.



Рис. 1. Просвечивающая электронная микроскопия УНВ неактивированного (увеличение в 1480 раз)

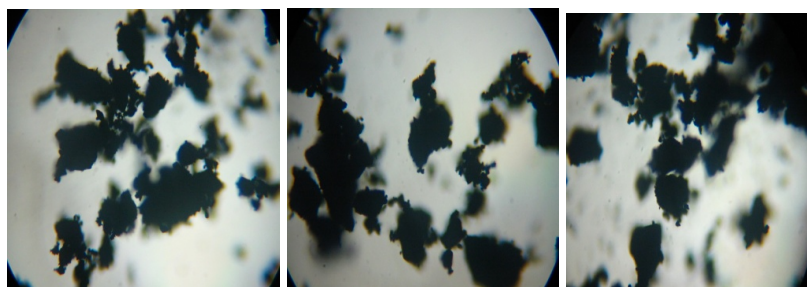


Рис. 2. Просвечивающая электронная микроскопия УНВ активированного (увеличение в 1480 раз)

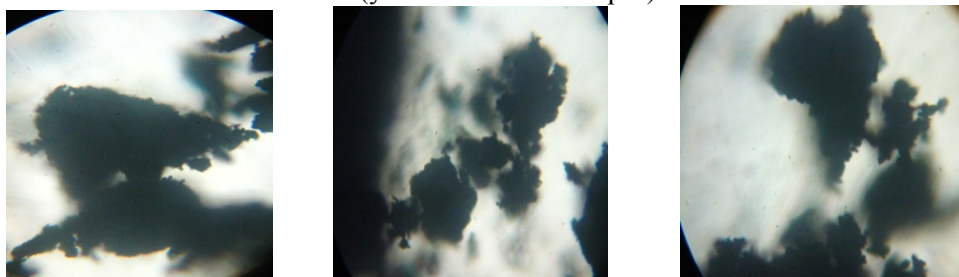


Рис. 3. Просвечивающая электронная микроскопия GNC неактивированного (увеличение в 1480 раз)

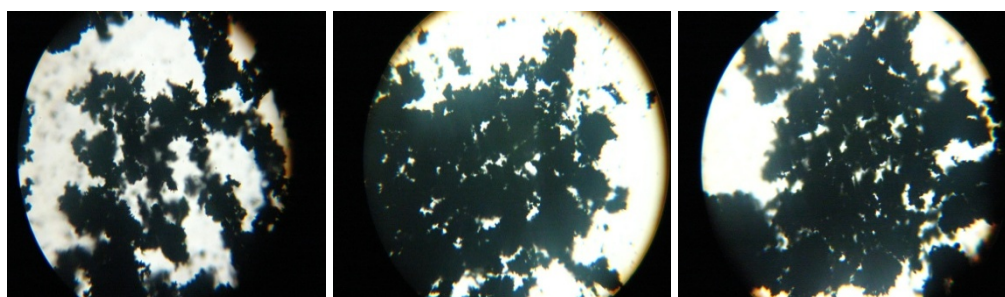


Рис. 4. Просвечивающая электронная микроскопия GNC активированного (увеличение в 1480 раз)

Активированные таким образом частицы наноуглерода характеризуются пониженной плотностью, уменьшенной скоростью седиментации и слабой кислотностью (рН 5–6,5) по сравнению с неактивированными частицами (табл. 1).

Таблица 1

Плотности углеродных наполнителей

Углеродное нановолокно, УНВ		Глобулярный наноуглерод, GNC	
Неактивиров.	Активиров.	Неактивиров.	Активиров.
1,800 г/см ³	1,280 г/см ³	1,6 г/см ³	1,1 г/см ³

Для получения полимерных нанокомпозитов на основе активированных нанонаполнителей использовали способ их синтеза осадительной гетерофазной поликонденсацией [9]. Наряду с исходными мономерами в реактор вносили расчетные количества углеродных наночастиц в активированном виде. Получение нанокомпозита в ходе синтеза *in situ* является одним из наиболее эффективных методов [10]. Исследование влияния количества наполнителя на приведенную вязкость полимера показало, что углеродные нановолокна в активированном состоянии в оптимальных количествах повышают молекулярную массу полигидроксиэфира. Глобулярный наноуглерод такого эффекта не дает, однако его активация также приводит к получению полимеров с более высокой молекулярной массой, чем в случае с неактивированным.

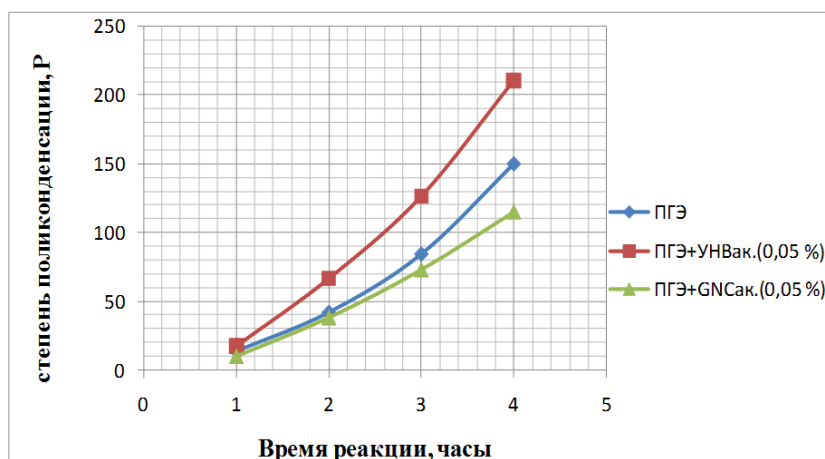


Рис. 5. Зависимость степени поликонденсации полигидроксиэфира и нанокompозита от времени реакции

Ход реакции контролировали до молекулярных масс 30000–60000. Как видно из рис. 5, наблюдается ускорение реакции в 1,5–2 раза, когда наполнителем служит активированный УНВ. Это объясняется не только явлениями иммобилизации, но и каталитическим эффектом, который проявляют углеродные нановолокна. Введение GNC приводит к снижению скорости реакции, что, видимо, обусловлено особенностью структуры глобулярного нанокуглерода, меньшей доступностью иммобилизованных на поверхности глобул феноксидных анионов. Предполагается, что активированные наночастицы своей протонированной поверхностью иммобилизируют феноксидные анионы, и рост полимерной молекулы продолжается в одном направлении. Доля обрыва цепи снижается. В результате частицы нанонаполнителя упорядоченно и равномерно распределяются по полимерной матрице. Исследование механизма процесса показало, что реакция подчиняется третьему порядку как в случае участия в реакции наночастиц, так и в их отсутствие, что свидетельствует лишь о гетерофазности процесса. Участие наночастиц в образовании продуктов реакции проявляется во влиянии на скорость реакции: волокнистая структура ускоряет процесс, а глобулярная – замедляет.

Присутствие наночастиц в структуре полигидроксиэфира показано методом ИК-спектроскопии. При помощи компьютерных технологий была получена дифференциальная кривая путем вычета из ИК-спектров композита ИК-спектров ненаполненного полигидроксиэфира.

Как видно из рис. 6, ярко выраженный пик в области 1600 см^{-1} соответствует колебаниям двойных связей в циклических соединениях, т.е. графеновым структурам, из которых состоят поверхности углеродных наночастиц.

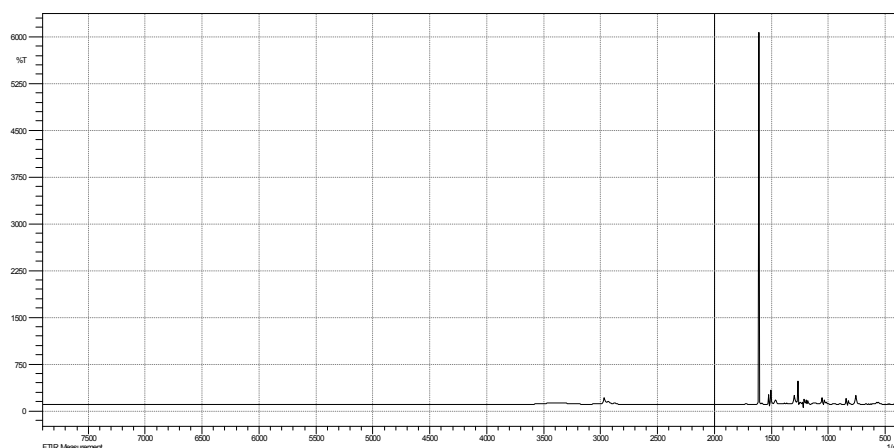


Рис. 6. Дифференциальные ИК-спектры для композитов ПГЭ + УНВ (0,05 %) и ПГЭ + GNC(0,05 %)

В результате ИК-спектрофотометрического исследования показано получение композиционных материалов на основе УНВ и GNC, которые, возможно, вступают в химическое или Ван-дер-Ваальсово взаимодействие с полимером.

Интерес для исследования представляло влияние концентрации наполнителя, которое контролировали по приведенной вязкости. Составлена зависимость приведенной вязкости от концентрации наполнителя (рис. 7).

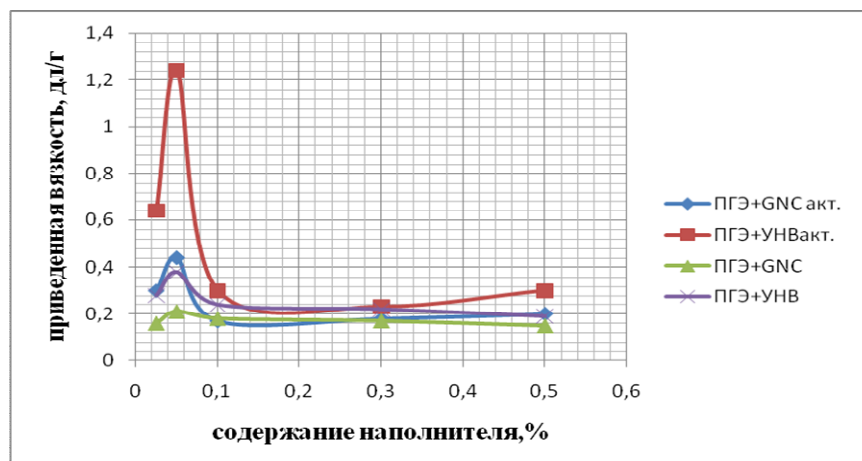


Рис. 7. Зависимость приведенной вязкости полигидроксиэфира от концентрации наполнителя GNC и УНВ

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

Как видно, зависимости, полученные с использованием активированных наночастиц, лежат выше аналогичных на основе гидрофобных УНВ и GNC. Это еще раз подтверждает предположение об участии частиц в качестве иммобилизирующей матрицы. Кроме того, активированные частицы проявляют каталитические свойства. Особенно ярко это проявляется в случае с УНВ.

Таким образом, в пределах представленной работы получены новые углеродсодержащие нанокompозиты путем предварительной активации углеродных наночастиц и введения их в полимерную матрицу в ходе синтеза.

Библиография

1. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Логос, 2006. 376 с.
2. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 11. С. 934–973.
3. Нгуен Чан Хунг. Модифицирование углеродных нанотрубок и нановолокон для получения керамических нанокомпозитов: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 2009. 21 с.
4. Нгуен Чан Хунг, Аношкин И.В., Раков Э.Г. Химическое активирование углеродных нановолокон и нанотрубок // Ж. прикладной химии. 2007. Т. 80. Вып. 3. С. 445–449.
5. Раков Э.Г., Аношкин И.В., Нгуен Чан Хунг, Малых А.В., Нгуен Мань Тьонг. Получение, активирование, функционализация, самосборка и перспективы применения углеродных нанотрубок и нановолокон // Нанотехника. 2007. Т. 4 (12). С. 8–16.
6. Раков Э.Г., Аношкин И.В., Нгуен Чан Хунг, Сараев П.В. и др. Получение, активирование, функционализация и перспективы применения тонких многослойных нанотрубок: сборник трудов Научной сессии МИФИ. 2007. Т. 9. С. 193–195.
7. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В., Попков В.А. Начала химии. Т. 1. М.: 1 Федеративная книготорговая компания, 1998. 410 с.
8. Патент РФ № 2474534. – рег. 10.02.2013. Способ обработки углеродных наполнителей / Д.А. Беева, А.К. Микитаев, А.А. Беев.
9. Патент № 2474594. – рег. 10.02.2013. Полимерные нанокомпозиты и способ их получения / Д.А. Беева, А.К. Микитаев, А.А. Беев.

НЕКОТОРЫЕ СПОСОБЫ РЕЦИКЛИНГА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Борисов В.А.

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

eterol@mail.ru

В статье рассматриваются методы рециклинга вторичного полиэтилентерефталата. В качестве эффективных методов переработки полиэтилентерефталата показана возможность применения твердофазной поликонденсации, проведения переэтерификации многоатомными спиртами, создание нанокompозитных и полимер-полимерных материалов.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, нанокompозит, полигидроксифир, переэтерификация, твердофазная поликонденсация.

SOME WAYS OF RECYCLING THE SECONDARY POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Borisov V.A.

Kabardino-Balkarian State University

In the article presents the ways of recycling the secondary polyethylene terephthalate. In the capacity of the effective methods of processing polyethylene terephthalate shown possibility of application the solid phase polycondensation, realization of polyalcohol exchange, generation of nanocomposite and interpolymer materials.

Keywords: polyethylene terephthalate, nanocomposite, polyhydroxyether, exchange, solid phase polycondensation.

Актуальность исследования

Перспективы развития современного полимерного материаловедения таковы, что вопросы переработки и утилизации вторичных полимеров с получением ценных продуктов приобретают все возрастающее значение. Среди термопластов конструкционного и электроизоляционного назначений важное место занимают сложные полиэфиры на основе терефталевой кислоты, в частности, полиэтилентерефталат (ПЭТ) [1]. Рост объема производства ПЭТ обусловлен его применением в изготовлении тары, волокон, пленок, изделий конструкционного назначения. Полиэтилентерефталат произвел настоящую революцию в мире упаковки, коренным образом изменив ситуацию на мировом рынке в этой сфере производства [2]. Емкости из полиэтилентерефталата занимают лидирующее положение среди упаковки для растительного масла, газированных напитков и воды.

Однако по мере того, как спрос на ПЭТ в мире растет, увеличивается и количество отходов. В 2012 году во многих странах отходы ПЭТ составляли более 30 % от всех отходов пластмасс. В связи с этим с конца прошлого столетия в мире, а в последние несколько лет – и в России острой стала проблема утилизации вторичного полиэтилентерефталата.

В связи с вышеизложенным разработка эффективных методов рециклинга вторичного полиэтилентерефталата является весьма актуальной задачей, решение которой позволит сделать экономически более выгодным и рентабельным, экологически более безопасным производство полиэтилентерефталата и изделий на его основе.

В настоящей работе авторами приведены различные способы рециклинга вторичного полиэтилентерефталата и на основании проведенных исследований показана их эффективность.

1. Рециклинг вторичного полиэтилентерефталата методом твердофазной поликонденсации

Условия проведения

С целью получения высокомолекулярного продукта на основе вторичного ПЭТ с улучшенными физико-химическими свойствами синтеза осуществляли способом твердофазной поликонденсации (ТФПК) – предварительно измельченный и высушенный вторичный ПЭТ подвергали термической обработке в вакууме [3]. Установлено, что оптимальными условиями проведения ТФПК, при которых улучшаются свойства вторичного полиэтилентерефталата, являются: температура процесса 230 °С при остаточном давлении 0,5 мм рт.ст. и продолжительность реакции 8 часов [4].

Исследование вязкостных свойств и молекулярной массы вторичного ПЭТ

Методом вискозиметрии исследованы вязкостные свойства всех образцов вторичного ПЭТ. Вязкость образцов определяли до и во время твердофазной поликонденсации при различных концентрациях полимера. Полученные данные показывают, что у вторичного ПЭТ вязкости при твердофазной поликонденсации увеличиваются в 1,2–1,5 по сравнению со значением вязкости исходных образцов вторичного ПЭТ до ТФПК.

С помощью уравнения Марка – Хаувинка – Куна рассчитаны молекулярные массы образцов вторичного полиэтилентерефталата, значения которых находятся в интервале $11,9 \div 15,6 \cdot 10^3$ для вторичного ПЭТ до ТФПК и $19,8 \div 21,0 \cdot 10^3$ – после ТФПК. В результате ресинтеза полиэтилентерефталата молекулярная масса увеличивается в среднем на 5000–10000, что должно приводить к улучшению физико-механических свойств [5].

Рентгеноструктурный анализ образцов вторичного ПЭТ

Методом рентгеноструктурного анализа был исследован фазовый состав вторичного полиэтилентерефталата до и после проведения твердофазной поликонденсации. Установлено, что проведение ТФПК увеличивает кристалличность полимера, что можно объяснить упорядочиванием структуры макромолекул полимера в аморфной фазе за счет уменьшения концентрации концевых групп в процессе твердофазной поликонденсации и роста длины макромолекул.

Термогравиметрический анализ

Для решения прикладных задач в технологии важно знать, что происходит с полимером (или композицией на его основе) при повышенных температурах в процессе синтеза, переработки и эксплуатации.

В этом смысле изучение термической и термоокислительной стабильности полиэтилентерефталата является одной из приоритетных задач. Актуальность этой проблемы особенно велика, когда материал или композиты на его основе предполагается внедрить в те отрасли промышленности, где критериям термоустойчивости придают большое значение. Под термостойкостью понимают ту температурную область, где теряется устойчивость химической структуры полимера при воздействии температуры [6].

Как показал анализ работ в области тепло- и термостойких полимеров, из всех методов синтеза последних удастся получить наиболее термостойкие полимеры методом поликонденсации, что нашло отражение в работе академика В.В. Коршака [7].

Для оценки термостойкости проводилось исследование образцов вторичного полиэтилентерефталата термогравиметрическим методом в аргоне.

При анализе полученных экспериментальных данных было установлено, что термостойкость вторичного ПЭТ после ТФПК выше, чем исходного образца, что обусловлено упорядочиванием структуры макромолекул и увеличением молекулярной массы.

2. Получение нанокомпозитов на основе вторичного ПЭТ

Получение нанокомпозитов в процессе экструдирования

Известно, что переработанные полимеры по качеству уступают первичным. Одним из методов повышения качества первичного и вторичного полимерного сырья может быть создание на его основе полимерных нанокомпозитов [8], представляющих собой полимеры, наполненные наноразмерными частицами. Для этого в полимер могут быть введены природные слоистые силикаты (глины), такие как монтмориллонит [9]. Размеры неорганических слоев составляют порядка ~220 нм в длину и 1 нм в ширину [10]. Путем введения органоглины в полимерную матрицу удастся улучшить термическую стабильность и механические свойства полимеров [11]. Достигается это благодаря совмещению комплекса свойств органического (легкость, гибкость, пластичность) и неорганического (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость) материалов [12].

Для получения полимерных нанокомпозитов на основе органоимодифицированных слоистых силикатов используют три основных метода: получение в растворе полимера, в расплаве полимера (экструзионный метод) и в процессе синтеза полимера (*in situ*). Получение полимерных нанокомпозитов на основе вторичного ПЭТ нами было осуществлено методом смешения в расплаве в смесителе типа «Брабендер». Вторичный полиэтилентерефталат использовался в виде гранул и хлопьев. Слоистый силикат вводили на стадии экструзии (переработки) вторичного полиэтилентерефталата. Режим смешения: 200 об./мин при температуре 270 °С, продолжительность – 10 минут. Во избежание термодеструкции полиэтилентерефталата при смешении добавляли стабилизирующую систему, состоящую из ирганокса, иргафоса и гипофосфита натрия в соотношении 0,075:0,22:0,02 % соответственно от массы вторичного полиэтилентерефталата [13; 14]. Были получены три серии композитов на основе вторичного полиэтилентерефталата, содержащие 1, 3, 5, 7, 10 масс. % наноразмерных добавок, в качестве которых использовались следующие слоистые силикаты: бентонит-128, бентонит-160 и нальчикит-М. В силу того, что проведенные исследования показали схожие закономерности изменения свойств композитов при добавлении бентонита-128, бентонита-160 и нальчикита-М, авторы приводят результаты исследований полученных нанокомпозитов с использованием органоимодифицированного монтмориллонита нальчикита-М.

Структура нанокомпозитов на основе вторичного ПЭТ

Методом рентгеноструктурного анализа авторами была изучена степень диспергирования органо-модифицированных слоистых силикатов в полимерной матрице. При анализе дифрактограмм (рис. 1) четко видно, что для нальчикита наблюдается характерный пик в области $2\Theta = 7,0^\circ$ ($d = 1,19$ нм). Пик, соответствующий нальчикиту-М, лежит в области $2\Theta = 3,5^\circ$ ($d = 2,47$ нм). При введении в полимерную матрицу полиэтилентерефталата нальчикита-М в количестве менее 5 масс. % характерный пик для нальчикита отсутствует, что свидетельствует о разделении пластинок нальчикита на отдельные силикатные слои. Результаты анализа дифрактограмм позволяют говорить о полной эксфолиации глины. При увеличении содержания нальчикита-М до 5 и более масс. % на дифрактограммах в области $2\Theta = 6^\circ$ появляется пик, интенсивность которого очень мала. Максимум интенсивности этого пика соответствует $d = 1,76$ нм.

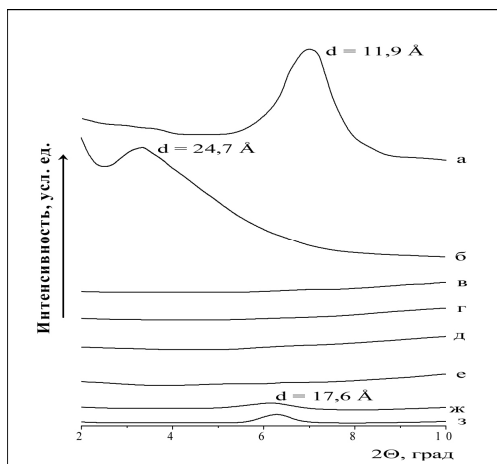


Рис. 1. Данные рентгено-лучевой дифракции: а – нальчикита; б – нальчикита-М; полиэтилентерефталатов с содержанием нальчикита-М: в – 0 %; г – 1 %; д – 3 %; е – 5 %; ж – 7 %; з – 10 %

Это говорит о том, что в полученном композите области, в которых произошла полная эксфолиация нальчикита-М, сосуществуют с областями, сохранившими частичную упорядоченность в расположении слоевых пакетов. Увеличение содержания нальчикита-М до 10 масс. % приводит к появлению интенсивного пика в области $2\Theta = 6^\circ$. Появление этого пика свидетельствует об образовании агломератов слоистого силиката.

Для подтверждения результатов, полученных рентгеноструктурным анализом, применили трансмиссионную электронную микроскопию (рис. 2).

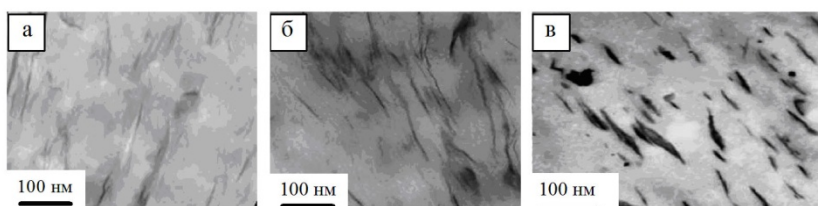


Рис. 2. Микрофотографии поверхности нанокомпозитов, полученные трансмиссионной электронной микроскопией с содержанием: а) 3 масс. %, б) 7 масс. %, в) 10 масс. % нальчикита-М

Анализ микрофотографий позволяет подтвердить, что при содержании 3 масс. % нальчикита-М структура нанокомпозита является эксфолированной. Об этом свидетельствует видимое отсутствие упорядоченной структуры самого слоистого силиката, которое проявляется при содержании 7 и 10 масс. % нальчикита-М в виде темных полос на микрофотографиях. Полученные результаты, по-видимому, свидетельствуют о том, что существует пороговая концентрация, при которой органо-модифицированный слоистый силикат способен распределиться на наномерном уровне в полимере данной природы, образуя нанокомпозит эксфолированной структуры.

Термические свойства нанокомпозитов на основе вторичного ПЭТ

Для оценки термических характеристик полученных нанокомпозитов использовался известный технологический метод – определение показателя текучести расплава (ПТР) и термогравиметрический анализ (ТГА). По результатам измерений было установлено, что ПТР, измеренный при одинаковой температуре для нанокомпозитов с высокими степенями наполнения (7 масс. % и 10 масс. %), больше, чем

для чистого вторичного ПЭТ и нанокомпозитов с низкими степенями наполнения (1–5 масс. %). Подобного рода закономерность можно объяснить тем, что при высоких степенях наполнения некоторая часть пластин алюмосиликата располагается параллельно друг другу, повышая ламинарность расплава полимера и облегчая «скольжение» полимера. Данное явление может быть использовано при переработке нанокомпозитов: с понижением температуры экструзии сохраняется способность к перерабатываемости.

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа нанокомпозитов

Количество, масс. % нальчикита-М	Температура начала деструкции, °С	Величина коксового остатка при 600 °С, %
0	280	1
1	296	5
3	298	17
5	300	19
7	293	16
10	288	15

Данные термогравиметрического анализа нанокомпозитов на основе нальчикита-М представлены в табл. 1. Подобные значения величины коксового остатка характерны для всех нанокомпозитов, представленных в работе. Увеличение коксового остатка при введении в матрицу полимера алюмосиликата говорит о повышении термостойкости нанокомпозитов по сравнению с чистым вторичным полиэтилентерефталатом. Максимальная величина коксового остатка наблюдается при 5 масс. % содержания глины.

Физико-механические свойства нанокомпозитов

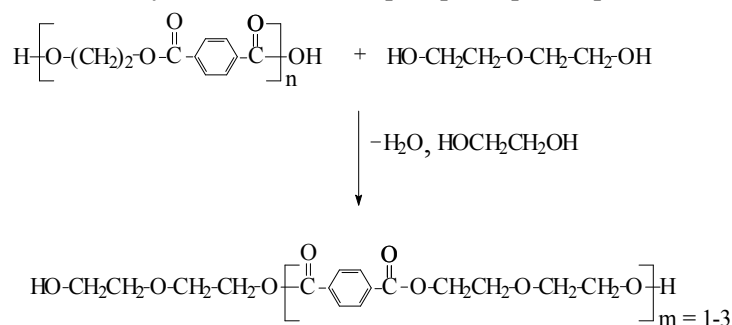
Проведенные исследования показали, что в целом происходит повышение значений разрушающего напряжения при растяжении и модуля упругости. Наиболее оптимальной добавкой является массовая доля органофункционализированных силикатов в количестве 3–5 %. Возможно, это связано с образованием более упорядоченных структур полиэтилентерефталата, поперечных сшивок в полимере при введении нанодобавок, вызывающих повышение прочностных характеристик.

Таким образом, по комплексу положительного воздействия на полиэтилентерефталат (увеличение модуля упругости и предельной прочности при растяжении) органофункционализированные слоистые силикаты в количестве до 3 масс. % могут быть использованы в качестве модифицирующей добавки к вторичному полиэтилентерефталату с целью повышения его эксплуатационных характеристик.

3. Переэтерификация многоатомными спиртами как метод рециклинга ПЭТ

Одним из возможных методов рециклинга полиэтилентерефталата является метод переэтерификации вторичного ПЭТ ди- и триэтиленгликолем. Этот метод позволяет синтезировать низкоплавкие олигоэфирные соединения различного состава, которые могут быть использованы в качестве клеев-расплавов для ПЭТ.

Синтезы осуществляли в лабораторном реакторе согласно схеме реакции:



Реакции проходили в замкнутой системе в атмосфере гелия с массовым соотношением гликоль: ПЭТ = 1:1; 2,5:1 и 4:1 при температуре 240–280 °С, 60 об./мин, в течение 1–6 часов, в присутствии 0,5 % (масс.) катализатора. Ввиду высокой эффективности смешанных катализаторов авторами был разработан и применен смешанный катализатор переэтерификации – смесь ацетатов – Zn (40 % масс.), Mn (30 % масс.), Ca (30 % масс.). По аналогичной схеме осуществлялась переэтерификация вторичного ПЭТ триэтиленгликолем.

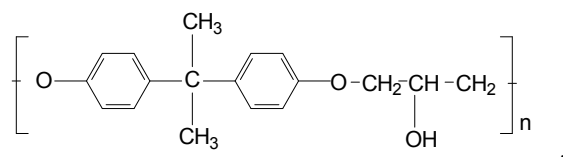
Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопией доказано, что в результате реакции переэтерификации вторичного полиэтилентерефталата были получены низкоплавкие продукты – олигоэфирные соединения. Установлены оптимальные условия проведения переэтерификации вторичного

ПЭТ диэтиленгликолем и триэтиленгликолем: массовое соотношение многоатомный спирт: вторичный ПЭТ = 2,5:1; температура реакции 260 °С, продолжительность процесса – 180 мин. При таких условиях продукты гликолиза имеют наименьшую полученную в ходе эксперимента температуру плавления (100–114 °С).

4. Рециклинг вторичного полиэтилентерефталата путем получения полимер-полимерных композитов

Известно, что переработка полиэтилентерефталата методом экструзии осуществляется при 280–300 °С [15], что является температурной границей, близкой к температуре разложения полиэтилентерефталата (290–350 °С). Повышенная температура может при переработке приводить к частичной деструкции полимера, в ходе которой выделяются побочные продукты, ухудшающие свойства перерабатываемого вторичного полиэтилентерефталата. В связи с этим задача снижения температуры переработки вторичного ПЭТ является актуальной.

С целью снижения температуры переработки разработан композиционный материал на основе вторичного ПЭТ, где в качестве полимерной добавки предлагается полигидроксиэфир бисфенола А следующего строения:



полученный методом осадительной поликонденсации при взаимодействии эпихлоргидрина и бисфенола А. Полигидроксиэфиры – класс линейных термопластичных простых полиэфиров, которые известны под промышленным названием «Реноху» и выпускаются в США, Польше, Украине (г. Донецк). Выбор полигидроксиэфира в качестве пластифицирующей добавки обусловлен его низкой температурой плавления – 110–115 °С, высокой термостойкостью – начало деструкции 330–340 °С, доступностью [16].

Известны различные композиционные материалы на основе полиэтилентерефталата [17, 18], однако полигидроксиэфир в качестве полимерной добавки к полиэтилентерефталату ранее не использовался. Синтезированный полигидроксиэфир является термопластичным простым полиэфиром с молекулярной массой 25–35 тысяч, представляет собой аморфный белый порошок. За счет содержания в полимерной цепи около 6 % гидроксильных групп обладает хорошей совместимостью с полярными полимерами, такими как полисульфон, поликарбонат. Как показали ранее проведенные исследования, при введении полигидроксиэфира в полисульфон удастся существенно снизить температуру его переработки [19].

В связи с этим задачей наших исследований является повышение показателя текучести расплава и понижение температуры переработки вторичного полиэтилентерефталата, повышение его термической стойкости путем получения термопластичной полимерной композиции, которая пригодна для многократного применения за счет своей термопластичности.

Термопластичную композицию на основе полиэтилентерефталата готовят смешиванием расчетных количеств исходных полимеров с последующей переработкой на двушнековом экструдере PSHI-20 фирмы Jiangsu (Китай). Полученный экструдат композита вторичный полиэтилентерефталат – полигидроксиэфир представляет прозрачные гранулы без следов помутнения и дымчатости.

Для выбора температурного режима переработки композита были измерены показатели текучести расплава. Показатель текучести расплава полученных образцов определяли на пластометре ИИРТ-АМ по ГОСТ 111645-73. Исследования показали, что введение 3–10 вес. % полигидроксиэфира с молекулярной массой 30–35 тысяч позволяет в 1,2–1,5 раза снизить вязкость расплава и на 20–25 °С – температуру переработки ПЭТ, при этом композиция остается термопластичной, что делает возможным многократную переработку отработанного материала. Полученный положительный эффект объясняется пластифицирующим действием полигидроксиэфира.

Для определения возможной температурной области эксплуатации композитов на основе вторичного полиэтилентерефталата были проведены термогравиметрические исследования, которые показали, что введение полигидроксиэфира во вторичный полиэтилентерефталат повышает его термостойкость на 10–25 °С, наилучший эффект наблюдается при количестве полигидроксиэфира около 5 %. Возможно, между полимерными цепями полиэтилентерефталата и полигидроксиэфира возникают водородные связи, а при повышении температуры происходит химическое взаимодействие концевых функциональных групп полиэтилентерефталата и вторичных гидроксильных групп полигидроксиэфира, приводящее к структурированию и – как следствие – к повышению термостойкости.

Введение пластифицирующих добавок часто ухудшает механические свойства полимера. В связи с этим была исследована твердость полученных образцов по Шору (табл. 2).

Таблица 2

Твердость композитов на основе вторичного ПЭТ

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

Как видно из полученных данных, введение в матрицу вторичного полиэтилентерефталата полигидроксиэфира с молекулярной массой 25000–35000 в количестве 3–10 % снижает вязкость расплава на 25–40 % и температуру переработки на 20–25 °С. При этом сохраняется термопластичность и увеличивается твердость на 20–23 %. Таким образом, рециклинг вторичного полиэтилентерефталата путем получения полимер-полимерных композиций является одним из экономичных и эффективных способов.

Библиография

1. Микитаев А.К., Беданов А.Ю., Дорошенко Ю.Е., Аид Алаа Ибрахим Ахмад, Микитаев М.А., Борисов В.А., Керев Т.О. Состояние и перспективы производства полиэтилентерефталата // Химическая промышленность сегодня. 2006. № 12. С. 36–45.
2. Беданов А.Ю., Бештоев Б.З., Микитаев М.А., Микитаев А.К., Сазонов В.В. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга // Экологические проблемы современности: материалы Международного научно-практического семинара. Майкоп 12–15 мая 2009. С. 47–63.
3. Аларханова З.З., Шаов А.Х., Микитаев М.А., Аид Алаа Ибрахим Ахмад, Леднев О.Б. Твердофазная поликонденсация полиэфиров // Электронный журнал «Исследовано в России». С. 320–333. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru>.
4. Борисов В.А., Кармоков А.М., Микитаев А.К., Беданов А.Ю. Твердофазная поликонденсация как метод рециклинга полиэтилентерефталата // Новые полимерные композиционные материалы: материалы III Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2007. С. 3–6.
5. Беданов А.Ю., Борисов В.А., Микитаев А.К., Керев Т.О., Давыдов Э.М., Микитаев М.А. Основные направления переработки и использования вторичного полиэтилентерефталата // Пласт. массы. 2007. № 4. С. 48–52.
6. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1963. 411 с.
7. Коршак В.В., Дорошенко Ю.Е. Направление исследований в области термостойких органических полимеров. Карбо- и гетероцепные полимеры // ИИТ. Сер. Химия и технология ВМС. ВИНТИ. 1986. Т. 21. С. 3–34.
8. Айзинсон И.Л., Восторгов Б.Е., Кацевман М.Л. Основные направления развития композиционных термопластичных материалов. М.: Химия, 1988. 48 с.
9. Гороховский А.В. Композитные наноматериалы. Саратов: СГТУ, 2008. 73 с.
10. Волкова Т.С., Бейдер Э.Я. Полимерсиликатные нанокompозиты на основе полисульфона, полученные различными способами // Авиационные материалы и технологии. 2010. № 2. С. 83–90.
11. Борисов В.А., Беданов А.Ю., Кармоков А.М., Микитаев А.К., Микитаев М.А., Тураев Э.Р. Свойства полимерных нанокompозитов на основе органоимодифицированного Na⁺-монтмориллонита // Пласт. массы. 2007. № 5. С. 30–33.
12. Chow W.S., Mohd Ishak Z.A., Karger-Kocsis J., Apostolov A.A., Ishiaku U.S.: Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide 6/polypropylene/organoclay nanocomposites // Polymer. 2003. V. 44. P. 727–744.
13. Беданов А.Ю., Борисов В.А., Микитаев А.К., Керев Т.О., Давыдов Э.М., Микитаев М.А. Основные направления переработки и использования вторичного полиэтилентерефталата // Пласт. массы. 2007. № 4. С. 48–52.
14. Борисов В.А., Беданов А.Ю., Керев Т.О., Микитаев М.А. Нанокompозиты на основе вторичного полиэтилентерефталата // Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии: тезисы докладов VII Международной конференции. Кисловодск – Ставрополь: СевКавГТУ, 2007. С. 159–160.
15. Керницкий В.И., Микитаев А.К. Краткие основы получения и переработки полиэтилентерефталата (ПЭТ). М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. 208 с.
16. Беева Д.А. Полигидроксиэфиры и композиты на их основе: дисс. ... д.х.н. Нальчик, 2012. 289 с.
17. Пат. РФ № 2415164 Сложнополиэфирная полимерная композиция, способ ее получения и формованное изделие / К. Маруяма, К. Маруо, Т. Канда, Ц. Масуда. Оpub. 20.04.2010 г.
18. Беева Д.А., Беев А.А., Ошроева Р.З., Барокова Е.Б., Микитаев А.К., Борисов В.А. Гидрофобные покрытия на основе полигидроксиэфира // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 11. С. 58–59.
19. Пат. РФ № 2477735. Термопластичная композиция на основе полисульфона / Д.А. Беева, Э.Я. Бейдер, А.К. Микитаев, А.А. Беев. Оpub. 20.03.2013.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕТАЛЛОПОЛНЕННЫХ ПОЛИАРИЛАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

Рыжова С.М.

Волгоградский государственный технический университет

ryzhova@mail.ru

Установлено повышение эксплуатационной теплостойкости полимерных композиционных материалов на основе полиарилата ДВ, наполненных 50 % об. порошков алюминия, железа, никеля, меди и вольфрама, в результате взрывного прессования и рост их электропроводимости, зависящей от направления распространения ударного фронта и типа наполнителя.

Ключевые слова: полиарилат, полимерные композиционные материалы, металлические наполнители, взрывное прессование, термическая деформация, температура размягчения, теплостойкость, электропроводимость, микроструктура.

STRUCTURE AND PROPERTIES METALFILLED POLIARYLATES, RECEIVED BY EXPLOSIVE PRESSING

Ryzhova S.M.

Volgograd state technical university

Increase of operational heat resistance of polymeric composite materials on a basis polyarylate is established to DV with filling of 50 % about. powders of aluminum, iron, nickel, copper and tungsten as a result of explosive pressing and growth of their electric conductance depending on the direction of distribution of the shock front and type of a filler.

Keywords: polyarylate, polymeric composite materials, metal fillers, explosive pressing, thermal deformation, softening temperature, heat resistance, electric conductance, microstructure.

Взрывное прессование (ВП) позволяет получать металлонаполненные полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе трудноперерабатываемых термостойких полимеров, а изменением исходной пористости смеси и дисперсности наполнителя можно реализовывать условия получения композитов с различными физико-механическими и электрическими свойствами, что открывает перспективы применения таких композиционных материалов [1, 2].

В качестве исследуемых материалов в данной работе применялись ПКМ на основе полиарилата ДВ [3], наполненные 50 % об. порошков алюминия, железа (размер частиц до 45 мкм), никеля, меди (размер частиц до 30 мкм), вольфрама (размер частиц до 15 мкм). Эффективность взрывной обработки в значительной степени определяется способом нагружения, поэтому ВП металлонаполненного полиарилата осуществлялось скользящей ударной волной (УВ) при плоском нагружении с давлением прессования 0,67 ГПа, обеспечивающим получение качественных прессовок. С целью достижения необходимого уровня физико-механических свойств обработанные взрывом образцы металлонаполненного полиарилата были подвергнуты спеканию при температуре 260 °С [4].

Для изучения совместного влияния взрывной и последующей термической обработок на структуру и свойства металлонаполненных ПКМ на основе полиарилата были применены различные методы исследования. Исследование теплофизических характеристик и деформируемости в широком интервале температур проводилось методом термомеханического анализа с использованием прибора ТМИ-1. Измерение электрического сопротивления проводили по четырехпроводной системе с использованием мультиметра типа 2000. Микроструктурные исследования проводили методом оптической микроскопии на микроскопе Olympus 61BX в отраженном свете при 200-кратном увеличении.

Результаты термомеханических исследований металлонаполненных ПКМ на основе полиарилата, спрессованных взрывом, показали, что порошки металлов в качестве наполнителей приводят к смещению температур размягчения по сравнению с прессовками полиарилата (рис. 1, кривая 1) в область более высоких значений (рис. 1, кривые 2–6). Однако при нагреве ПКМ на основе полиарилата ведут себя

по-разному в зависимости от типа металлического наполнителя. Введение в полиарилат порошков алюминия (рис. 1, кривая 2) и железа (рис. 1, кривая 3) приводит к улучшению термомеханических характеристик композиций: температуры размягчения металлонаполненных ПКМ повышаются до 285–290 °С. При этом с повышением температуры наблюдается наличие значительных термических деформаций (таблица): они больше в композициях с алюминием и меньше в ПКМ с железом, что может быть обусловлено различным адгезионным взаимодействием между порошком металла и полимерной матрицей. Это можно объяснить наличием оксидной пленки на порошке алюминия, что снижает его взаимодействие с полиарилатом [1]. Сравнительно более низкие значения термических деформаций, наблюдаемые у композиций полиарилата с порошками никеля, меди и вольфрама (рис. 1, кривые 4–6), свидетельствуют об участии большего объема полимера в адгезионном взаимодействии с металлом и усилении межмолекулярного взаимодействия в межфазном слое, что способствует увеличению контактных площадок между более мелкими частицами наполнителя, их сварке и образованию прочного несущего металлического каркаса [1, 5], сдерживающего и препятствующего деформации полимера при нагреве, в результате чего осуществляется не только значительное повышение теплофизических характеристик композиций (температура размягчения повышается до 335–445 °С), но и уменьшение их деформируемости при нагреве (таблица) до 2–4,1 % по сравнению с алюминием (16,3 %) и железом (9,1 %).

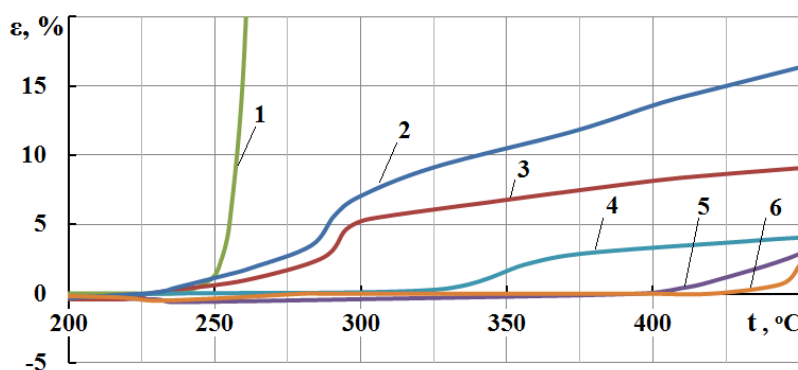


Рис. 1. Термомеханические кривые полиарилата (1) и ПКМ на его основе с 50 % об. Al (2), Fe (3), Ni (4), Cu (5) и W (6) после ВП и спекания при 260 °С

Таблица

Термомеханические характеристики полиарилата и металлонаполненных ПКМ на его основе после ВП и спекания при 260 °С

Материалы	$t_p, ^\circ\text{C}$	Относительная деформация (%) при температурах, °С				
		250	300	350	400	450
Полиарилат ДВ (ПАр)	250	1,5	–	–	–	–
ПАр + Al	285	1,2	7,1	10,5	13,6	16,3
ПАр + Fe	290	0,6	5,2	6,8	8,2	9,1
ПАр + Ni	335	0	0	1,7	3,3	4,1
ПАр + Cu	405	–0,2	–0,1	0	0,1	2,9
ПАр + W	445	–0,3	0	0	0	2

Так как при ВП происходит интенсивная деформация, то целесообразно провести исследование полученных материалов вдоль и поперек направления распространения ударного фронта (УФ). Анализ результатов исследования электропроводящих свойств металлонаполненного (50 % об.) полиарилата показал, что ВП скользящей УВ сопровождается ростом электропроводности ПКМ в зависимости от вида металлического наполнителя (рис. 2): наибольшей электропроводностью обладает композиция полиарилата с медью (γ от $98 \cdot 10^3$ до $190 \cdot 10^3$ см/м), а наименьшей – с железом (γ от $18 \cdot 10^3$ до $30 \cdot 10^3$ см/м). При этом наблюдается анизотропия электропроводности: вдоль направления распространения УФ она значительно выше (на 40–60 % в зависимости от вида металлического наполнителя), чем в поперечном направлении. Это связано не только с повышенным адгезионным взаимодействием между полимером и металлом, но и – прежде всего – с ориентацией частиц металла вдоль направления распространения УФ, реализацией более сильного контакта между частицами металлического наполнителя, вплоть до их сварки с образованием непрерывной электропроводящей фазы в виде длинных, связанных между собой цепочек.

чек контактирующих частиц проводящего наполнителя. Те частицы, ориентация которых не совпадает с направлением поля, снижают электропроводимость материала по сравнению с максимально возможной, что определяет значительно более низкое значение электропроводимости ПКМ в поперечном направлении распространения УФ.

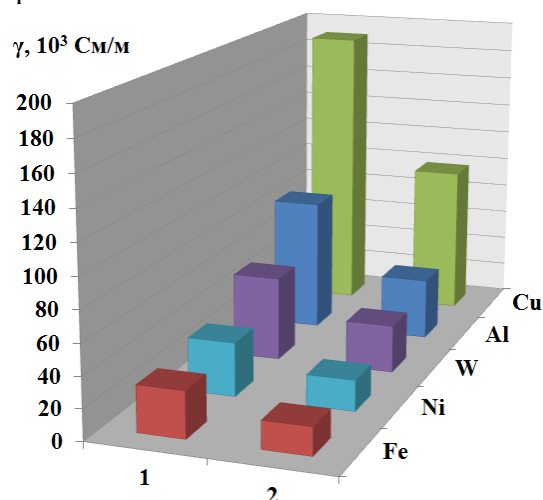


Рис. 2. Электропроводимость металлонаполненных ПКМ (50 % об. на основе полиакрилата после ВП и спекания при 260 °С: 1 – вдоль УФ; 2 – поперек УФ)

Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными по электропроводимости применяемых металлов [6], т.е. наибольшей электропроводимостью обладает медь, наименьшей – железо. Различия в электропроводимости вдоль и поперек направления распространения УФ подтверждаются микроструктурными исследованиями композиций (рис. 3). Вдоль направления распространения УФ наблюдается значительная деформация металлических частиц независимо от вида металла, способствующая их ориентации, сварке в местах контакта, что обеспечивает беспрепятственное прохождение электрического тока через частицы металла. При этом более крупные частицы алюминия и железа образуют менее протяженные каналы, что также может снизить электропроводимость ПКМ.

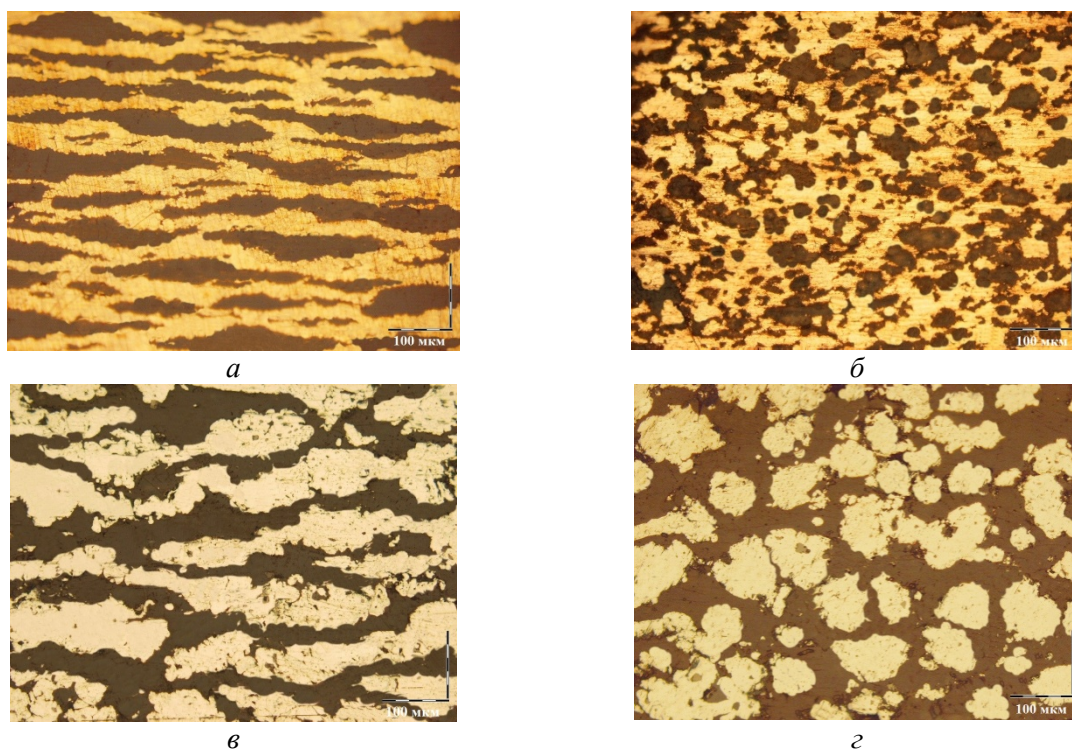


Рис. 3. Микроструктуры ПКМ на основе полиакрилата ДВ с 50 % об. Cu (а, б) и Fe (в, г) после ВП и спекания при 260 °С: а, в – вдоль УФ; б, г – поперек УФ (темный фон – полимер, светлые включения – металл)

Выводы

1. Введение в полиарилат порошков алюминия, железа, никеля, меди и вольфрама приводит к повышению температуры его размягчения до более высоких значений в зависимости от типа металла (до 285–445 °С), что свидетельствует о значительном повышении эксплуатационной теплостойкости полученных взрывной обработкой ПКМ, на термические характеристики которых существенное влияние оказывают тип металлического наполнителя и его содержание в композите.

2. Взрывная обработка металлонаполненных полиарилатов скользящей УВ обеспечивает интенсивную деформацию металлических частиц, их межчастичное взаимодействие при компактировании порошковой смеси, что сопровождается ростом электропроводимости ПКМ и приводит к ее анизотропии: вдоль направления распространения УФ она значительно выше (на 40–60 %), чем в поперечном направлении, что связано с образованием контактов между металлическим наполнителем за счет деформации частиц вдоль направления распространения УФ, их сварки по границам контакта с образованием электропроводящих каналов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00344.

Библиография

1. Адаменко Н.А., Фетисов А.В., Казуров А.В. Взрывная обработка металлополимерных композиций: монография. Волгоград: Волгогр. науч. изд-во, 2007. 240 с.
2. Адаменко Н.А., Казуров А.В., Агафонова Г.В. Термостойкие полимерные композиционные материалы, полученные взрывным прессованием // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2006. Т. 49, № 6. С. 123–124.
3. Аскадский А.А. Физико-химия полиарилатов. М.: Химия, 1967. 234 с.
4. Адаменко Н.А., Залина С.М., Арисова В.Н., Хашиева М.У. Структурные изменения полиарилата при взрывном прессовании порошков // Изв. ВолгГТУ. Серия «Проблемы материаловедения, сварки и прочности в машиностроении». Вып. 6: межвуз. сб. науч. ст. Волгоград: ВолгГТУ, 2012. № 9 (96). С. 89–92.
5. Казуров А.В. Исследование структуры и свойств высоконаполненных металлополимерных композитов и изделий на основе фторопласта-4, полученных взрывной обработкой: автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Волгоград: ВолгГТУ, 2004. 22 с.
6. Корякин-Черняк С.Л., Партала О.Н., Давиденко Ю.Н., Володин В.Я. Электротехнический справочник. СПб.: Наука и Техника, 2009. 464 с.

МЕХАНИЗМ ГОРЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПВХ-ПЛАСТИКАТ/ОРГАНОГЛИНА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

¹Долбин И.В. *, ¹Козлов Г.В., ²Шогенов В.Н.

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

²Институт экологии горных территорий им. А.К. Темботова

Кабардино-Балкарского научного центра Российской Академии наук

*i_dolbin@mail.ru

В статье рассмотрен механизм горения наноккомпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина в рамках концепции странной (аномальной) диффузии. Показано, что высокая скорость реакции горения обусловлена усилением «полетов Леви» и фрактальной размерности активного времени.

Ключевые слова: горение, наноккомпозит, органоглина, структура, аномальная диффузия.

THE MECHANISM OF BURNING OF NANOCOMPOSITES PVC-PLASTIC COMPOUND/ORGANOCLAY FROM THE POINT OF VIEW OF THE CONCEPT OF ANOMALOUS DIFFUSION

¹Dolbin I.V., ¹Kozlov G.V., ²Shogenov V.N.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Institute of Ecology of Mountain Territories them. A.K. Tembotova

Kabardino-Balkar Scientific Center of the Russian Academy of Sciences

The description of nanocomposites polymer/organoclay combustion mechanism within the framework of strange (anomalous) diffusion conception was given. It has been shown that the combustion reaction high rate is due to «Levy's flights» intensification and active time fractal dimension increasing.

Key words: combustion, nanocomposite, organoclay, structure, anomalous diffusion.

Современное общество широко применяет полимерные материалы в качестве облицовочных, тепло- и электроизоляционных покрытий в изделиях, используемых в различных сферах общественной и промышленно-хозяйственной деятельности, предъявляет повышенные требования к их воспламеняемости и горючести в целях обеспечения пожаробезопасности. Как известно [1, 2], введение в полимеры органоглины, т.е., формирование наноккомпозитов полимер/органоглина, существенно улучшает указанные выше свойства. В настоящей работе структурный анализ причин этого эффекта будет рассмотрен в рамках концепции странной (аномальной) диффузии [3].

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки И40-13А стандартной рецептуры 8/02, изготовленный согласно ГОСТ 5962-72. В качестве нанонаполнителя использован монтмориллонит (ММТ), полученный из природной глины согласно методике [4], с катионообменной емкостью 95 мг-экв./100 г глины. Подробности получения и испытаний наноккомпозитов ПВХ/ММТ изложены в работе [4].

Авторы [3] сформулировали дробное уравнение процессов переноса, имеющее следующий вид:

$$\frac{\partial^\alpha \psi}{\partial t^\alpha} = \frac{\partial^{2\beta}}{\partial r^{2\beta}} (B\psi), \quad (1)$$

где $\psi = \psi(t, r)$ – функция распределения частиц, $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$ – оператор Лапласа в d -мерном евклидовом пространстве и представляет собой отношение обобщенного коэффициента переноса и d . Введение дробных производных $\partial^\alpha/\partial t^\alpha$ и $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$ позволяет учесть эффекты памяти (α) и нелокальности (β) в контексте единого математического формализма [3].

Введение дробной производной $\partial^\alpha/\partial t^\alpha$ в кинетическое уравнение (1) позволяет также учесть случайные блуждания во фрактальном времени (СБФВ) – «временную составляющую» странных динамических процессов в турбулентных средах. Отличительной особенностью СБФВ служит отсутствие каких-либо заметных скачков в поведении частиц, при этом среднеквадратичное смещение $\langle r(t) \rangle$ растет с t

как t^α . Параметр α имеет смысл фрактальной размерности «активного времени», в котором реальные блуждания частиц выглядят как случайный процесс; интервал активного времени пропорционален t^α [3].

В свою очередь, показатель 2β в уравнении (1) учитывает мгновенные скачки частиц («полеты Леви») из одной области в другую. Таким образом, отношение показателей α/β дает отношение частот контактов СБФВ и «полетов Леви». Величину β в первом приближении можно принять постоянной, и тогда отношение α/β будет обратно пропорционально времени ожидания реализации химической реакции. Величина α/β равна [3]:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{d_s}{d}, \quad (2)$$

где d_s – спектральная размерность структуры полимерного материала, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

Определить фрактальную (Хаусдорфову) размерность структуры d_f можно следующим образом [5]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (3)$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [5]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1-2\nu}{6(1+\nu)}, \quad (4)$$

где σ_T – предел текучести, E – модуль упругости.

Для линейных полимеров фрактальная размерность макромолекулярного клубка D_f рассчитывается согласно уравнению [5]:

$$D_f = \frac{d_f}{1,5}. \quad (5)$$

Далее можно определить величину d_s с помощью соотношения [6]:

$$D_f = \frac{d_s(d+2)}{2}. \quad (6)$$

В случае горения образца полимерного материала степень конверсии Q этой реакции можно определить следующим образом. Как известно [6], продолжительность процесса горения $\tau_{гор}$ определяется следующим образом:

$$\tau_{гор} = \frac{2l_{гор}^2}{6D}, \quad (7)$$

где $l_{гор}$ – глубина выгорания полимерного материала, D – его коэффициент диффузии.

Затем величина Q определяется как отношение:

$$Q = \frac{2l_{гор}}{l}, \quad (8)$$

где l – исходная толщина полимерного образца, равная 4 мм в рассматриваемом случае.

Коэффициент диффузии D_m для ПВХ-пластиката можно определить с помощью уравнения (7) в предположении, что фронт горения достигает середины образца ($l_{гор}=2$ мм), и время ее достижения равно экспериментальному времени затухания $\tau_{зам}=4,5$ с. Расчет величины D (D_n) для нанокомпозитов можно выполнить в рамках модели процессов газопереноса согласно уравнению [6]:

$$D_n = D_m \left(\frac{\alpha_{дост}^n}{\alpha_{дост}^m} \right)^{d_m}, \quad (9)$$

где $\alpha_{дост}^n$ и $\alpha_{дост}^m$ – доступная для диффузии доля нанокомпозита и матричного полимера соответственно, d_m – диаметр молекулы газа-диффузанта, равный 3,0 Å для O_2 [6].

Относительная доля доступного для диффузии полимерного материала $\alpha_{дост}$ равна [6]:

$$\alpha_{дост} = 1 - \varphi_{кл} - (\varphi_n + \varphi_{мф}), \quad (10)$$

где $\varphi_{кл}$ – относительная доля областей локального порядка (нанокластеров), $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ – суммарная объемная доля нанонаполнителя и межфазных областей. Очевидно, для ПВХ-пластиката $(\varphi_n + \varphi_{мф})=0$.

Как известно [2, 3], пластины органоглины и формирующиеся на их поверхности межфазные слои образуют барьерный эффект, препятствующий горению нанокompозита. Величину $(\varphi_n + \varphi_{mf})$ можно оценить с помощью перколяционного соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{mf})^{1,7}, \quad (11)$$

где E_n и E_m – модули упругости нанокompозита и матричного полимера соответственно.

Кроме того, барьерный эффект создают нанокластеры, которые, как и межфазные области, имеют плотноупакованную структуру [5]. Величина $\varphi_{кл}$ рассчитана согласно уравнению [6]:

$$\varphi_{кл} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (12)$$

где T_c и T – температуры стеклования и испытаний ПВХ-пластика соответственно. Для ПВХ-пластика $T_c = 348$ К [4], что дает величину $\varphi_{кл} = 0,272$ для $T = 293$ К.

Величину параметра α при условии $\beta = \text{const} = 0,25$ можно определить согласно уравнению [6]:

$$\alpha = 0,5(2 - D_f). \quad (13)$$

Однако в этом случае получить зависимость $Q(\tau_{зам}^\alpha)$, проходящую через начало координат, не удалось. Поэтому в качестве первого приближения было принято $\beta = \text{const} = 0,5$, и тогда уравнение (13) примет вид:

$$\alpha = 2 - D_f. \quad (14)$$

На рис. 1 приведена зависимость $Q(\tau_{зам}^\alpha)$ для процесса горения нанокompозитов ПВХ/ММТ. Как видно, эта зависимость линейна, проходит через начало координат (очевидное условие, поскольку $Q = 0$ при $\tau_{зам} = 0$) и аналитически описывается следующим образом:

$$Q = 0,385\tau_{зам}^\alpha. \quad (15)$$

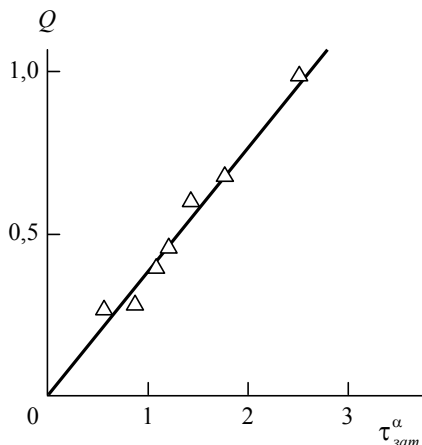


Рис. 1. Зависимость степени конверсии Q при горении от фрактального времени $\tau_{зам}^\alpha$ для нанокompозитов ПВХ/ММТ

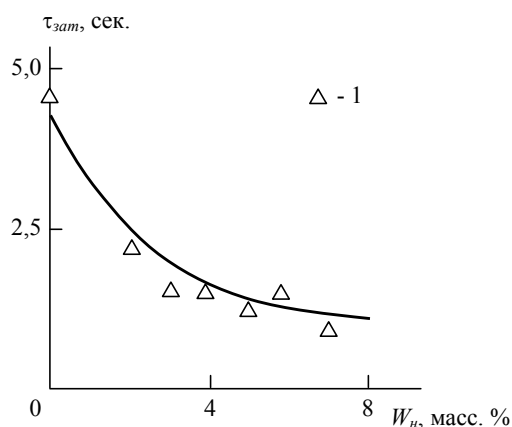


Рис. 2. Экспериментальная (1) и рассчитанная согласно уравнениям (7) и (9) (2) зависимости времени затухания $\tau_{зам}$ от массового содержания органоглины W_n для нанокompозитов ПВХ/ММТ

Сравнение с аналогичной формулой для синтеза полимеров [6] показало два принципиальных различия: более высокий постоянный коэффициент (0,385 в случае горения и 0,108–0,138 в случае синтеза) за счет повышения температуры процесса и большее фрактальное время $\tau_{зам}^\alpha$ за счет увеличения показателя α (сравните уравнения (13) и (14)). Последний эффект получен за счет повышения показателя β , т.е. усиления процесса мгновенных скачков частиц («полетов Леви») из одной области в другую.

Сочетание уравнений (7) и (9) позволяет теоретически оценить время затухания $\tau_{зам}$. Сравнение теории и эксперимента в форме зависимости $\tau_{зам}$ от массового содержания органоглины W_n (рис. 2) показало их хорошее соответствие.

Библиография

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // *Высокомолекулярные соединения Б*. 2005. Т. 47, № 1. С. 104–120.
2. Ломакин С.М., Дубникова И.Л., Березина С.М., Заиков Г.Е. Особенности термической деструкции и горения нанокompозита полипропилена на основе слоистого алюмосиликата // *Высокомолекулярные соединения А*. 2006. Т. 48, № 1. С. 90–105.
3. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики // *Успехи физических наук*. 2004. Т. 174, № 8. С. 809–852.
4. Хаширова С.Ю., Борукаев Т.А., Сапаев Х.Х., Лигидов М.Х., Кушхов Х.Б., Микитаев А.К. Новые полимерные композиционные материалы: матер. VIII Международной научно-практической конференции. Нальчик: ПринтЦентр, 2012. С. 218–225.
5. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
6. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фрактальный анализ процесса газопереноса в полимерах. Теория и практические применения. М.: Наука, 2009. 199 с.

**АНАЛИЗ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ДИАЛЬДЕГИДЦЕЛЛЮЛОЗЫ И АКРИЛАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
ГУАНИДИНА С d-ЭЛЕМЕНТАМИ МЕТОДАМИ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ,
ИОНОМЕТРИИ И ФОТОЭЛЕКТРОКОЛОРИМЕТРИИ**

Эльчепарова С.А., Молоканов Г.О., Жанситов А.А. *, Хаширова С.Ю.

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

****azamat-z@mail.ru***

Работа посвящена изучению комплексообразования композиционных материалов на основе модифицированной целлюлозы и акрилатных соединений гуанидина с d-элементами. Приведен иллюстративный материал, отражающий анализ комплексообразующих свойств в растворах, содержащих медь, кобальт и никель.

Ключевые слова: целлюлоза, медь, кобальт, никель, комплексообразование, акрилатгуанидин, метакрилатгуанидин.

**THE RESEARCH OF COMPLEX FORMING PROPERTIES OF THE NEW
COMPOSITE MATERIALS BASED ON DIALDEHIDE CELLULOSE AND ACRYLATE
DERIVATIVES OF GUANIDINE WITH D-ELEMENTS BY IR SPECTROSCOPY,
IONOMETRY AND PHOTOELECTROCOLORIMETRY**

Elcheparova S.A., Molokanov G.O., Zhansitov A.A., Khashirova S.Yu.

Kabardino-Balkarian State University

The work is devoted to studying complex formation of composite materials on the basis of the modified cellulose and acrylic compounds of guanidine with d-elements. The illustrative material reflecting the analysis of complexing properties in solutions containing copper, cobalt and nickel is given.

Keywords: cellulose, copper, cobalt, nickel, complexation. acrylate guanidine, methacrylate guanidine.

Введение

Высокая производительность и степень очистки, возобновляемость сырья делают природные полимеры удобным материалом для контроля содержания металлов в водных растворах, а также для их концентрации и удаления. Наибольший интерес на сегодняшний день представляет применение модифицированных природных полимеров не только для адсорбции и концентрирования ионов металлов, но и для получения содержащих металлические нанокластеры фармацевтических препаратов, катализаторов и наночастиц металлов [1–6].

Выбор в качестве объекта исследования композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина связан с тем, что данные соединения обладают биоцидными свойствами и имеют функциональные группы, способные к комплексообразованию, что открывает возможности для создания новых комплексных соединений с направленными свойствами.

В связи с этим перед авторами стояла задача синтезировать комплексы новых гуанидинсодержащих композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы с d-элементами, изучить условия их образования и исследовать комплексообразующие свойства этих материалов в зависимости от состава и структуры.

Характеристика объектов исследования

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) – хлопковая целлюлоза марки «хч» с содержанием карбонильных групп $\approx 0,65\%$ и степенью полимеризации (СП) $n \approx 150$ [5].

Диальдегид целлюлозы (ДАЦ) – микрокристаллическая целлюлоза, окисленная периодатом натрия [3].

Акрилатгуанидин (АГ) и метакрилатгуанидин (МАГ), полученные по методике, приведенной в работе [6].

Инициатор радикальной полимеризации – персульфат аммония (ПСА) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ марки «чда», перекристаллизованный из бидистиллированной воды и высушенный в вакуумном сушильном шкафу до постоянной массы [5].

Методика эксперимента

Комплексы новых композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина с d-элементами были исследованы методами ИК-спектроскопии, ионометрии и фотозлектроколориметрии.

Значение pH растворов регулировалось добавлением разбавленных растворов соляной кислоты HCl (1:10) и аммиака NH_4OH (1:10).

Фотометрия комплексов осуществлялась на КФК-3.

Спектры исследуемых образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Spectrum Two фирмы Perkin Elmer в средней инфракрасной области $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$ со спектральным расширением $0,4\text{ см}^{-1}$.

Составы данных комплексов были установлены методами молярных отношений и изомолярных серий.

Результаты исследований

Были исследованы условия комплексообразования новых композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина с d-элементами. Исследования комплексообразования необходимы для получения сведений о факторах образования устойчивых соединений комплексов, обеспечивающих возможность выбора существующих и разработки новых эффективных сорбентов и качественных и количественных индикаторов содержания в растворе d-элементов.

В результате поиска фотометрических реакций были обнаружены пять комплексов новых композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина с d-элементами, устойчивых во времени и к внешним воздействиям. Выявленные комплексы и их характерные цвета представлены в таблице.

Таблица

Состав и цвет найденных комплексов

№	Основа комплекса	Me	pH	Соотношение компонентов	Окраска комплекса
1	МАГ+ДАЦ	Cu	6,0	1:1	синий
2	МАГ+ДАЦ	Co	8,2	1:1	сине-зеленый
3	АГ+ДАЦ	Ni	8,5	1:1	сине-зеленый
4	АГ+ДАЦ	Co	8,9	1:1	грязно-синий
5	АГ+ДАЦ	Cu	6,1	1:1	синий

В процессе изучения комплексообразующих свойств была выявлена корреляция оптической плотности растворов от их pH и определено оптимальное значение pH.

Для комплекса $\text{Cu}+(\text{МАГ}+\text{ДАЦ})$ найдено оптимальное значение $\text{pH} = 6,0$ (нейтральная среда). Комплекс образуется в узком интервале $\text{pH} \approx 5\div 7$ и имеет синий цвет. Результаты поиска оптимального значения pH комплекса $\text{Cu}+(\text{МАГ}+\text{ДАЦ})$ представлены на рис. 1.

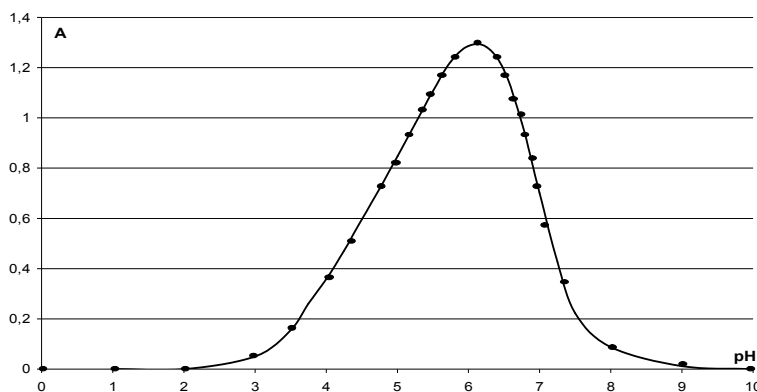


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора комплекса $\text{Cu}+(\text{МАГ}+\text{ДАЦ})$ от pH $C_{\text{Cu}}=C_{\text{МАГ}}=C_{\text{ДАЦ}}=1\text{ мл } 1\times 10^{-1}\text{M}$; $V=10\text{ мл}$

Для комплекса $\text{Co}+(\text{МАГ}+\text{ДАЦ})$ установлено оптимальное значение $\text{pH} = 6,0$ (щелочная среда). Данный комплекс образуется в диапазоне $\text{pH} \approx 7\div 9$ и имеет сине-зеленый цвет. Поиск оптимального значения pH комплекса $\text{Co}+(\text{МАГ}+\text{ДАЦ})$ представлен на рис. 2.

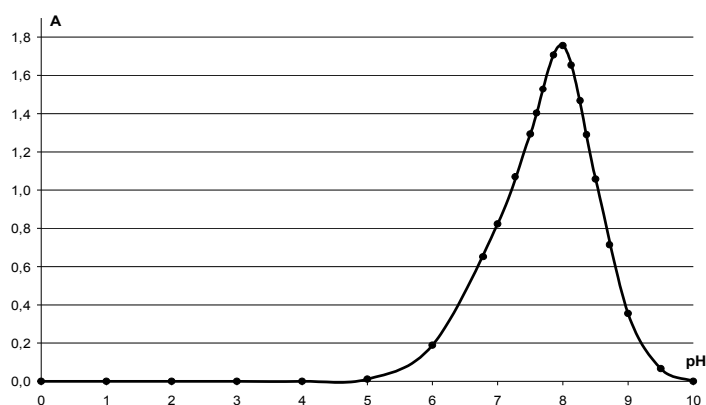


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора комплекса $\text{Co}+(\text{МАГ}+\text{ДАЦ})$ от pH $C_{\text{Co}}, C_{\text{МАГ}}=C_{\text{ДАЦ}}=1 \text{ мл } 1 \times 10^{-1} \text{ М; } V=10 \text{ мл}$

На рис. 1 и 2 представлены графики зависимости оптической плотности раствора комплекса от pH, характерные для нейтральной и щелочной среды соответственно. Графики поиска оптимального значения pH для комплексов $\text{Ni}+(\text{АГ}+\text{ДАЦ})$ и $\text{Co}+(\text{АГ}+\text{ДАЦ})$ аналогичны графику, представленному на рис. 2, а для комплекса $\text{Cu}+(\text{АГ}+\text{ДАЦ})$ аналогичны графику на рис. 1.

Концентрационная зависимость оптической плотности растворов комплексов при вариации концентрации ДАЦ показана на рис. 3.

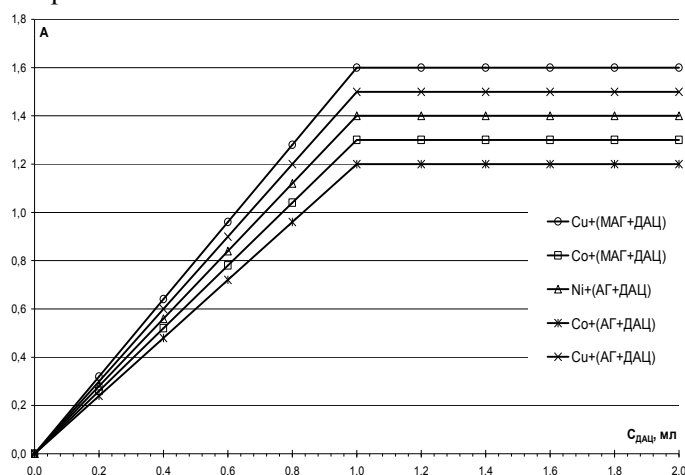


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплексов от концентрации ДАЦ $C_{\text{Cu, Co, Ni}}=C_{\text{АГ, МАГ}}=1 \text{ мл } 1 \times 10^{-1} \text{ М; } C_{\text{ДАЦ}}=1 \times 10^{-1} \text{ М; } V=10 \text{ мл}$

Как видно из рис. 3 и 4, для всех пяти рассматриваемых комплексов необходимым и достаточным соотношением компонентов является 1:1.

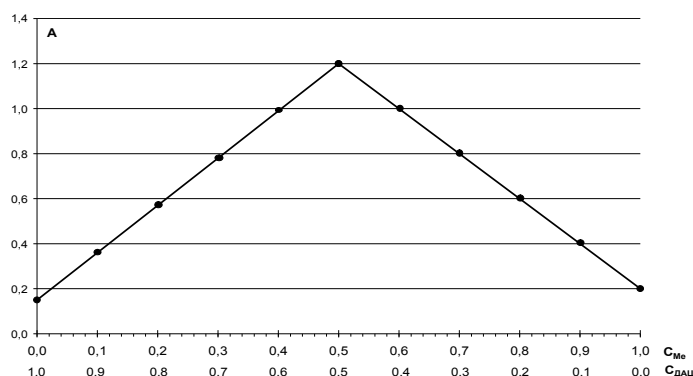


Рис. 4. Определение составов комплексов методом изомолярных серий $C_{\text{Cu, Co, Ni}}=C_{\text{АГ, МАГ}}=C_{\text{ДАЦ}}=1 \times 10^{-1} \text{ М; } V=10 \text{ мл}$

Образование комплексов подтверждается и результатами ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 5 и 6, в спектрах композиционных материалов на основе диальдегидцеллюлозы и акрилатных производных гуанидина при взаимодействии с d-элементами наблюдаются изменения. Так, при образовании комплексов композита МАГ+ДАЦ с Cu и Co исчезает интенсивная полоса в области 1656 см^{-1} , связанная с деформациями NH_2 -групп гуанидинового фрагмента (рис. 5). Подобная картина наблюдается и в случае композита АГ+ДАЦ (рис. 6), где полоса, связанная с деформациями NH_2 -групп (в области 1660 см^{-1}), также исчезает. Все это может свидетельствовать об образовании комплексных соединений, в результате чего происходят изменения в структуре исходных композитных материалов.

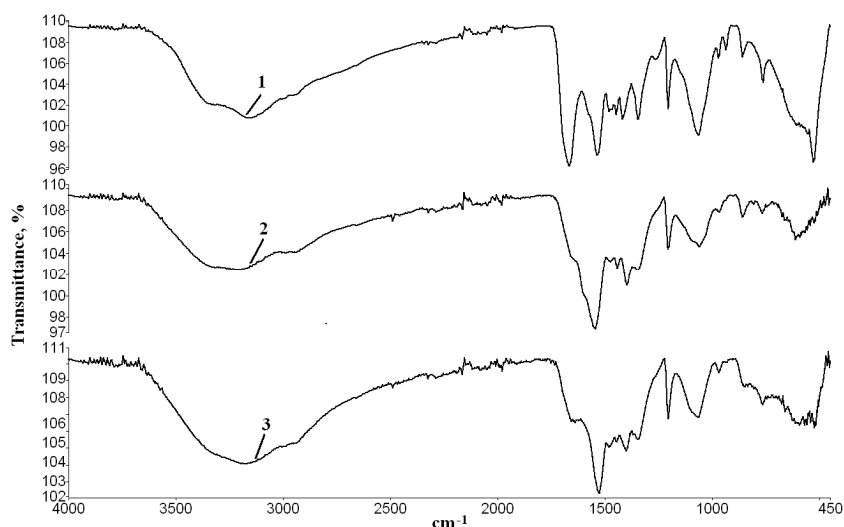


Рис. 5. ИК-спектры комплексных соединений на основе МАГ и ДАЦ: 1 – композит (МАГ+ДАЦ); 2 – Cu+(МАГ+ДАЦ); 3 – Co+(МАГ+ДАЦ)

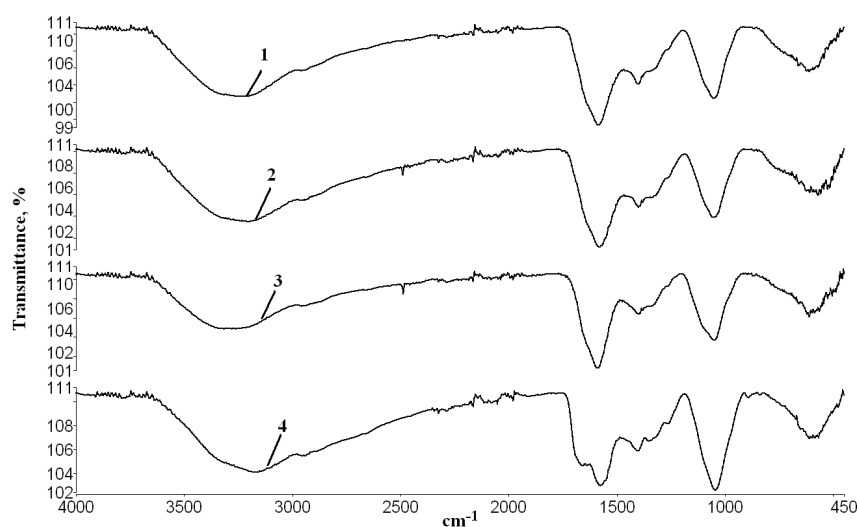


Рис. 6. ИК-спектры комплексных соединений на основе АГ и ДАЦ: 1 – Ni+(АГ+ДАЦ); 2 – Co+(АГ+ДАЦ); 3 – Cu+(АГ+ДАЦ); 4 – композит (АГ+ДАЦ)

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

Библиография

1. Баттиста О.А. Микрокристаллическая целлюлоза // Целлюлоза и производные: пер. с англ. / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала. Т. 2. М., 1974. С. 412–423.
2. Петропавловский Г.Я., Котельникова Н.Е. Микрокристаллическая целлюлоза (обзор) // Химия древесины. 1979. № 6. С. 3–21.
3. Сюткин В.Н., Николаев А.Г., Сажин С.А., Попов В.М., Заморянский А.А. Азотсодержащие производные диальдегидцеллюлозы // Химия растительного сырья. 1999. № 2. С. 91–102.
4. Николаев А.Г., Мельников В.В. Синтез, строение и свойства продуктов взаимодействия диальдегидцеллюлозы с азотистыми гетероциклическими аминами. Л.: Ленингр. ин-т текстил. легк. пром-сти, 1988. 14 с.: Деп. В ОНИИТЭХИМ г. Черкассы. № 495-хп88.
5. Тлупова З.А., Жанситов А.А., Эльчепарова С.А., Хаширова С.Ю. Новые композиционные материалы на основе микрокристаллической целлюлозы и акрилатных производных гуанидина // Фундаментальные исследования. Химические науки. 2012. № 11. С. 739–743.
6. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. Метакрилат- и акрилатгуанидины: синтез и свойства // Нефтехимия. 2004. № 1. С. 47.

ТЕРМО- И ОГНЕСТОЙКИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ БЛОК-СОПОЛИЭФИРЫ

Барокова Е.Б., Хараев А.М., Бажева Р.Ч.*, Паштова Л.Р.

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

*r.bazheva@mail.ru

Методом акцепторно-каталитической поликонденсации синтезированы новые блок-сополиэфир-сульфонарилаты, содержащие в основной цепи дихлорэтиленовые группы, изучена их термо- и огнестойкость.

Ключевые слова: олигосульфоны, поликонденсационные блок-сополиэфиры, каталитическая поликонденсация, термостойкость, огнестойкость, дифференциальная сканирующая калориметрия, кислородный индекс.

THERMO-AND FLAME RESISTANCE HALOGENCONTAINING AROMATIC BLOCK-COPOLYESTERS

Barokova E.B., Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Pashtova L.R.

Kabardino-Balkarian State University

New block-copolyethersulfonarylates, containing backbone dihalorethylens group, were synthesized by the method of acceptor-catalytic polycondensation, their thermal and flame resistance were studied.

Keywords: oligosulfons, polycondensation block-copolyesters, polycondensation catalyst, heat resistance, flame resistance, differential scanning calorimetry, oxygen Index.

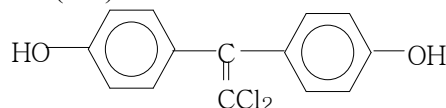
Выбор того или иного полимера для нужд различных отраслей промышленности обусловлен комплексом физико-механических свойств. Но при равных условиях предпочтение будет отдаваться полимеру или композиции на его основе, у которых повышенная огнестойкость. Понижение горючести при одновременном улучшении и других эксплуатационных характеристик полимерных материалов на сегодняшний день остается актуальной задачей.

В современных условиях основными направлениями создания огнестойких полимеров и полимерных композиций можно считать следующие:

- 1) получение композитов, содержащих традиционные неорганические антипирены;
- 2) направленный синтез огнестойких высокомолекулярных соединений на основе галогенсодержащих мономеров [1, 2].

Существенным фактором, сдерживающим внедрение разнообразных полимерных материалов в производство, является их пожарная опасность, обусловленная горючестью и сопутствующими процессами.

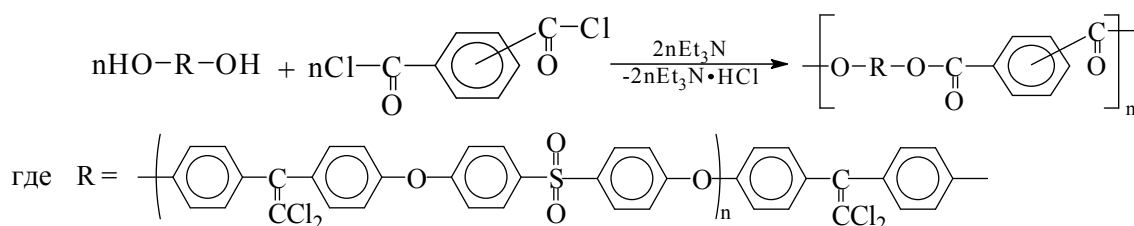
Использование галогенсодержащих мономеров для синтеза огнестойких полимерных материалов является традиционным для решения проблем улучшения огнезащитности конструкционных и пленочных материалов. Одним из путей решения этой актуальной задачи является использование в качестве мономеров 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена (С-2):



В работе [3] описаны получение и основные характеристики олигомеров на основе бисфенола С-2 и 4,4'-дихлордифенилсульфона (ДХДФС) различной степени конденсации ($n=1$ (ОС-1С-2); $n=5$ (ОС-5С-2); $n=10$ (ОС-10С-2); $n=20$ (ОС-20С-2)).

В работе [4] методом акцепторно-каталитической поликонденсации были получены блок-сополиэфиры на основе данных олигоэфиров и смеси дихлорангидридов изо- и терефталевой кислот (ДХАТ/ИК) (схема 1).

Схема 1



Исследование процесса взаимодействия олигосульфонов с хлорангидридами фталевых кислот проводили, используя общие закономерности акцепторно-каталитической поликонденсации [5, 6]. Процесс проводили в присутствии триэтиламина, вводя дихлорангидриды в раствор – комплекс: триэтиламин – олигосульфонов. Соотношение олигосульфона и триэтиламина было принято равным 1:2. Оптимальная температура реакции равна 20–25 °С, необходимое время реакции – 1 час.

Блок-сополиэфирсульфонарилаты получены с количественным выходом и высокими вязкостными показателями (табл. 1).

Таблица 1

Значения приведенной вязкости и выхода блок-сополимеров

БСП на основе олигосульфона	Приведенная вязкость, $\eta_{\text{пр}}$ (дл/г)	Выход (%)	Температура потери массы, °С		
			2 %	5 %	10 %
ОС-1С-2	0,95	95	395	445	560
ОС-5С-2	0,86	94	398	449	562
ОС-10С-2	0,69	96	399	452	564
ОС-20С-2	0,67	95	408	461	567

Из литературных данных [7–12] известно, что полимеры, содержащие в структуре $>\text{C}=\text{CCl}_2$ -группы, обладают высокой термостойкостью. Действительно, температуры начала деструкции данных блок-сополимеров лежат в областях 380–390 °С.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) является одним из основных методов исследования структурного состояния блок-сополимеров [13]. Этот метод был использован для выявления температурных переходов блок-сополиэфиров.

Испытание образцов полимеров проводили с помощью калориметра ДСК-2 фирмы «Перкин-Элмер» (США).

В табл. 2 представлены значения T_c блок-сополимеров.

Таблица 2

Результаты ДСК блок-сополимеров

Олигомер	T_c , °С	ΔT , °С
ОС-1С-2	161	17
ОС-10С-2	186	11
ОС-20С-2	193	12

По кривым ДСК определяли температуры переходов на полувысоте в максимуме эндотермических пиков, ширину интервалов переходов $\Delta T_{\text{пер}} = T_k - T_n$. На кривых ДСК для данных полимеров наблюдаются только переходы, связанные с переходами сегментального характера (T_c), что свидетельствует об отсутствии микрофазного разделения блоков.

Как и следовало ожидать, T_c блок-сополимеров зависит от длины блоков полисульфона. С увеличением степени конденсации олигоэфиров T_c полимеров возрастает.

Следует отметить, что в указанных полимерах наблюдается широкий интервал температурных переходов $\Delta T_{\text{пер}} = T_k - T_n$ (порядка 15 ± 5 °С в сравнении с гомополимерами, $\Delta T_{\text{пер}}$ которых $\approx 3-5$ °С), что обычно наблюдается для смеси полимеров, обладающих хорошей совместимостью. Уширение интервалов переходов обычно объясняют совмещением различных переходов, а также промежуточных релаксаций, – в данном случае это совмещение α -переходов полисульфоновых и полиарилатных составляющих.

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

Для оценки огнестойкости полученных полимерных материалов также был использован кислородный индекс (КИ), который характеризует минимальное содержание кислорода в системе кислорода с азотом, обеспечивающее горение полимеров. Чем меньше кислородный индекс, тем легче воспламеняется образец полимера, а вещества, имеющие значения кислородного индекса меньше 21, будут гореть в атмосфере воздуха [14, 15]. Значения КИ полученных блок-сополимеров приведены в табл. 3.

Таблица 3

Огнестойкость блок-сополиэфирсульфонов

Олигомер	Приведенная вязкость, $\eta_{пр}$, дл/г	Содержание хлора (%)	Массовая доля компонента С-2	КИ _{эксп}	КИ _{расч}
ОС-1С-2	0,95	15,66	0,62	41,5	37,01
ОС-5С-2	0,86	14,75	0,58	39,0	36,57
ОС-10С-2	0,69	14,54	0,57	37,8	36,48
ОС-20С-2	0,67	14,45	0,56	37,1	36,43

Для вычисления кислородного индекса полученных полимеров мы воспользовались корреляционным уравнением, найденным ранее обработкой экспериментальных результатов с применением метода наименьших квадратов полимеров, содержащих $>C=CCl_2$ -группы:

$$КИ = 29,5 + 12,2X,$$

где X – мольные доли $>C=CCl_2$ -содержащего компонента.

Отклонение вычисленных по уравнению значений КИ от экспериментальных данных не превышает 5 %. Это позволяет с хорошей точностью использовать данное корреляционное соотношение для прогнозирования и подбора оптимального состава полимеров, содержащих $>C=CCl_2$ -группировки, с заданным значением кислородного индекса.

Из полученных данных видно, что все полученные полиэфирсульфоны обладают повышенной огнестойкостью (табл. 3).

Характеристики воспламеняемости и горючести полимерных материалов тесным образом связаны с присутствием в цепи макромолекулы галогенсодержащих группировок. В нашем случае введение в цепь макромолекулы $>C=CCl_2$ -группировок и увеличение их процентного содержания в блок-сополимерах способствует повышению огнестойкости.

В рядах блок-сополимеров с увеличением длины олигомеров значение кислородного индекса падает. Вероятно, это связано с тем, что с ростом длины блока доля хлора уменьшается.

Таким образом, полученные блок-сополимеры являются самозатухающими и трудногорящими полимерами и могут найти применение в качестве огнестойких конструкционных и пленочных материалов в тех областях техники, где предъявляются высокие требования к огнестойкости материалов, например, в электронной, электротехнической и других областях промышленности.

Библиография

1. Шаов А.Х., Симонова С.С. Основные проблемы и последние достижения в области создания огнестойких полимерных материалов // Новые полимерные композиционные материалы: материалы III Всеросс. научно-практической конференции. Нальчик, 2005. С. 23–31.
2. Хараев А.М. Ароматические полиэфирсульфоны в качестве термостойких конструкционных и пленочных материалов: дисс. ... д-ра хим. наук. М., 1993. 317 с.
3. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б., Хараева Р.А. Олигосульфоны на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена и 4,4'-дихлордифенил-сульфона, полученные высокотемпературной поликонденсацией // Новые полимерные композиционные материалы: материалы IV Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2008. С. 44–47.
4. Барокова Е.Б., Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Паштова Л.Р. Термостойкие галогенсодержащие блок-сополиэфирсульфоны // Новые полимерные композиционные материалы: материалы VIII Международной научно-практической конференции. Нальчик, 2012. С. 15–18.

5. Виноградова С.В., Васнев В.А., Коршак В.В. Исследования процесса низкотемпературной поликонденсации, проводимой в присутствии третичных аминов // Доклад АН СССР. 1969. Т. 187. С. 1297–1299.
6. Васнев В.А. Исследование в области акцепторно-каталитической полиэтерификации: дисс. ... д-ра хим. наук. М., 1975. 332 с.
7. Павлова С.А., Журавлева И.В., Топчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1983. 120 с.
8. Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Барокова Е.Б., Истефанова О.Л., Хараева Р.А., Чайка А.А. Огнестойкие ароматические блок-сополимеры на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(п-оксифенил)этилена // Новые полимерные композиционные материалы: мат. III Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2007. С. 17–21.
9. Чайка А.А. Ароматические блок-сополисульфонарилаты в качестве огнестойких и термостойких конструкционных и пленочных материалов: дисс. ... канд. хим. наук. Нальчик. 2006. 142 с.
10. Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 240 с.
11. Аскадский А.А., Кочергин Ю.С., Комарова Л.И. Структура и свойства полимерных материалов. Рига, 1979. 120 с.
12. Беданов А.Ю. Синтез и свойства новых блок-сополиэфиркетонов на основе дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена: дисс. ... канд. хим. наук. Нальчик, 1999. 147 с.
13. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. 255 с.
14. Крылов В.В., Новиков С.Н., Оксентьевич Л.А. Полимерные материалы с пониженной горючестью. М.: Химия, 1987. 224 с.
15. Заиков Г.Е., Арцис М.И., Мадюскина Л.Л. Современные достижения в области замедления процессов горения полимерных материалов: материалы XIV ежегодной конференции по горючести. 2003. № 9. С. 1577–1578.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Шаов А.Х., Бесланеева А.Н., Кармоков А.М., Шетов Р.А. *, Маршенкулов М.А.

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

*ah_shaov@mail.ru

В качестве стабилизаторов полимерных материалов наиболее широко изучены производные ортофосфорной кислоты. Фосфоновые кислоты и их производные в этом плане исследованы недостаточно. В связи с этим представляло как научный, так и практический интерес исследование некоторых производных пентавалентного фосфора, содержащих различные радикалы, непосредственно связанные с атомом фосфора, в частности, циклогексил, метил и фенил, в качестве стабилизаторов основных физико-механических свойств ПЭВП в процессе его многократной переработки.

Ключевые слова: полиэтилен, модификация, фосфорорганические соединения, ударная прочность, модуль упругости при изгибе, относительное удлинение при изгибе.

RESEARCH OF PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES PHOSPHORILYTED OF POLYTHENE OF HIGH DENSITY

Shaov A.Kh., Beslaneeva A.N., Karmokov A.M., Shetov R.A., Marshenculov M.A.

Kabardino-Balkarian State University

As stabilizers of polymeric materials are most widely investigated derivative orthophosphoric acids. Phosphonic acids and their derivatives in this plan are investigated insufficiently. In this compounds represented as scientific, so practical interest research of some derivative the five-valent phosphorus, containing the various radicals directly connected to atom of phosphorus, in particular cyclohexyl-, methyl and phenyl, as stabilizers of basic physic mechanical properties PEHD during its repeated processing.

Key words: polyethylene, updating, phosphor organic compounds, shock durability, the module of elasticity at a bend, relative lengthening at a bend.

Обсуждение результатов

Общей тенденцией в области стабилизации и модификации высокомолекулярных соединений являются вопросы совместимости добавок с полимерами, влияние их на окраску материалов, ударную прочность и технологичность, а также разработка целевых добавок для конкретных типов полимерных материалов [1, 2].

В настоящей работе в качестве стабилизатора полиэтилена высокой плотности нами выбраны циклогексил-, метил- и фенилди-хлорфосфонаты.

Композиции на основе производных фосфорорганических соединений (ФОС) и полиэтилена высокой плотности готовились методом предварительного сухого смешивания порошкообразных исходных компонентов с последующим экструдированием и прессованием.

Одной из основных эксплуатационных характеристик полимерных материалов является ударная прочность, в связи с чем составы на основе полиэтилена высокой плотности исследованы на высокоскоростной трехточечный изгиб по методике Шарпи.

Характер влияния фосфорорганических соединений на деформационно-прочностные свойства ПЭВП оценивали по следующим характеристикам: ударная вязкость (A_p), модуль упругости при изгибе (E), максимальная относительная деформация при изгибе (ϵ_p), разрушающее напряжение при изгибе (σ_p), значения которых вычислены соответственно с использованием известных расчетных формул [3–6]:

$$A_p = W_p / B(D - a); \quad E = PL^3 / [4\delta B(D - a)^3]; \quad \epsilon_p = 6\delta(D - a) / L^2; \quad \sigma_p = 3P_\delta L / [2B(D - a)^2],$$

где A_p – ударная вязкость; W_p – энергия разрушения образца; B – ширина образца; D – толщина образца; a – величина надреза; P – нагрузка на начальном линейном участке диаграммы; δ – прогиб образца в его середине; L – расстояние между опорами маятника (пролет); ϵ_p – деформация разрушения; σ_p – разрушающее напряжение; P_δ – нагрузка разрушения.

Результаты исследований по определению физико-механических характеристик составов на основе полиэтилена высокой плотности с добавками ФОС приведены в табл. 1–3 и на рис. 1–6.

Таблица 1

Физико-механические свойства фосфорилированного циклогексилдихлорфосфонатом ПЭВП
в зависимости от кратности экструдирования (n)

№ п/п	Исходные компоненты	n	A _p , кДж/м ²	E, ГПа	ε _p , %	ε _B , %	σ _p , МПа	σ _B , МПа
1	ПЭВП	1	11,0	1,06	5,7	4,8	21,1	27,9
2	-«-	3	11,2	0,90	6,7	4,3	23,7	27,1
3	-«-	5	17,4	0,94	10,4	4,5	12,0	27,9
4	ПЭВП+0,1 % ФОС	1	9,4	0,81	9,2	4,9	16,5	27,7
5	-«-	3	13,8	0,78	7,4	5,0	22,9	27,3
6	-«-	5	18,1	0,84	7,2	4,8	22,9	28,1
7	ПЭВП+0,3 % ФОС	1	8,7	0,82	6,5	4,8	22,6	26,9
8	-«-	3	13,1	0,84	7,2	5,0	21,3	27,1
9	-«-	5	9,0	0,82	8,5	4,7	18,3	26,3
10	ПЭВП+0,5 % ФОС	1	11,2	0,85	8,1	4,8	19,4	26,6
11	-«-	3	9,9	0,90	7,0	4,0	19,9	25,8
12	-«-	5	13,8	0,89	6,2	4,2	20,7	24,5
13	ПЭВП+1,0 % ФОС	1	11,3	0,90	6,6	4,6	23,4	27,3
14	-«-	3	14,2	0,71	7,0	4,6	23,7	26,9
15	-«-	5	13,8	0,92	7,5	4,6	22,6	26,6
16	ПЭВП+3,0 % ФОС	1	11,1	0,85	7,8	4,7	18,9	26,3
17	-«-	3	13,2	0,83	6,8	5,2	25,3	28,1
18	-«-	5	11,8	0,80	6,2	4,8	26,3	27,3
19	ПЭВП+5,0 % ФОС	1	10,0	0,89	8,0	4,7	19,4	26,3
20	-«-	3	8,6	0,85	8,1	4,8	21,8	29,5
21	-«-	5	7,1	0,81	6,1	5,0	26,6	28,5

Таблица 2

Физико-механические свойства фосфорилированного метилдихлорфосфонатом ПЭВП
в зависимости от кратности экструдирования (n)

№ п/п	Исходные компоненты	n	A _p , кДж/м ²	E, ГПа	ε _p , %	ε _B , %	σ _p , МПа	σ _B , МПа
1	ПЭВП	1	11,0	1,06	5,7	4,8	21,1	27,9
2	-«-	3	11,2	0,90	6,7	4,3	23,7	27,1
3	-«-	5	17,4	0,94	10,4	4,5	12,0	27,9
4	ПЭВП+0,1 % ФОС	1	20,3	0,78	10,0	4,9	12,2	27,3
5	-«-	3	23,1	0,82	15,8	5,6	4,0	26,6
6	-«-	5	22,9	0,78	13,9	5,0	3,2	26,6
7	ПЭВП+0,3 % ФОС	1	21,8	1,08	8,4	3,8	14,4	27,1
8	-«-	3	16,2	0,85	9,1	4,7	15,1	26,6
9	-«-	5	19,7	0,87	9,5	4,2	12,0	23,4
10	ПЭВП+0,5 % ФОС	1	27,4	0,91	9,9	4,1	13,1	26,5
11	-«-	3	21,9	0,82	13,2	4,2	7,7	23,9
12	-«-	5	23,3	0,87	7,4	4,4	9,6	23,9
13	ПЭВП+1,0 % ФОС	1	19,5	0,88	7,4	4,2	20,5	26,8
14	-«-	3	15,0	0,85	7,5	4,8	17,5	27,1
15	-«-	5	16,8	0,78	8,4	4,9	15,1	26,6
16	ПЭВП+3,0 % ФОС	1	12,3	0,78	7,4	4,5	19,4	25,5
17	-«-	3	15,6	0,85	7,4	4,4	19,4	26,9
18	-«-	5	12,8	0,79	7,6	4,3	19,1	25,5
19	ПЭВП+5,0 % ФОС	1	10,5	0,82	7,0	4,2	17,8	22,6
20	-«-	3	11,7	0,81	6,8	4,4	17,8	22,9
21	-«-	5	11,5	0,79	6,7	4,2	21,0	23,7

Таблица 3

Физико-механические свойства фосфорилированного фенилдихлорфосфонатом ПЭВП
в зависимости от кратности экструдирования (n)

№ п/п	Исходные компоненты	n	A _p , кДж/м ²	E, ГПа	ε _p , %	ε _B , %	σ _p , МПа	σ _B , МПа
1	ПЭВП	1	11,0	1,06	5,7	4,8	21,1	27,9
2	-«-	3	11,2	0,90	6,7	4,3	23,7	27,1
3	-«-	5	17,4	0,94	10,4	4,5	12,0	27,9
4	ПЭВП+0,1 % ФОС	1	12,0	0,88	7,9	4,4	17,5	28,1
5	-«-	3	11,5	0,94	7,4	4,2	20,7	29,3
6	-«-	5	9,2	0,91	6,4	4,3	26,1	28,7
7	ПЭВП+0,3 % ФОС	1	13,6	0,92	7,1	4,2	19,4	26,9
8	-«-	3	19,5	0,93	10,7	3,8	8,5	24,5
9	-«-	5	13,3	1,01	7,1	3,9	19,5	27,5
10	ПЭВП+0,5 % ФОС	1	13,1	0,77	7,8	5,5	19,1	25,8
11	-«-	3	15,6	1,04	7,8	4,1	18,6	27,3
12	-«-	5	12,0	0,86	8,4	4,3	13,6	26,3
13	ПЭВП+1,0 % ФОС	1	16,2	0,82	6,3	4,3	21,8	24,7
14	-«-	3	12,6	0,84	6,1	4,5	21,5	24,5
15	-«-	5	16,2	0,81	7,1	4,7	21,1	24,3
16	ПЭВП+3,0 % ФОС	1	16,2	0,91	6,6	4,5	21,8	26,7
17	-«-	3	13,6	0,89	6,3	4,6	15,9	27,3
18	-«-	5	13,1	0,84	6,8	5,0	21,8	28,9
19	ПЭВП+5,0 % ФОС	1	10,4	1,19	3,9	3,6	35,5	29,6
20	-«-	3	9,8	1,17	5,0	3,7	25,9	30,3
21	-«-	5	11,0	1,33	6,3	3,9	21,5	29,7

Установлено, что относительное удлинение при разрушении образцов в основном остается на уровне исходного ПЭВП независимо от степени экструдирования. Интересно отметить, что еще одна предельная характеристика работоспособности полимера – предел вынужденной эластичности σ_B – несколько выше или остается на уровне чистого полиэтилена в большей степени у образцов, фосфорилированных фенил- и циклогексилдихлорфосфонатами. В случае же образцов, фосфорилированных метилдихлорфосфонатом, значения σ_B практически при всех концентрациях ФОС ниже, чем у исходного полиэтилена. Этот факт говорит о некотором снижении эффективности межмолекулярного взаимодействия в цепи полиэтилена (рис. 1–6).

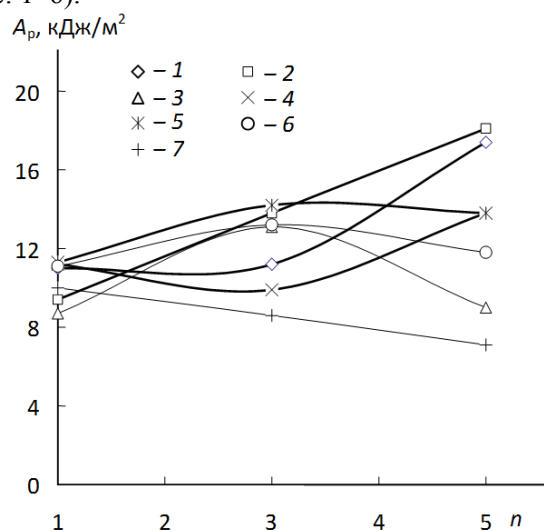


Рис. 1. Зависимость ударной вязкости A_p от кратности экструдирования n ПЭВП, фосфорилированного циклогексилдихлорфосфонатом. Содержание циклогексилдихлорфосфоната, масс. %: 0 (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 0,5 (4); 1 (5); 3 (6) и 5 (7)

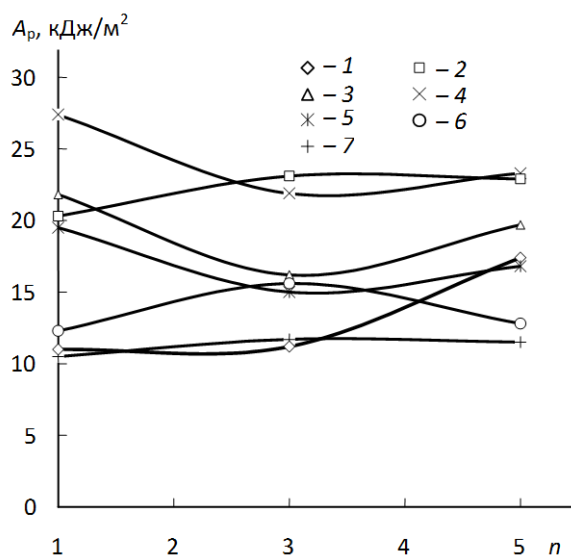


Рис. 2. Зависимость ударной вязкости A_p от кратности экструдирования n ПЭВП, фосфорилированного метилдихлорфосфонатом. Обозначения составов в масс. % добавки – те же, что и на рис. 1

Приведенные на рис. 1–3 зависимости ударной вязкости композиций ПЭВП/ФОС от n существенно отличаются друг от друга. Из рис. 1 видно, что по отношению к A_p при модификации ПЭ не наблюдается сразу при $n = 1$ «эффекта малых добавок»: ударная вязкость остается примерно на том же уровне. Более того, нет существенного увеличения A_p и для других составов с циклогексилдихлорфосфонатом. Неоднозначно влияние на ударную вязкость кратности переработки: для состава с 0,1 %-й добавкой циклогексилдихлорфосфоната наблюдается линейный рост A_p , у исходного ПЭВП величина A_p стабильна до $n = 3$, а затем при $n = 5$ наблюдается ее увеличение. Наблюдается слабо выраженный экстремум

(максимум) для составов с 0,3–3 % ФОС, а при его содержании в 5 % наблюдается линейное уменьшение A_p с ростом n .

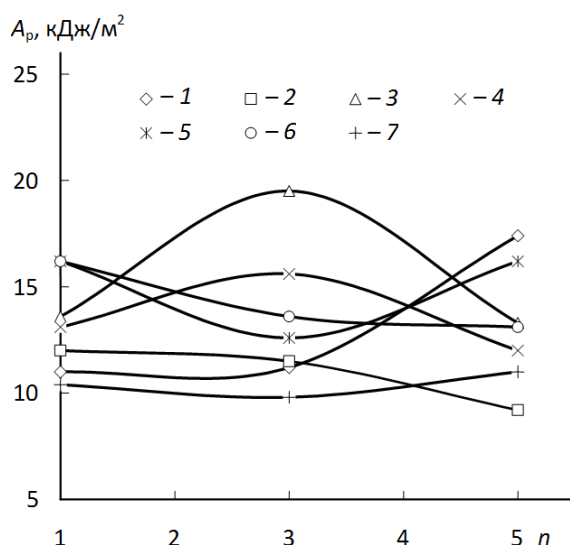


Рис. 3. Зависимость ударной вязкости A_p от кратности экструдирования n ПЭВП, фосфорилированного фенилдихлорфосфонатом. Обозначения составов в масс. % добавки – те же, что и на рис. 1

Напомним, что ударная вязкость – интегральная энергетическая характеристика деформационно-прочностного поведения материала при высоких скоростях нагружения, и она в значительной степени зависит от вклада механизмов пластической деформации. Из сравнения зависимостей от n величин модуля упругости E (рис. 4) и напряжения разрушения σ_p (табл. 1) с приведенными на рис. 1 можно видеть уменьшение значений E для всех составов по сравнению с исходным ПЭВП и практически такую же картину для σ_p . Имея в виду стабильность значений σ_B практически для всех исследованных композиций, можно предположить комплексное влияние на деформационно-прочностные свойства ПЭВП с ФОС как особенностей строения и состава ФОС, которое может взаимодействовать с полимером и химически, так и (не в последнюю очередь) технологического фактора – кратности переработки. В данном случае (ПЭВП + циклогексилдихлорфосфонат) наблюдающееся уменьшение A_p и E можно связать с химическим взаимодействием ФОС и полимерной матрицы, приводящим к уменьшению в ММР. Очевидно, указанное воздействие введения циклогексилдихлорфосфоната в ПЭВП превалирует над пластификацией, которой можно было бы объяснить уменьшение модуля упругости.

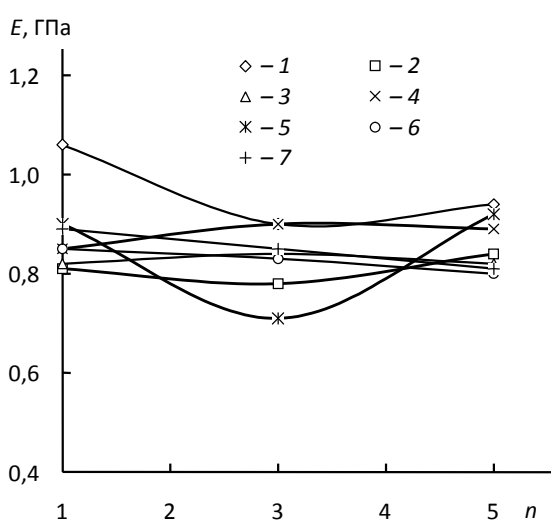


Рис. 4. Зависимость модуля упругости при изгибе E от кратности экструдирования n ПЭВП, фосфорилированного циклогексилдихлорфосфонатом. Обозначения составов в масс. % добавки – те же, что и на рис. 1

Следующие композиции – ПЭ с метилдихлорфосфонатом (рис. 2, 5, табл. 2) – обнаруживают более сложное поведение указанных деформационно-прочностных характеристик. Основное отличие – наб-

людается существенное увеличение ударной вязкости практически для всех составов данной композиции (рис. 2). Высокие стабильные (по отношению к n) значения A_p сочетаются с понижением модуля упругости (рис. 5) и напряжения разрушения σ_p . В данном случае налицо подтверждение влияния на поведение композиции при нагружении двух аспектов. Первый – эффект межструктурной пластификации – повышает суммарную энергию разрушения образца за счет усиления вклада механизмов пластической деформации в ударную вязкость. Второй, как и видимо, во всех трёх случаях, связан с вариантом химического взаимодействия полимерной матрицы и ФОС, приводящим к уменьшению конечной силовой прочностной характеристики σ_p за счет, например, уменьшения молекулярной массы, что равнозначно деструкции исходной матрицы. Во влиянии на величину A_p доминирующим является первый фактор, в случае σ_p – второй.

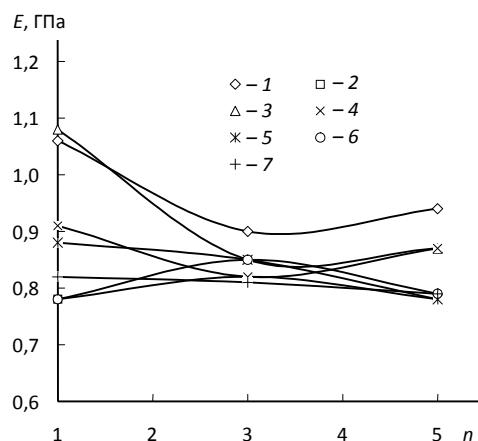


Рис. 5. Зависимость модуля упругости при изгибе E от кратности экструдирования n ПЭВП, фосфорилированного метилдихлорфосфонатом. Обозначения составов в масс. % добавки – те же, что и на рис. 1

В принципе такое же поведение демонстрируют величины A_p , E и σ_p образцов композиций состава ПЭВП/фенилдихлорфосфонат (рис. 3, 6, табл. 3). Эта композиция по совокупности свойств находится между указанными выше двумя. Увеличение A_p наблюдается не для всех составов: это увеличение носит экстремальный характер по отношению к n , и максимум наблюдается только для двух составов с последующим резким падением A_p до значений ниже соответствующих исходному ПЭ при $n = 3$.

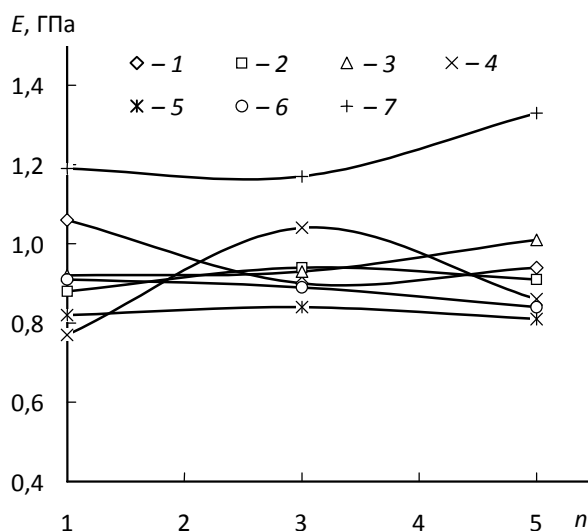


Рис. 6. Зависимость модуля упругости при изгибе E от кратности экструдирования n ПЭВП, фосфорилированного фенилдихлорфосфонатом. Обозначения составов в масс. % добавки – те же, что и на рис. 1

Описанные результаты исследования влияния ФОС на деформационно-прочностные характеристики ПЭВП при высокоскоростном нагружении позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, взаимодействие ФОС и исходной матрицы можно характеризовать как пластификацию, имея в виду

влияние ФОС на эффективность межмолекулярного, межцепного взаимодействия. Этот эффект пластификации наиболее ярко выражен в повышении ударной вязкости A_p для составов, содержащих малые количества (0,12–0,5 масс. %) ФОС – метилдихлорфосфоната и фенилдихлорфосфоната. Второй механизм влияния можно охарактеризовать как внутримолекулярную пластификацию, которая в данном случае означает внедрение и химическое взаимодействие с основной цепью макромолекулы, приводящее к уменьшению молекулярной массы и в результате – к уменьшению собственно прочности σ_p . Это явление наблюдается для всех составов композиций, и возможность регулировать величину σ_p можно было бы за счет увеличения концентрации ФОС, если бы не ухудшалась ударная вязкость.

Третий фактор, влияющий на поведение образцов композиций при высокоскоростном нагружении – кратность экструдирования. Исследование зависимости указанных величин от n – изучение технологических «запасов» композиций различного состава. Но, кроме этого, обнаруживается и другой аспект – возможность последующей термообработкой (экструдированием) достигать сочетания следующих свойств – ударной вязкости, жесткости, прочности.

И, наконец, из исследованных составов ПЭВП/ФОС и режимов термообработки по оптимальному сочетанию свойств к дальнейшему исследованию в плане возможного внедрения в производство можно рекомендовать следующие: ПЭВП/метилдихлорфосфонат (0,1–3 % ФОС, $n = 1–3$), ПЭВП/фенилдихлорфосфонат (0,3–0,5 % ФОС, $n = 3$).

Библиография

1. Shaov A.Kh., Shetov R.A., Tegaev R.I., Balkizova L.H., Beslaneeva A.N. Investigation of physico-chemical and morphological properties of structures based on HDPE and cyclohexyl phosphonic acid // J. of the Balkan Tribological Association. 2011. V. 17, N 2. P. 230–239.
2. Shaov A.Kh., Shetov R.A., Tegaev R.I. Research of physicommechanical and morphological properties structures on the basis of polyethylene of high density and cyclohexyl phosphonic acid // Material science synthesis, properties, applicators (Polymer yearbook. Volume 24) / R.A. Pethrick and G.E. Zaikov editors. Nova Science Publishers, Inc. New York, 2010. P. 263–272.
3. Малкин А.Я., Аскадский А.А., Коврига В.В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Наука, 1978. 258 с.
4. Crawford R.J., Yigsa Y. A study of the effect of test variables oh the flexural modulus of plastics // J. Mater. Sci. letters. 1984. V. 3, № 2. P. 171–176.
5. Warfield R.W., Barnet E.R. Elastic constants of bulk polymers // Macromol. Chem. 1972. V. 27, N 4. P. 215–217.
6. Микитаев А.К., Козлов Г.В. Модуль упругости полимеров в условиях ударного нагружения // Высокомол. соедин. 1986. Т. 28Б, № 1. С. 4.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОМЕРОВ
N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ****Бегиева М.Б.***Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова***madibeg@mail.ru**

Обсуждены условия синтеза мономеров ряда N,N-диаллиламинокарбоновых кислот, которые были получены алкилированием α-аминокарбоновых кислот галоидным аллилом. Строение и структура полученных мономеров подтверждены элементным анализом, ¹³C-ЯМР и ИК-спектроскопией.

Ключевые слова: синтез мономера, мономер, мономер N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, мономер N,N-диаллиласпарагиновой кислоты, спектр.

**SYNTHESIS AND RESEARCH OF STRUCTURE OF MONOMERS
OF N, N-DIALLILAMINOCARBOXYLIC OF ACIDS****Begieva M.B.***Kabardino-Balkarian State University*

The Conditions of synthesis of monomers of a number N,N-diallilaminocarboxylic of acids which were received by an alkylation α-aminocarboxylic acids haloid the allily are discussed. The constitution and structure of the received monomers are confirmed by elemental analysis, ¹³C NMR and IR spectroscopy.

Keywords: synthesis of monomer, monomer, monomer- N,N-diallyl amineetanovaya acid, monomer-N, N-diallilasparaginovaya acid, spectrum

Введение

Синтезу мономеров диаллильной природы посвящен целый ряд работ [1–6].

Интерес исследователей к синтезу полимеров на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, а также широким спектром применения водорастворимых ионогенных полимеров, обладающих комплексом ценных свойств, в частности, амфифильными свойствами.

Известно, что незначительные добавки аллиловых и диаллиловых соединений к другим мономерам способствуют получению полимеров, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами, например, устойчивостью к абразивному воздействию, хемо-, фото- и термостойкостью [7–9].

В настоящей работе изложены результаты экспериментальных исследований особенностей процессов получения водорастворимых мономеров, производного диаллиламина введением в структуру диаллиламина карбоксильной группы – COOH и N-алкильного заместителя различной длины.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали реагенты отечественного производства квалификации х.ч.

Исходные вещества

Глицин (NH₂-CH₂-COOH – аминокислота, аминоэтановая кислота), M_r = 75 г/моль, T_{пл} = 262 °C с разложением. Кристаллическое вещество. Хорошо растворяется в воде, не растворяется в спирте, в эфире. Входит в состав белков, играет важную роль в образовании β-изгибов в белках. Использовали химически чистое вещество «х.ч.».

Бромистый и хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над CaCl₂, T_{кип.} бромистого аллила = 69,5–70 °C, n_D²⁰ = 1,4651, T_{кип.} хлористого аллила = 45 °C, n_D²⁰ = 1,4100.

Получение N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) получали алкилированием α-аминоэтановой кислоты хлористым (бромистым) аллилом [10]. Элементный состав N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ДААУК) приведен в табл. 1.

Таблица 1

Мономер	Формула	Элементный анализ					
		Теоретический состав, %			Практический состав, %		
		С, %	Н, %	Н, %	С, %	Н, %	Н, %
ДААУК	C ₈ H ₁₃ NO ₂	61.91	8.44	9.03	60.94	8.34	9.08

Аспарагиновая кислота (НОСОСН₂СН(НН₂)СН₂СООН – аминоянтарная кислота), Мг = 133,12 г/моль, Т_{пл} = 270 °С с разложением. Использовали химически чистое вещество «х.ч.».

Получение N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

N,N-диаллиласпарагиновую кислоту (ДААсК) получали алкилированием α-аспарагиновой кислоты хлористым аллилом [11]. Элементный состав N,N-диаллиласпарагиновой кислоты (ДААсК) приведен в табл. 2.

Таблица 2

Мономер	Формула	Элементный анализ					
		Теоретический состав, %			Практический состав, %		
		С, %	Н, %	Н, %	С, %	Н, %	Н, %
ДААсК	C ₁₀ H ₁₅ NO ₄	56.071	7.529	6.539	56.61	6.89	5.60

Структура синтезированного мономера N,N-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена ИК- и ¹³С-ЯМР-спектроскопией.

Методы анализа

Спектры ¹³С- и ¹Н-ЯМР регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах ¹³С 10.115 МГц при температуре 35–40 °С. В качестве стандарта использовали внешний эталон.

Химические сдвиги:

¹Н-ЯМР приведены в δ-шкале и определялись относительно внешнего стандарта по формуле:

$$\delta_{\text{ТМС}} = \delta + 49,5 \text{ м.д.}$$

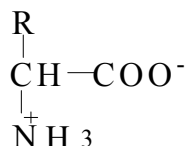
Точность измерения химических сдвигов составила ±0,03 м.д.

Спектры ИК-спектроскопии

ИК-спектры регистрировались на Spekord M-82 в области 4000–400 см⁻¹. Тонко измельченный образец полимера смешивается с порошком КВг и прессуется под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95 % и на ИК-Фурье спектрометре IR-PRESTIGE – в области 4000–400 см⁻¹. Тонко измельченный образец полимера смешивается с медицинским вазелином Р№0033/17 и помещается между пластинами КВг с толщиной пластины 0.6 см, пропускание 95 %.

Результаты и их обсуждение

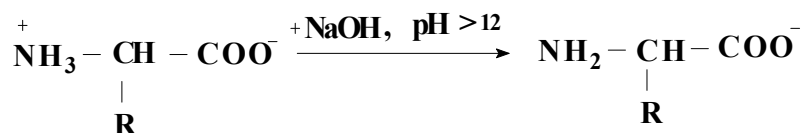
Из литературы известно, что достаточно сложно получить алкилированные α-аминокислоты. В работе [12] авторами было показано, что основные и кислые аминокислоты не реагируют с бромистым аллилом и не образуют продукты замещения. Затруднения, связанные с проведением алкилирования α-аминокислот, по-видимому, обусловлены тем, что α-аминокислоты являются амфотерными (биполярными) соединениями и отвечают общей формуле, для алкилирования α-аминокислоты ее необходимо перевести в анионную форму:



В водном растворе в зависимости от рН среды молекула принимает формы:



Депротонирование аминокислоты приводит к образованию анионной формы α -аминокислоты:



в которой основные свойства NH_2 -группы усиливаются, в результате чего возможно протекание реакции алкилирования.

Для синтеза мономеров N,N-диаллиламинокарбоновых кислот – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ДААУК) и N,N-диаллиласпарагиновой кислоты (ДААсК) – мономеров диаллильной природы, в молекуле которых содержались бы функциональные группы, как положительно, так и отрицательно заряженные, нами проводилась реакция алкилирования α -аминокарбоновых кислот хлористым аллилом по схеме 1.

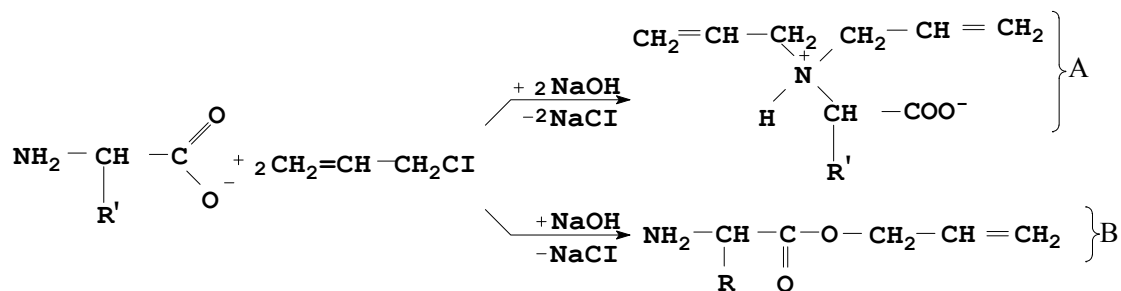


СХЕМА 1

где $\text{R}' = \text{H}; -\text{CH}_2-\text{COOH}$.

При алкилировании α -аминокислоты теоретически возможно получение продуктов по схеме (А) – алкилирование по аминогруппе и по схеме (В) – с образованием сложного эфира.

Идентификацию образующегося продукта N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ДААУК) проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК-спектров. В аминоэтановой кислоте (аминоуксусная кислота, глицин) (рис. 1) присутствуют две функциональные группы (NH_2 и $-\text{COO}^-$), для которых характерны полосы поглощения в области $3100\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ для ассоциированной группы NH_2 и в области $1725\text{--}1680 \text{ см}^{-1}$ для карбоксильной группы $-\text{COO}^-$.

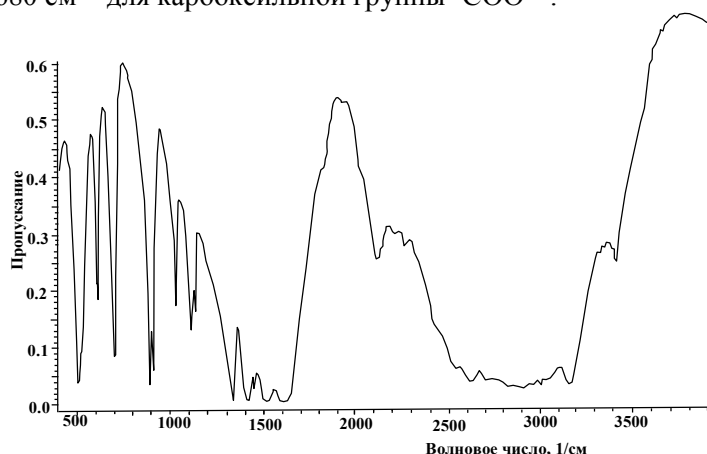
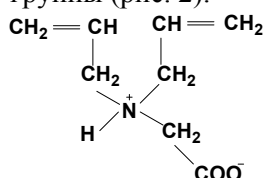


Рис. 1. ИК-спектр аминокислоты

В случае протекания реакции по схеме (А) и получения N,N-диаллиламиноэтановой кислоты аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие спектра интенсивного поглощения в области 1620 см^{-1} , что характерно для присутствия $\text{C}=\text{C}$ -группы. Не наблюдается полоса поглощения в области $1750\text{--}1735 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной $-\text{COO}-$ группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний N^+R_3 -группы (рис. 2).



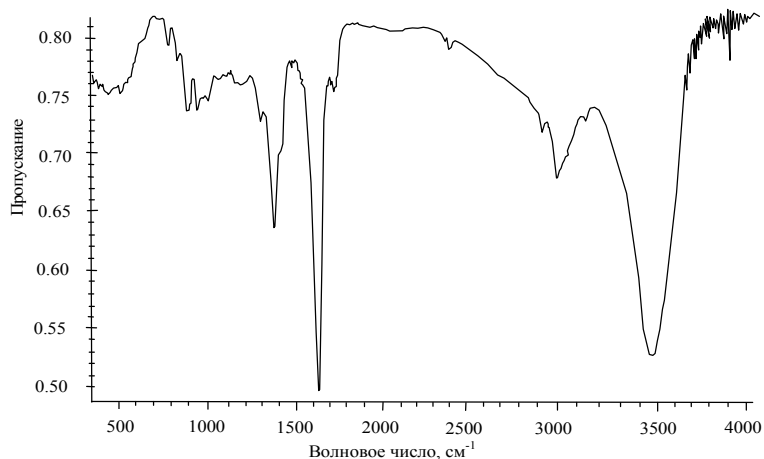


Рис. 2. ИК-спектр N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

Структура углеродного скелета синтезированного мономера N,N-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена ^{13}C -ЯМР-спектроскопией (рис. 3, табл. 1), данные которой согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

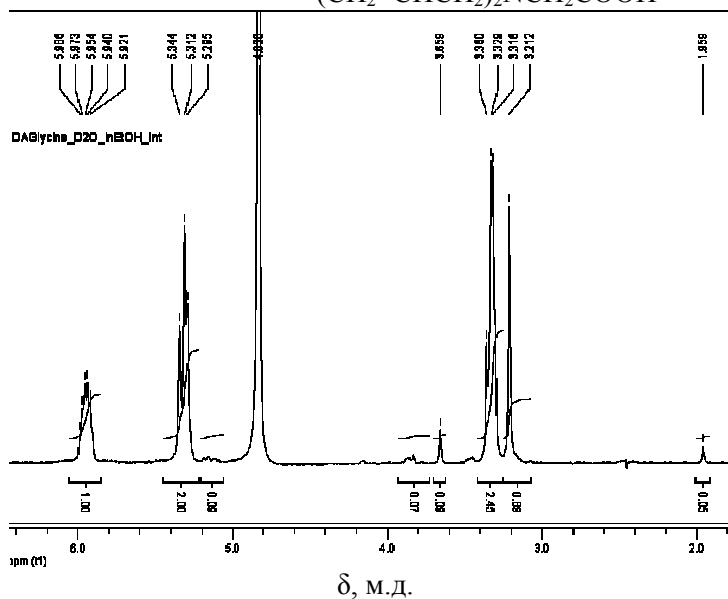
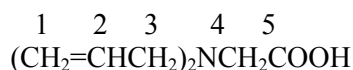
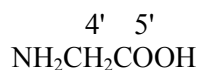
Таблица 1

Данные ^{13}C -ЯМР-спектроскопии в D_2O N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

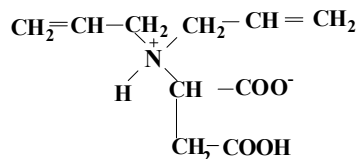
Образец	^6C или ^6C	^3C	^4C или ^4C	^1C	^2C	^5C или ^5C	^7C или ^7C
ДААУК	—	58.76	58.27	122.12	135.76	180.47	—

Основные спектральные характеристики сигналов различных групп протонов исследованного вещества суммированы в табл. 1, а ЯМР-спектры мономера представлены на рис. 3.

Ниже приведены структуры исходной аминокислоты и ожидаемых диаллильных производных (без учета возможного положения протона у азота, а не у карбоксильной группы).

Рис. 3. ^{13}C -ЯМР-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

В случае синтеза мономера N,N-диаллиласпарагиновой кислоты



аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является присутствие спектра интенсивного поглощения в области $1450\text{--}1410\text{ см}^{-1}$, что характерно для присутствия $\text{CH}=\text{CH}_2$ -группы. Не наблюдается полоса поглощения в области $1750\text{--}1735\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной $-\text{COO}-$ группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний N^+R_3 -группы (рис. 4).

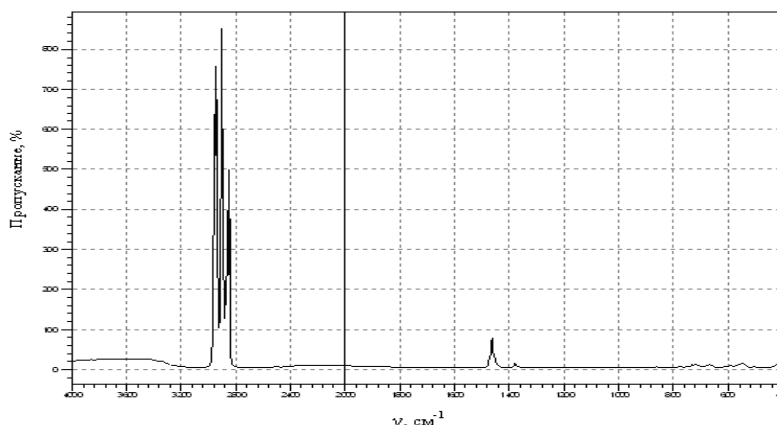


Рис. 4. ИК-спектр N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

Структура углеродного скелета синтезированного мономера N,N-диаллиласпарагиновой кислоты подтверждена ^1H -ЯМР спектроскопией (рис. 5, табл. 2), данные которой согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

Таблица 2

Данные ^1H -ЯМР-спектроскопии в D_2O N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

Образец	^6C или ^6C	^3C	^4C или ^4C	^1C	^2C	^5C или ^5C	^7C или ^7C
ДААск	2.729	4.176	3.729	5.305	5.945	3.343	—

Основные спектральные характеристики сигналов различных групп протонов исследованного вещества суммированы в табл. 2, а ЯМР спектры мономера представлены на рис. 5.

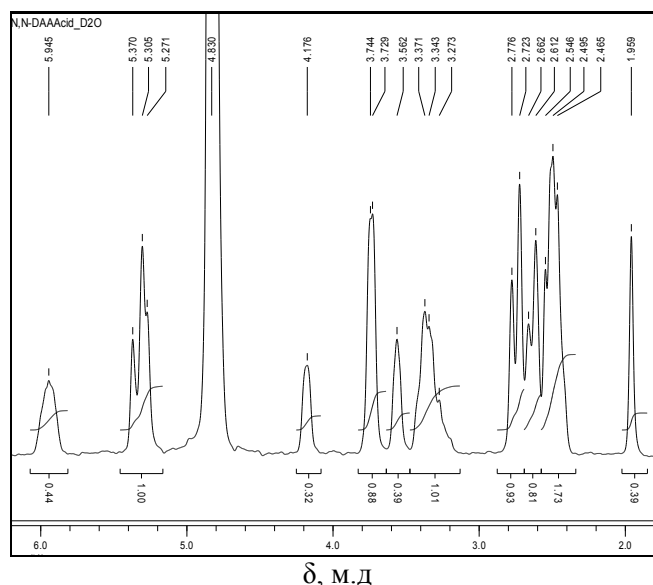


Рис. 5. ^1H -ЯМР N,N-диаллиласпарагиновой кислоты

Таким образом, из результатов элементного анализа, ^{13}C ЯМР- и ИК-спектроскопии можно сделать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

Автор благодарит Сивова Н.А., сотрудников ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» и НОЦ «Полимеры и композиты» при КБГУ им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследования.

Библиография

1. Островерхов В.Г., Бруновская Л.А., Корниенко А.А. О полимеризации некоторых N-диаллильных соединений // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6, № 5. С. 926–928.
2. Мацюян С.Г., Погосян Г.М., Джагамян А.О., Мушегян А.А. Исследование в области циклической полимеризации и сополимеризации // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5, № 6. С. 854–860.
3. Мацюян С.Г., Погосян Г.М., Жамкочян Г.А. Циклическая полимеризация и сополимеризация // Изв. АН. Арм. ССРС. Сер. хим. н. 1964. Т. 17, № 1. С. 62–68.
4. Топчиев Д.А., Сивов Н.А., Гуталс Дж.Э. // Изв. Академии наук. Серия химическая. 1994. № 11. С. 1976–1981.
5. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Васильева Ю.А., Громова Г.Л., Тимофеева Г.И., Филатова М.П. Механизм и кинетические особенности процессов получения новых полимеров на основе мономеров ряда диаллиламина // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47, № 6. С. 917.
6. Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. // 2nd iupac sponsored international symposium santa-margherita ligure 26–31 may, 1996 Prep. Book. P. 148.
7. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Кинетика и механизм радикальной полимеризации N,N-диалкил-N,N-диаллидаммонийгалогенидов // Высокомолекул. соединения. 1988. А. Т. 30. С. 675.
8. Володина В.И., Тарасов А.И., Спасский С.С. Полимеризация аллиловых соединений // Успехи химии. 1970. Т. 39, № 2. С. 276.
9. Аскаров М.А., Рашидова С.Ш., Джалилов А.Т., Трубищина С.Н. Регулирование процесса радикальной полимеризации. Ташкент: Фан УзССР, 1975. С. 183.
10. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Альмова А.А. Патент №2439086(РФ), заявка № 2010119316/04 от 13.05.2010 г.
11. Поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Лигидов М.Х. Патент № 2473539(РФ), заявка № 20101311492/04 от 27.07.2013 г.
12. Канао С., Сакаери Я. N-алкиламинокислоты. Yakugaku zasshi // J. Phrmac. Soc. Japan. 1966. V. 86, № 11. P. 1105–1108.

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ СЕРЕБРА И ЖЕЛЕЗА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

*Бегиева М.Б., Казанчева Ф.К., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А.

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

*madibeg@mail.ru

Комплексообразующие свойства гомополимера поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (пДААУК, с ММ= 14000) были исследованы на катион серебра и железа комплексонометрическим методом. Поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) получали реакцией радикальной полимеризации в водной среде. Приведены данные ИК-спектроскопии для гомополимера и соответствующих комплексов. Определены условия образования продуктов взаимодействия полимера с ионами серебра и железа, позволяющие управлять характеристиками комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты.

Ключевые слова: водорастворимые полиэлектролиты на основе алкилированных аминокислот, полимер, мономер, комплекс.

RESEARCH COMPLEXING OF PROPERTIES OF POLY – N, N-DIALLILAMINOETANOVOAYA ACID WITH SILVER AND COPPER IONS IN WATER SOLUTION

Begieva M.B., Kazancheva F.K., Charaev A.M., Malkanduev Yu.A.

Kabardino-Balkarian State University

Complexing properties of a homopolymer of poly-N, N-diallilaminoetanovaya acid (pDAAUA, with MW = 14000) were investigated on silver and Fe ions are investigated by a kompleksonometrichesky method. . Polymer – poly-N,N-dallilaminoetanovaya acid (DAAUA) received reaction of radical polymerization in the water environment. The data of IR spectroscopy for the homopolymer and the appropriate facilities. Conditions of formation of products of interaction of polymer with silver and Fe ions that allows to operate characteristics of complexing properties of poly-N,N-diallilaminoetanovaya acid are defined.

Keywords: Water-soluble polyelectrilytes on a basis allkylated amino acids, polymers, a monomers, complexing.

Введение

В настоящее время синтетические полиэлектролиты играют важную роль в науке, технике, медицине. При этом наблюдается постоянное расширение сфер применения и использования полимеров этого класса. Важное место в ряду синтетических полиэлектролитов занимают полимеры и сополимеры на основе диаллильных мономеров, которые могут быть использованы в качестве коагулянтов, флокулянтов, структураторов почв, при производстве бумаги, в текстильной промышленности и нефтедобыче, дубящими агентами при производстве кож, а также для очистки питьевых и сточных вод [1, 2].

Развитие различных отраслей народного хозяйства выдвигает перед наукой и промышленностью новые задачи по расширению ассортимента полиэлектролитов, которые обладали бы целым комплексом ценных свойств, в том числе и комплексообразующими. Актуальность проблемы состоит в исследовании возможности вступать в реакции комплексообразования водорастворимого полиэлектролита поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, содержащей свободные карбоксильные группы с ионами переходных металлов, в концентрировании и выделении ионов металлов из растворов и водоочистке, а также с созданием биологических систем. Медь, кобальт, серебро, железо называют «металлами жизни», комплексы которых с аминокислотами используют в составе металлоферментов, обеспечивающих нормальный ход огромного числа биохимических реакций, связанных с явлениями кроветворения.

В связи с этим целью работы являлось исследование комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты на ионы серебра и железа при низких концентрациях полимера и растворов солей.

Экспериментальная часть*Получение N,N-диаллиламиноэтановой кислоты*

N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) получали алкилированием α -аминоэтановой кислоты хлористым (бромистым) аллилом [3].

Получение поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

Поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ПДААУК) получали алкилированием α -аминоэтановой кислоты реакцией радикальной полимеризации [4, 5].

Комплексообразующие свойства ПДААУК на катионы серебра и железа были исследованы согласно методике [6, 7].

Результаты и их обсуждение

Радикальную полимеризацию N,N-диаллиламиноэтановой кислоты осуществляли в водных растворах в условиях термического инициирования.

Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция практически не протекает. Данный факт свидетельствует об отсутствии катионной полимеризации. Результаты полимеризации представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты реакции радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

Мономер, [M]= 2 моль/л	Инициатор [I]=5*10 ⁻³	Среда полимеризации	Температура, °С	Выход, %	Привед. вязкость (η привед.)· дЛ/г
ДААУК	[ПСА]	Вода	60	56	0,25
	[ПСА]	Вода	75	68,3	0,35
	[ПСА]	Водно-спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно-спиртовая	75	51	0,12
	[ПБ] (перекись бензоила)	Водно-спиртовая	75	35,5	0,1

Как видно из табл. 1, наиболее высокие значения приведенной вязкости получили в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75 °С.

Реакция радикальной полимеризации поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты протекает по схеме 1

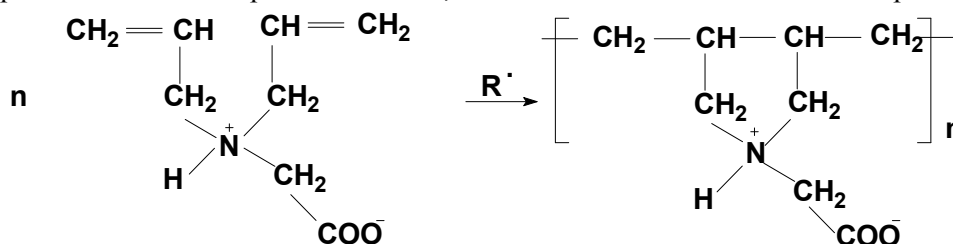


СХЕМА 1

Структура синтезированной поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты установлена на основе данных элементного анализа и ¹³С-ЯМР-спектра (рис. 1). Данные ¹³С-ЯМР спектроскопии в D₂O приведены в табл. 2.

Таблица 2

Данные ¹³С-ЯМР спектроскопии в D₂O поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты

Образец	⁶ С или ⁶ С	³ С	⁴ С или ⁴ С	¹ С	² С	⁵ С или ⁵ С	⁷ С или ⁷ С
ПДААУК	—	58.82	58.00	123.31	134.48	179.23	—

В отличие от ранее исследованных мономеров диаллильной природы мы предполагаем, что в молекуле N,N-диаллиламиноэтановой кислоты присутствует -COO⁻ группа, которая будет оттягивать на себя электронную плотность, в результате чего α -подвижный атом Н при аллильной группе будет фиксированным, конкурентная способ-

ность отрыва подвижного атома водорода будет уменьшаться, за счет чего и вклад деградиционной передачи цепи на мономер уменьшится, повышая эффективную передачу цепи на мономер.

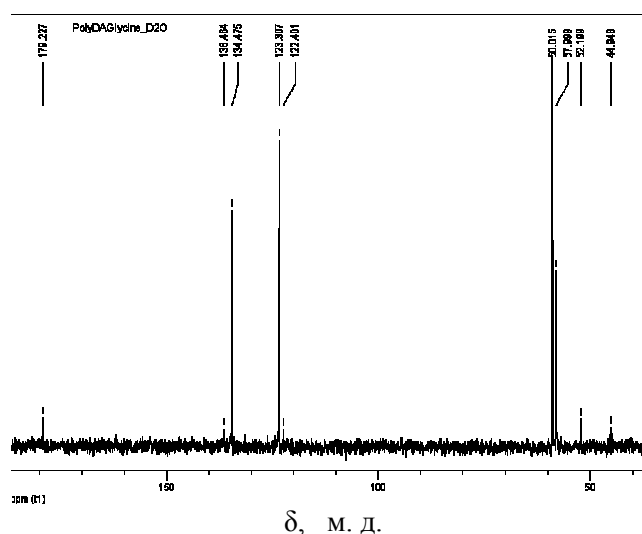


Рис. 1. ЯМР ^{13}C -спектроскоп поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислоты

Для исследования комплексообразующих свойств ПДААУК ($[\eta] = 0.35$ дл/г) были использованы водные растворы полимера и низкие значения концентрации солей низкомолекулярного электролита FeCl_3 и AgNO_3 . Для определения количества металла, образующего комплекс, строили калибровочный график и определяли концентрацию металла в комплексе.

Комплексообразующие свойства водорастворимых полимеров на ион Ag^+ определяли методом Гей-Люссака [7]. В табл. 3 представлены значения массовой доли железа и серебра в комплексе.

Таблица 3

Содержание массовой доли железа и серебра в комплексе

Полимер	Массовая доля Ag в комплексе w(Ag), %	Массовая доля Fe в комплексе w(Fe), %
ПДААУК	13.48	8.5

Комплексообразующие свойства ПДААУК обусловлены наличием свободных карбоксильных групп, которые образуют хелатные связи, что характерно для d-элементов.

Авторы благодарят сотрудников ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» и НОЦ «Полимеры и композиты» при КБГУ им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследования.

Библиография

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. М.: Наука, 1975. 224 с.
2. Топчиев Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-*N,N*-диалкил-*N,N*-диаллиламмонийгалогенидов: особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик, 1997. 240 с.
3. *N,N*-диаллиламиноэтановая кислота и способ ее получения / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Альмова А.А. Патент (РФ) №2458045 от 10.08.2012 г. заявка № 2010108879 от 11.03.2010 г.
4. Поли-*N,N*-диаллиламиноэтановая кислота / Бегиева М.Б., Хараев А.М., Малкандуев Ю.А., Микитаев А.К., Бажева Р.Ч., Альмова А.А. Патент (РФ) №2439086 от 10.01.2012 заявка № 2010119316/04 Приоритет от 13.05.2010.
5. Альмова А.А., Бегиева М.Б., Хараев А.М., Сивов Н.А., Малкандуев Ю.А. *N,N*-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе // Известия высш. учебных заведений, Северо-Кавказский регион. Ростов-на-Дону. 2012. № 3. С. 53–58.
6. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений: учебное пособие. Нальчик: Каб.-Балк. ун-т, 2003. 62 с.
7. Коростылев П.П. Титриметрический и гравиметрический анализ в металлургии. 127 с.

РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

¹Слонов А.Л., ¹Кучменова Л.Х., ¹Жанситов А.А., ^{1,2}Шелгаев В.Н.,
¹Хаширова С.Ю., ¹Лигидов М.Х., ¹Микитаев А.К.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик

²Московский государственный медико-стоматологический
университет им. А.Е. Евдокимова, г. Москва

*azamatslonov@yandex.ru

Разработаны и изучены полимер-полимерные композиты на основе гомополимера полипропилена (ПП) и блок-сополимера пропилена и этилена (ППС). Установлено, что повышение ударной вязкости ПП с увеличением содержания сополимера происходит в связи с тем, что смешиваемые полимеры образуют однофазную систему, к тому же этиленовые звенья сополимера повышают пластичность ПП. Увеличение показателя текучести расплава ПП при введении ППС обусловлено более широким молекулярно-массовым распределением последнего, которое оказывает пластифицирующее действие на ПП, что также подтверждается данными ДСК и ТГА. Установлено, что при определенных соотношениях компонентов (60/40 и 50/50) достигается сочетание высокой текучести расплава, термостабильности и механических свойств полимер-полимерных композитов.

Ключевые слова: полипропилен, полимер-полимерные композиты, физико-механические свойства, ДСК, ТГА, степень кристалличности.

DEVELOPMENT AND STUDY OF POLYMER-POLYMER COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE

¹Slonov A.L., ¹Kuchmenova L.H., ¹Zhansitov A.A., ^{1,2}Shelgaev V.N.,
¹Khashirova S.Yu., ¹Ligidov M.Kh., ¹Mikitaev A.K.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Moscow State Medical and Dental University after A.E. Evdokimov, Moscow

Developed and studied polymer-polymer composites based on polypropylene homopolymer (PP) and a block copolymer of propylene and ethylene (PPC). It has been established that the increase in toughness with increasing PP content of the copolymer is due to the fact that the polymers are miscible to form a single phase system, besides units of ethylene copolymer PP increased plasticity. Increase the melt flow index of PP in the introduction of PPC due to broader molecular – weight distribution of the latter, which has a plasticizing effect on the PP, which also confirmed by the DSC and TGA. Found that when certain ratios of components (60/40 and 50/50) is achieved by a combination of high strength, thermal stability and mechanical properties of polymer-polymer composites.

Keywords: polypropylene, a polymer – polymer composites, physical and mechanical properties, DSC, TGA, the degree of crystallinity.

Введение

Несмотря на широкий ассортимент различных марок полипропилена (ПП), они не вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым производителями различных товаров и изделий. В частности, гомополимеры ПП характеризуются достаточно высокой жесткостью и прочностью, но вместе с тем обладают низкой ударной вязкостью, тогда как блок-сополимеры превосходят их своей ударопрочностью, но они имеют низкие модули упругости, что значительно ограничивает их использование.

Для направленного улучшения физико-механических и реологических свойств ПП широко применяется метод модификации, заключающийся в создании полимер-полимерных композиций. Совмещение полипропилена с другими полимерами позволяет существенно изменять свойства материала в нужном направлении. Этим способом удается получить композиции с пониженной температурой хрупкости, большим относительным удлинением при разрыве и повышенной ударной вязкостью.

В настоящее время множество работ посвящено исследованию свойств смесей ПП с различными полимерами: полибутилентерефталатом, этиленпропиленовым сополимером, полиэтиленом, смесей полипропилена различных марок и т.д. [1–3].

Получение полимерных смесей позволяет улучшить прочностные, упругие и реологические характеристики материала [4], повысить стойкость к термоокислительной деструкции [5, 6].

Цель данной работы – разработка и изучение новых полимер-полимерных материалов на основе ПП, которые характеризовались бы высокими физико-механическими и реологическими свойствами.

Объекты и методы исследования

Для получения полимер-полимерных композитов были использованы гомополимер полипропилена марки PPG 1035-08 (далее ПП) и блок-сополимер пропилена и этилена марки PP 8300N (далее ППС), содержащий до 5 % этиленовых звеньев.

Получение образцов осуществлялось методом смешения в расплаве на лабораторном двухшнековом экструдере «JIANGSU XINDA SCIENCE & TECHNOLOGY» с диаметром шнека 20 мм при температуре 190–230 °С и скорости вращения шнека 120–150 об./мин. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением.

Физико-механические испытания проводили по методикам: показатель текучести расплава (ПТР) – ГОСТ 11645-73; ударная вязкость по Изоду – ГОСТ 19109-84; модули упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве – ГОСТ 11262-80.

Теплофизические параметры определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 4000, а также методом термогравиметрического анализа, на приборе TGA 4000 фирмы PerkinElmer (США).

При расчете степени кристалличности ППС использовали теплоту плавления $\Delta H = 146,5$ Дж/г.

Результаты и их обсуждение

Рассматривая изменение модулей упругости (рис. 1) можно сказать, что до концентрации ППС, равной 40 %, происходит небольшое повышение жесткости полипропилена, что обусловлено особенностями кристаллизации. В дальнейшем с увеличением концентрации сополимера наблюдается тенденция к незначительному снижению модулей упругости ПП.

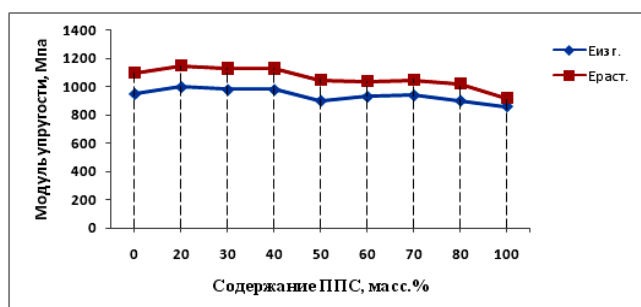


Рис. 1. Модули упругости при изгибе и растяжении смесей ПП/ППС

Блок-сополимер ППС содержит до 5 % этиленовых звеньев, которые образуют отдельную дисперсную фазу. Однако присутствие в композите этой фазы не влияет на степень кристалличности полипропилена до содержания ППС 60–70 масс. %, что подтверждено данными дифференциально-сканирующей калориметрии, представленными в табл. 1.

Таблица 1

Теплофизические параметры композитов ПП/ППС

Состав смеси ПП/ППС, масс. %	$T_{\text{макс.кр.}}^{\text{.пп, °C}}$	$T_{\text{макс.пп/П}}^{\text{°C}}$	$\Delta H_{\text{кр.пп}}, \text{ Дж/г}$	$\Delta H_{\text{пп/П}}, \text{ Дж/г}$	Степень крист-ти ПП, %
100/0	105,0	169,5	89,5	68	46,5
80/20	113,5	169,5	93,0	71	48,5
70/30	115,5	169,5	95,0	68,0	46,5
60/40	113	169	91,0	64	43,5
50/50	113,5	169	89,5	64,5	44,0
40/60	115	168,5	90	65,0	44,5
30/70	114,0	168,5	91,5	63,5	43,4
20/80	113	170	79,5	56	38,0
0/100	115,0	168,5	78	55,5	38

В дальнейшем снижение степени кристалличности композита с повышением концентрации ППС, видимо, обусловлено ее более высокой полидисперсностью по сравнению с ПП, а также повышением доли аморфного полиэтилена, который в последующем и приводит к частичной аморфизации композита в целом, о чем свидетельствуют термограммы данных смесей, которые представлены на рис. 2.

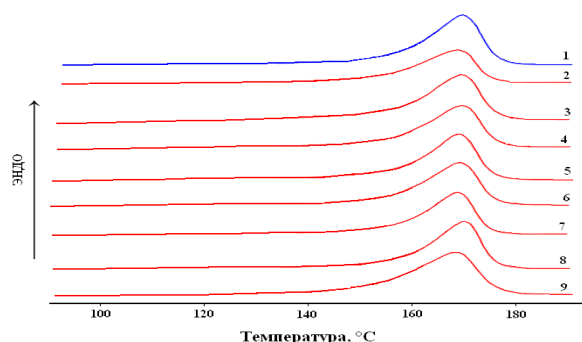


Рис. 2. Эндотермы плавления: 1 – ПП; 2 – ППС и смесей ПП+ППС; 3 – 80/20; 4 – 70/30; 5 – 60/40; 6 – 50/50; 7 – 40/60; 8 – 30/70; 9 – 20/80

Эндотермы плавления полимерных смесей обнаруживают различия на спектрах, обусловленные влиянием молекулярно-массового распределения (ММР), средней молекулярной массы и соотношения аморфной и кристаллической фаз. Это особенно хорошо наблюдается по тепловым эффектам плавления. В случае плавления блок-сополимера (рис. 2, кривая 2) заметен уширенный тепловой эффект несимметричной формы с пологим пиком, что указывает на высокую полидисперсность кристаллитов исследуемого образца. Также необходимо отметить, что не наблюдается появления второго пика плавления, соответствующего полиэтилену. Это указывает на то, что кристаллиты полиэтилена не формируются вовсе либо формируются в очень малых количествах.

Из рис. 3 видно, что блок-сополимер ППС имеет существенно более высокую текучесть расплава, в отличие от ПП. Повышение содержания ППС в смеси ведет к увеличению показателя текучести расплава композита, что, по-видимому, связано с пластифицирующим действием на ПП низкомолекулярных фракций сополимера.

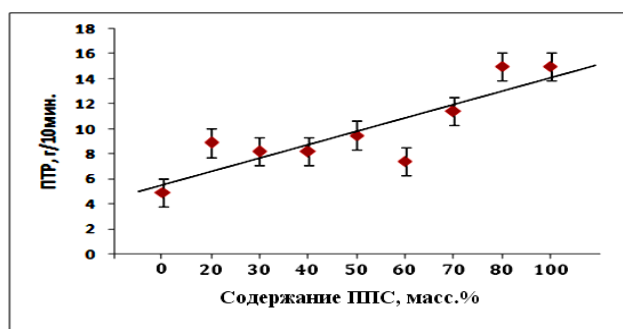


Рис. 3. Показатели текучести расплава смесей ПП/ППС

Этот же эффект пластификации обуславливает эффективное повышение ударной вязкости композита при введении блок-сополимера в жесткоцепной гомополимер (ПП). При достижении содержания блок-сополимера 40 % ударная вязкость повышается на 60 % относительно исходного ПП (рис. 4).

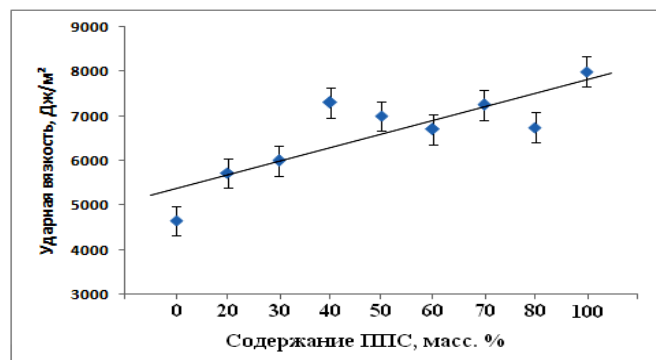


Рис. 4. Ударная вязкость по Изоду с надрезом смесей ПП/ППС

Такой положительный эффект вызван тем, что смешиваемые полимеры образуют однофазную систему, что является необходимым условием для получения полимерных материалов с высокой ударной прочностью [6], к тому же содержание аморфного полиэтилена придает большую пластичность композиту.

На рис. 5 представлены некоторые термогравиметрические кривые полимер-полимерных композитов.

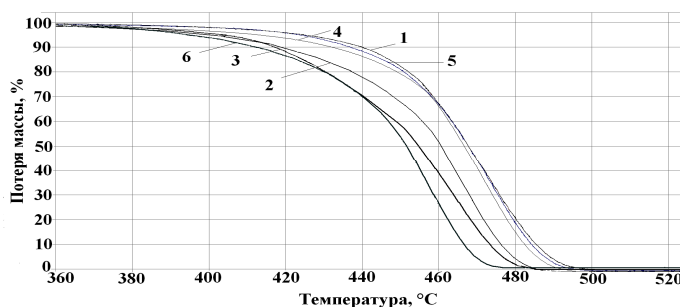


Рис. 5. Динамический термогравиметрический анализ смесей ПП/ППС, %:
1 – 100:0; 2 – 80:20; 3 – 60:40; 4 – 40:60; 5 – 20:80; 6 – 0:100

Обработка данных ДТГА (табл. 2) показала, что наибольшей термостабильностью обладает ППС, что, по-видимому, связано с его более высокой молекулярной массой и узким ММР. Потеря 5 % массы для ППС происходит при 425 °С, тогда как для блок-сополимера ППН – при 393 °С. С увеличением содержания ППН в смеси в целом прослеживается тенденция к понижению термостабильности ППС. Однако при 60 % и 70 %-й концентрации ППН наблюдается «аномальное» повышение термостабильности, что, вероятно, связано с особенностями надмолекулярных структур, образующихся при данных соотношениях.

Таблица 2

Результаты обработки данных ДТГА исследованных образцов

№	Состав композиций	T ₅ , °С*	T ₁₀ , °С*	T _{max} , °С
1	ПП+ППС(100:0)	425	441	472
2	ПП+ППС (80:20)	401	417	464
3	ПП+ППС (60:40)	402	419	466
4	ПП+ППС (40:60)	415	434	473
5	ПП+ППС (30:70)	422	437	475
6	ПП+ППС (0:100)	393	413	455

*Температуры 5 и 10 % потери массы.

Выводы

Разработаны полимер-полимерные композиты литьевых марок на основе отечественных марок полипропилена с хорошими реологическими характеристиками. Также изучены реологические, механические, физико-химические свойства этих композиций, что позволило выявить особенности свойств материалов в диапазоне соотношения компонентов 0–100 %. Выявлено, что при определенных соотношениях компонентов (60/40 и 50/50) достигается сочетание высокой текучести, термостойкости и механических свойств полимер-полимерных композитов. Полученные полимер-полимерные композиты могут использоваться либо как самостоятельные марки, так как обладают ценным сочетанием реологических и физико-механических свойств, либо как полуфабрикаты – матрицы для дальнейшего наполнения и удешевления.

Библиография

1. Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Модификация кристаллизующихся полимеров // Пластические массы. 2000. № 9. С. 7–11.
2. Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен. М.: Химия, 1974. 125 с.
3. Лаповский В.В., Геллер Б.Э. Изучение «тонкой структуры» смесей изотактического полипропилена и полибутелентерефталата // Пластические массы. 2008. № 8. С. 4–7.
4. Новокшенов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и характеристик полимеров // Пластические массы. 2009. № 5. С. 7–10.
5. Тин Мааунг Тве, Болеева Д.В., Мамонова И.Ю., Шибряева Л.С., Кербер М.Л., Горбунова И.Ю. Изучение свойств полипропилена, модифицированного этиленпропиленовыми каучуками // Пластические массы. 2007. № 2. С. 36–39.
6. Шибряева Л.С., Мясникова Ю.В., Тин Маунг Тве, Шаталова О.В., Кривандинг А.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л. Некоторые особенности структуры и их влияние на термоокисление смесей изотактического полипропилена и этиленпропиленового сополимера // Пластические массы. 2007. № 4. С. 17–22.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

¹Слонов А.Л. *, ¹Кучменова Л.Х., ^{1,2}Шелгаев В.Н., ¹Лигидов М.Х.,
³Данилова-Волковская Г.М., ⁴Межидов В.Х., ¹Кушхов Х.Б., ¹Микитаев А.К.

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

²Московский государственный медико-стоматологический
университет им. А.Е. Евдокимова

³Пятигорский филиал Российского государственного торгово-экономического университета

⁴Грозненский государственный нефтяной технический университет имени акад. М.Д. Миллионщикова

*azamatslonov@yandex.ru

Исследованы полимер-полимерные композиты на основе полипропилена (ПП) и сополимера этилена и винилацетата (сэвилена). Установлено, что введение в ПП сэвилена заметно изменяет все его механические свойства, что связано с эффектом межструктурной пластификации ПП сэвиленом. Изучение микроструктуры полученных композитов показало, что при небольших концентрациях сэвилена ее частицы равномерно распределяются в матрице ПП и выполняют роль своеобразных эластичных связующих элементов, не давая разрушаться композиту при приложении к нему динамических нагрузок, рассеивая сообщенную ему механическую энергию. Дальнейшее увеличение доли сополимера приводит к образованию более крупных слияний, что сопровождается ярко выраженным фазовым разделением композита. Это доказывается методами растровой электронной микроскопии и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: полипропилен, сополимер этилена и винилацетата, полимер-полимерные композиты, физико-механические свойства, ДСК, степень кристалличности.

STUDY THE EFFECT OF ETHYLENE-VINYL ACETATE PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON POLYPROPYLENE

¹Slonov A.L., ¹Kuchmenova L.H., ^{1,2}Shelgaev V.N., ¹Ligidov M.Kh.,
³Danilova-Volkovskaya G.M., ⁴Mezhidov V.H., ¹Kushhov H.B., ¹Mikitaev A.K.

¹Kabardino-Balkarian State University

²Moscow State Medical and Dental University after A.E. Evdokimov

³Pyatigorsk branch of Russian State University of Trade and Economics

⁴Grozny State Oil Technical University after acad. M.D. Millionshtchikov

Investigated the polymer-polymer composites based on polypropylene (PP) and ethylene-vinyl acetate copolymer (sevilene). Found that the introduction of PP sevilene markedly alters all its mechanical properties, due to the effect of plasticization PP. Study of the structure the composites showed that at low concentrations sevilene its particles are uniformly distributed in the matrix PP and perform the role of peculiar elastic coupling elements, giving the composite collapse when subjected to dynamic loads, dissipating mechanical energy communicated to it. Further increase in the proportion of copolymer leads to formation of larger is accompanied pronounced phase separation of the composite. This is proved by scanning electron microscopy and differential scanning calorimetry.

Keywords: polypropylene, ethylene vinyl acetate polymer, polymer composites, the physico-mechanical properties, DSC.

Введение

Известно, что свойства полиолефинов в значительной степени изменяются при введении в их состав тех или иных добавок. Выбор характера добавок зависит от тех задач, которые ставятся перед разработчиками материала.

В свете исследования возможных путей модификации свойств полимерной матрицы большой практический интерес представляют полимер-полимерные композиты. Раньше господствовало мнение,

что механические смеси взаимно нерастворимых полимеров не представляют никакого практического интереса. Сополимеризация и химическая прививка частиц каучуковой фазы считались основными направлениями модификации матриц. Однако успехи, связанные с наполнением полимеров каучуками, стимулировали развитие работ по механическим смесям. Сначала это были работы, связанные с модификацией эластомерами поливинилхлорида и полипропилена, посредством чего достигалась высокая ударная вязкость [1].

Совмещение полипропилена с другими полимерами позволяет существенно изменять свойства материала в нужном направлении. Этим способом удастся получить композиции с пониженной температурой хрупкости, большим относительным удлинением при разрыве и повышенной ударной вязкостью [2–5]. В качестве модифицирующих добавок для полипропилена наибольший интерес представляют полиэтилен, каучуки, блок-сополимеры бутадиена со стиролом [6, 7], сополимеры этилена с пропиленом, винилацетатом и другие высокомолекулярные вещества, проявляющие свойства эластомеров [8].

Целью данной работы являлась разработка и исследование полимер-полимерных композитов на основе полипропилена (ПП), которые сочетали бы лучшие свойства этого полимера с повышенной ударной вязкостью.

Объекты и методы исследования

Для получения полимер-полимерных композитов были использованы гомополимер полипропилена марки PPG 1035-08 (ПП) и блок-сополимер этилена и винилацетата марки 12206-007 (сэвилен), где массовая доля винилацетата составляет 15–20 %.

Получение образцов осуществлялось методом смешения в расплаве на лабораторном двушнековом экструдере «JIANGSU XINDA SCIENCE & TECHNOLOGY» с диаметром шнека 20 мм при температуре 190–230 °С и скорости вращения шнека 120–150 об./мин. Образцы для испытаний получали методом литья под давлением.

Физико-механические испытания проводили по методикам: показатель текучести расплава (ПТР) – ГОСТ 11645-73; ударная вязкость по Изоду – ГОСТ 19109-84; модули упругости, предельная прочность и относительное удлинение при разрыве – ГОСТ 11262-80.

Теплофизические параметры определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 4000, а также методом термогравиметрического анализа на приборе TGA 4000 фирмы PerkinElmer (США).

При расчете степени кристалличности ПП использовали теплоту плавления $\Delta H = 146,5$ Дж/г.

Результаты и их обсуждение

Основные свойства полимер-полимерных композиций (ПП/сэвилен) представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические и реологические свойства композитов ПП/сэвилен

Состав	ПТР, г/10 мин	A_p , Дж/м ²	$E_{изг.}$, МПа	$E_{раст.}$, МПа	σ_T , МПа	ϵ , %
ПП	4,9	4650	950	1100	29,5	550
ПП+5 % сэвилен	5	5600	1000	1100	27,2	530
ПП+10 % сэвилен	6	6050	960	1035	26	650
ПП+15 % сэвилен	5,7	6500	850	900	24	650
ПП+20 % сэвилен	5,4	6400	720	810	21,5	650
ПП+30 % сэвилен	4,8	7500	675	765	20	700
ПП+40 % сэвилен	3,6	14300	545	615	18,7	660

Из табл. 1 следует, что введение в ПП сэвилена заметно изменяет все его механические свойства, что отражается на величине работы разрушения (A_p) и значении модуля упругости при растяжении и изгибе ($E_{раст.}$, $E_{изг.}$). Это связано с эффектом межструктурной пластификации ПП сэвиленом.

Известно, что механические свойства полимерных материалов во многом определяются их морфологией, поэтому нами были проведены исследования микроструктуры поверхности композитов. На рис. 1 представлены электронные фотографии микроструктуры композита с различным содержанием сэвилена (5, 10, 30 %).

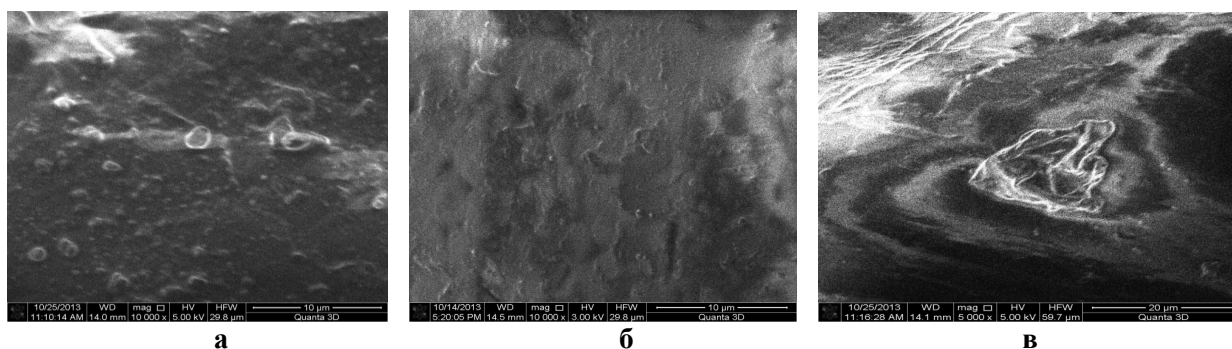


Рис. 1. Микроструктурные образования сэвилена в матрице ПП:
содержание сэвилена: а – 5 %; б – 10 %; в – 30 %

На снимках видно, что микроструктура композита с 5 % содержанием сэвилена представляет собой матрицу ПП с равномерно распределенным сэвиленом в виде небольших глобул. Формирование глобулярных структур в композите обусловлено наличием в смеси гибких макромолекул сэвилена, для которых сферическая форма является термодинамически более выгодной, так как она обеспечивает наименьшую поверхность макромолекул. Глобулярная структура характеризуется низкой самоорганизацией и является аморфной составляющей композита. В данном случае наличие глобулярных структур снижает степень организации полимерных цепей полипропилена, что в целом отражается на физико-механических свойствах самого композита (табл. 1). В силу своей невысокой организации они, вероятно, выполняют роль своеобразных эластичных связующих элементов, не давая разрушаться композиту при приложении к нему динамических нагрузок, рассеивая сообщенную ему механическую энергию. По-видимому, заметное повышение ударной вязкости композита при увеличении доли сэвилена обусловлено этим фактом (табл. 1).

Дальнейшее увеличение доли эластомерной составляющей заметно изменяет картину его микроструктуры (рис. 1б). Отдельные глобулярные образования становятся большими за счет слипания более мелких образований друг с другом. Когда же содержание сэвилена в композите достигает 30 % (рис. 1в), микроструктура представляет собой ярко выраженную систему, где глобулярная составляющая представлена кольцевыми образованиями, в пределах которых имеет место формирование глобул большого размера, т.е. идет расслоение смеси с образованием двухфазной системы.

Достаточно организованные глобулярные образования чередуются со структурами более высокого уровня – полипропиленовыми структурами, которые стабилизируют глобулярные образования. В этих условиях создаются предпосылки для их перестройки в более высокий уровень организации – переход к линейным формам макромолекул [9]. На рис. 1в видны структурные образования (в центре снимка), характерные для образования начальной стадии линейных структур, в форме коротких и длинных нитей, окруженных глобулами с высокой степенью организации.

Образование надмолекулярных структур в композите на основе полипропилена, обусловленные введением сэвилена, сопровождается существенным изменением свойств ПП. На этом фоне наблюдается существенное уменьшение механических свойств композитов (табл. 1), за исключением ударной вязкости, которая резко возрастает при фазовом расслоении системы (рис. 2). Повышение ударной вязкости материала является признаком его эластифицирования, которое обеспечивается введением в полипропилен сэвилена.

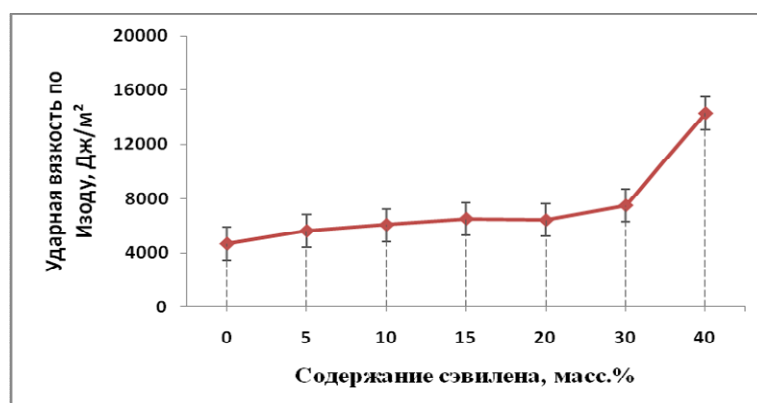


Рис. 2. Ударная вязкость по Изоду с надрезом композитов ППС/сэвилен

Формирование двухфазной структуры при определенном содержании сэвилена четко прослеживается на спектрах метода ДСК (рис. 3).

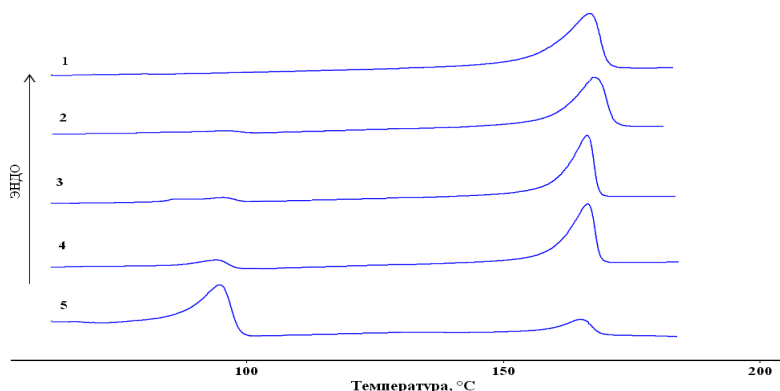


Рис. 3. Эндотермы плавления композитов ПП/сэвилен: содержание сэвилена: 1 – 0 %; 2 – 10 %; 3 – 20 %; 4 – 30 %; 5 – 40 %

На кривых ДСК композитов, в которых содержание сэвилена не превышает 10 %, имеет место одиночный тепловой эффект в области 160–180 °С, который обычно характерен для полипропилена. При введении в композит сэвилена более 20 % в области 90–95 °С на кривых ДСК появляется пик плавления, характерный для низкоплавких кристаллических полимеров (полиэтилена или его сополимеров). Дальнейшее увеличение содержания сэвилена (кривые 3–5) сопровождается значительным увеличением теплового эффекта в этой температурной области. Появление дополнительного пика плавления подтверждает формирование в композите новой фазы. В табл. 2 приведены теплофизические характеристики композитов.

Таблица 2

Теплофизические характеристики композитов ПП/сэвилен

Содержание сэвилена, масс. %	Т _{пл.} , °С		Т _{кр.} , °С	ΔН _{пл.} , Дж/г	Степень кристалл-сти ПП, %
	Т _{нач.} , °С	Т _{макс.} , °С			
0	154,5	166,5	120	63	43
10	155,5	168,5	118,5	59	40
20	154,5	166	118,5	63	43
30	154,5	166	117	53,5	36,4
40	152,5	163	—	11	7,5

Из табл. 2 следует, что увеличение содержания сэвилена в композитах приводит к уменьшению энтальпии плавления и степени кристалличности полипропилена, что свидетельствует о постепенной его аморфизации, но суммарная степень кристалличности композита почти не изменяется.

Переход сэвилена в самостоятельную фазу также подтверждается изменением характера разрушения образцов, которые представлены на снимке (рис. 4).

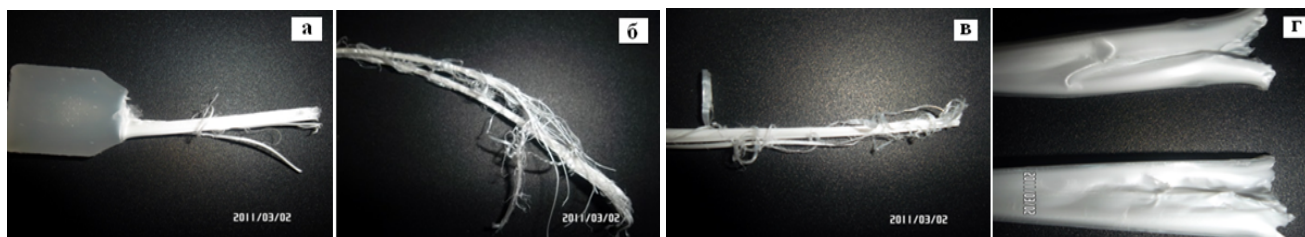


Рис. 4. Фотографии разорванных образцов ПП/сэвилен: а – 10 %; б – 20 %; в – 30 %; г – 40 %

Как видно на снимках, картина разрушения при разрыве образцов композитов, содержащих до 30 % сэвилена включительно, отличается от картины разрушения композитов с 40 % содержанием сэвилена.

Это свидетельствует об изменении механизма разрушения при формировании в композите двухфазной структуры.

Выводы

Исследованные полимер-полимерные композиты на основе полипропилена и сэвилена отличаются широким диапазоном физико-механических свойств. Показано, что механические свойства композитов при малом содержании в них сэвилена практически не зависят от его количества, за исключением ударной вязкости. Изучена микроструктура композитов и установлена взаимосвязь механических и теплофизических свойств с их микроструктурой. Полученные результаты позволят обоснованно подойти к выбору состава композиций при определении областей их применения и режимов их переработки.

Библиография

1. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы: научное издание. Долгопрудный: Интеллект, 2010. 352 с.
2. Kim B.K., Do I.H. Particles versus fibrillar morphology in polyolefin ternary blends // *Journal of Applied Polymer Science*. 1996. V. 60. P. 2207–2218.
3. Комова Н.Н., Заиков Г.Е., Русанова С.Н. Влияние температурных режимов на деформационные характеристики микомпозиций «полипропилен – полиэтилен» низкой плотности // *Энциклопедия инженера-химика*. 2013. № 1. С. 110–112.
4. Новокшенов В.В., Мусин И.Н., Кимельблат В.И. Зависимость свойств смесей ПП/ЭПК от состава композиции и характеристик полимеров // *Пластические массы*. 2009. № 5. С. 7–10.
5. Мясникова Ю.В., Шибряева Л.С., Болеева Д.В., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Шаталова О.В., Кривандин Д.В. Кристаллизация полипропилена, модифицированного синтетическим этиленпропиленовым тройным каучуком // *Пластические массы*. 2008. № 10. С. 16–19.
6. Лобанов А.В., Бен Ф.С., Алексеев А.А., Осипчик В.С. Свойства смесей полипропилена с высокостирольным блок-сополимером стирола и бутадиена // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26, № 4. С. 28–31.
7. Brostow W., Grguric T.H., Oscar O-M., Rek V., Unni J. Polypropylene + polystyrene blends with a compatibilizer. part i. morphology and thermophysical properties // *e-Polymer*. 2008. V. 033. P. 1–9.
8. Paul D.R., Newman S. *Polymer blends*. London: Academic Press, 1978. 493 p.
9. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. С. 30–31.

ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ И НАНОКОМПОЗИТЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Микитаев М.А.

Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
ЗАО «МАКПОЛИМЕР», г. Москва

mikitaev@mail.ru

Работа посвящена синтезу и исследованиям свойств полибутилентерефталата и блоксополимерных термоэластопластов, положенных в основу промышленного производства в городе Могилев (РУП «Могилевхимволокно»).

Ключевые слова: синтез, полибутилентерефталат, наноккомпозит, органоглина.

POLIBUTILENTEREFTALAT AND NANOCOMPOSITES ON HIS BASIS

Mikitaev M.A.

Kabardino-Balkarian State University
JSC MAKPOLYMER, Moscow

Work is devoted to synthesis and researches of properties polybutilenterephthalate and block copolymeric thermoelastoplastics, been the basis for industrial production in the city of Mogilyov (RUP «Mogilevkhimvolokno»).

Keywords: synthesis, polybutilenterephthalate, nanocomposite, organoclay.

Мировое производство полибутилентерефталата достигло 2 млн т в год и растет опережающими темпами. Вместе с тем в Российской Федерации отсутствует производство полибутилентерефталата (ПБТ). Все потребности в ПБТ удовлетворяются импортом от европейских производителей. За последние годы на российском рынке появилась продукция южно-корейских и китайских производителей.

Нами на основе последовательных исследований разработана российская технология производства ПБТ, термоэластопластов и наноккомпозитов [1–40].

Синтез и свойства полибутилентерефталата, сополимеров и композитов на его основе

Приведен анализ имеющихся литературных данных по способам синтеза полибутилентерефталата (ПБТ), особенностям твердофазной поликонденсации как одного из возможных способов получения высокомолекулярного ПБТ. Рассмотрена литература по разработке новых полимерных материалов с использованием наноразмерных частиц неорганической природы. Рассмотрены свойства и проанализированы области применения материалов на основе ПБТ, его сополимеров, композитных материалов на их основе.

Анализ литературных источников позволил конкретизировать цели и задачи исследований, сформулированных в общей характеристике работы.

Закономерности синтеза полибутилентерефталата повышенной молекулярной массы и термостойкости

Исследованы закономерности синтеза ПБТ в расплаве с использованием новых катализаторов и стабилизаторов, часть из которых приведена в табл. 1.

Таблица 1

Использованные стабилизаторы

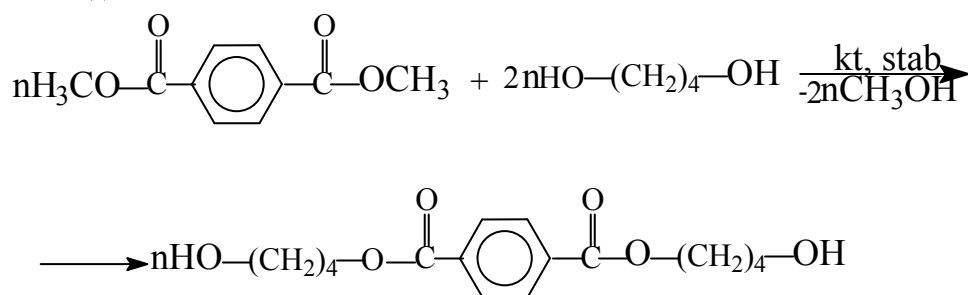
№ п/п	Стабилизатор	Формула стабилизатора
1	Ирганокс И-1010	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} \\ \\ \text{HO} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{array} \right]_4$
2	Ирганокс И-561 (В-168И + И-1010 = 75:25, масс. %)	$\left[\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{C}_6\text{H}_3 - \text{O} \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{C} \end{array} \right]_P + \text{U} - 1010$
3	Тринионилфенилфосфит – Иргафос (ТНФФ)	$\left[\text{H}_{19}\text{C}_9 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right]_3\text{P}$
4	Гипофосфит натрия	NaH_2PO_2

В качестве катализаторов были использованы оксид бора (B_2O_3) и борная кислота. При этом синтез ПБТ осуществляется в две стадии:

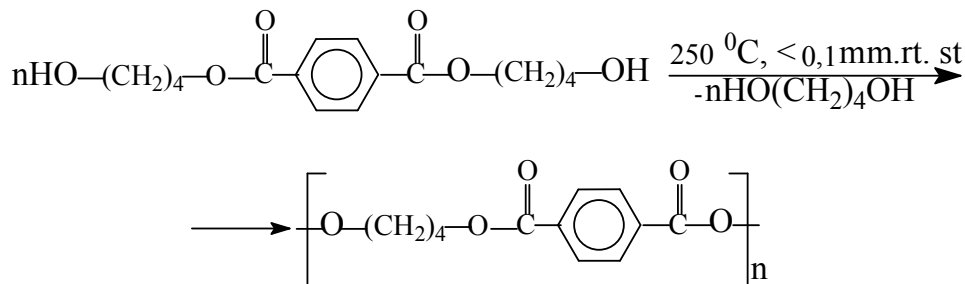
- на первой стадии осуществляется переэтерификация диметилтерефталата 1,4-бутандиолом при температуре 140–210 °С;
- на второй стадии осуществляется реакция поликонденсации полученных на первой стадии сложных эфиров.

Вторая стадия реакции осуществлялась при температуре 210–250 °С и остаточном давлении ниже 0,1 мм ртутного столба и сопровождалась выделением избыточного 1,4-бутандиола. Исходные вещества, а также стабилизатор и катализатор загружались одновременно.

1-я стадия



2-я стадия



Контроль синтеза на первой и второй стадиях осуществляется с помощью газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) путем отбора и анализа проб в процессе синтеза ПБТ. В качестве интегрального показателя эффективности отдельных стабилизаторов и систем на их основе в условиях высокотемпературного синтеза ПБТ использовалась величина концевых карбоксильных групп в полимерах (табл. 2).

Таблица 2

Содержание карбоксильных групп в полибутилентерефталатах, синтезированных в присутствии различных стабилизирующих систем

№ п/п	Состав стабилизирующей системы	Содержание карбоксильных групп, $[-COOH] \cdot 10^6$ г-экв/г
1	0,5 % Ирганокс-1010 (И-1010)	68
2	0,5 % Иргарфос (ТНФФ)	61
3	0,5 % Гипофосфит натрия	50
4	0,3 % И-1010 + 0,2 % ТНФФ	53
5	0,2 % ТНФФ + 0,2 % NaH_2PO_2	33
6	0,5 % И-1010 + 0,2 % NaH_2PO_2	26
7	0,2 % И-1010 + 0,1 % ТНФФ + 0,05 % NaH_2PO_2	23
8	0,4 % И-1010 + 0,1 % ТНФФ + 0,05 % NaH_2PO_2	19
9	0,3 % И-1010 + 0,1 % ТНФФ + 0,05 % NaH_2PO_2	18

Из таблицы следует, что наименее эффективным стабилизатором является сложный эфир на основе 4-окси-3,5-дитретбутилфенилпропионовой кислоты и пентаэритрита – Ирганокс-1010. В свою очередь, гипофосфит натрия показал высокие стабилизирующие свойства. Высокую эффективность показали смеси нескольких стабилизаторов. При этом максимальную эффективность показали тройные системы, включающие в свой состав Ирганокс-1010, Иргарфос и гипофосфит натрия (системы 8 и 9 табл. 2).

Термогравиметрические исследования показали удовлетворительную корреляцию между количеством карбоксильных групп в ПБТ и его термостойкостью (определялась по потере массы образца до достижения 400 °С) (рис. 1).

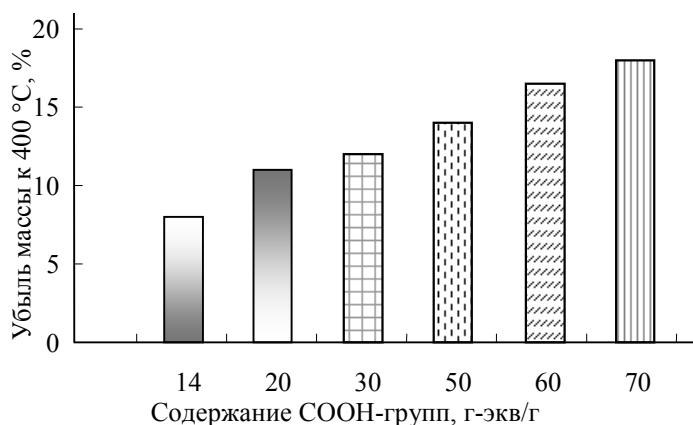


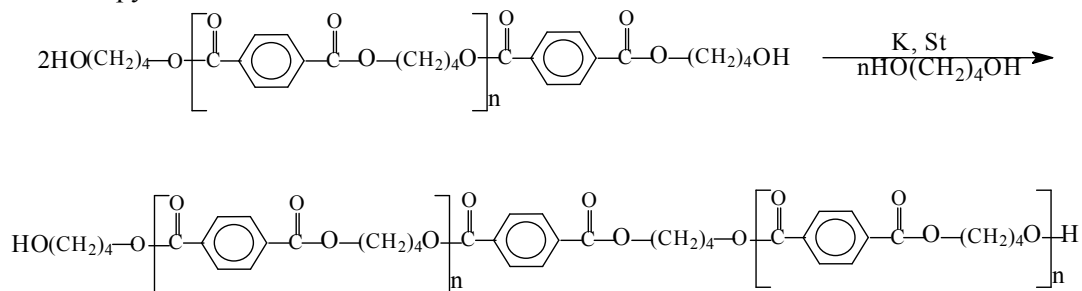
Рис. 1. Зависимость термостойкости ПБТ от количества карбоксильных групп

Закономерности твердофазной поликонденсации полибутилентерефталата

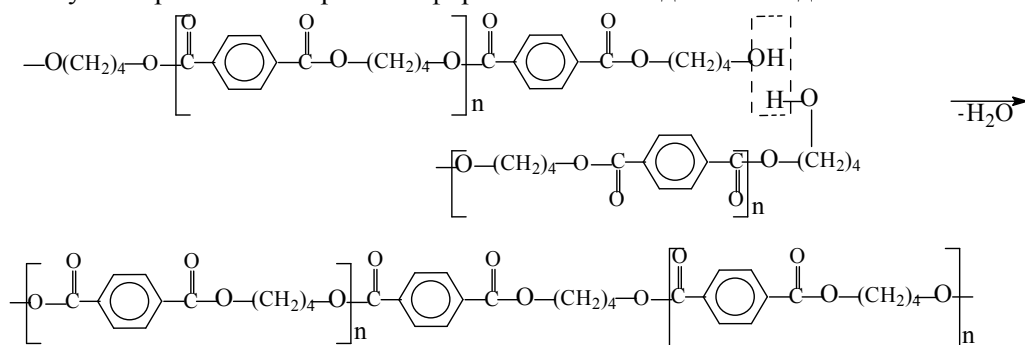
Проведенные нами исследования показали, что свойства ПБТ в значительной степени зависят от количества карбоксильных групп в полимере, которые можно отнести к дефектным структурам. Следовательно, без заметного уменьшения карбоксильных групп в ПБТ невозможно получить полимер с высокими молекулярно-массовыми и физико-механическими характеристиками. Влияние концевых карбоксильных групп на термическую устойчивость ПБТ связано также с каталитическим действием карбоксильных групп в присутствии воды, ускоряющим гидролиз сложноэфирных групп.

Существуют различные подходы, позволяющие увеличить молекулярную массу ПБТ. Один из них – осуществление твердофазной поликонденсации ПБТ. С этой целью проводят твердофазную поликонденсацию уже синтезированного полимера. В этом случае, как и при синтезе исходного ПБТ в расплаве, в него вводят комплексные стабилизаторы, что снижает вероятность деструктивных процессов и повышает эффективность твердофазной поликонденсации.

Суть метода заключается в том, что синтезированный и тщательно высушенный ПБТ подвергают нагреву в атмосфере инертного газа (азот, аргон) или в вакууме. В ходе реакции отгоняются низкомолекулярные продукты. Методами ЯМР-спектроскопии, ГЖХ было установлено, что основными летучими продуктами твердофазной поликонденсации ПБТ являются бутандиол и вода. При этом удлинение полимерной цепи происходит за счет реакций различных функциональных групп двух макромолекул либо за счет взаимодействия макромолекул, содержащих на концах бутандиольный фрагмент с выделением бутандиола. Нельзя исключить и обычную реакцию этерификации между концевыми карбоксильными и гидроксильными группами.



Удлинение цепи может происходить и за счет взаимодействия двух гидроксильных групп различных макромолекул с образованием простой эфирной связи и выделения воды:



Глубина твердофазной поликонденсации зависит от ряда факторов, и прежде всего – от температуры и остаточного давления (если реакция осуществляется в вакууме). Твердофазную поликонденсацию ПБТ осуществляли при температурах несколько ниже температуры плавления полимера (200–210 °С), что обеспечивало достаточную подвижность макроцепей и уменьшало вероятность деструктивных процессов, прежде всего – пиролиза и алкоголиза.

Основные параметры твердофазной поликонденсации (ТФП) и характеристические вязкости ПБТ приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные параметры процесса твердофазной поликонденсации
и характеристические вязкости ПБТ до и после ее осуществления

№ п/п	Полимер	Стабилизатор	Катализатор	Вязкость, η, дл/г до ТПФ	Условия ТФП		Вязкость, η, дл/г после ТПФ
					Т, °С	Время, ч.	
1	2	3	4	5	6	7	8
1	ПБТ (пром. образец)	—	—	1,02	210	4	1,17
						8	1,22
						12	1,13
2	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3	В ₂ O ₃ -0,25	0,65	200	4	1,04
						8	1,17
						12	1,29
					210	4	0,82
						8	1,01
						12	0,95
3	ПБТ	И-1010-0,4 ТНФФ-0,1 NaH ₂ PO ₂ -0,05	В ₂ O ₃ -0,075	0,93	200	4	1,26
						7	1,38
						10	1,64
					210	2	1,30
						4	1,72
						6	1,92
4	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3	В ₂ O ₃ -0,125	0,72	200	4	1,03
						6	1,14
						8	1,16
					210	16	1,19
						4	1,12
						6	1,52
5	ПБТ	И-1010-0,1	В ₂ O ₃ -0,125	0,80	200	8	1,36
						12	1,55
						4	0,93
					210	8	1,07
						12	1,27
						4	1,29
6	ПБТ	И-1010-0,1 ТНФФ-0,3 NaH ₂ PO ₂ -0,05	BN	0,95	180	6	1,34
							1,53
							0,92
					200	6	1,15
							1,17
							1,3
					210	6	1,32
							1,15
							1,3

Из табл. 3 следует, что для ПБТ существуют оптимальные температура и время твердофазной поликонденсации. Вне этих рамок не наблюдается положительная динамика возрастания характеристической вязкости.

При оптимальном температурном интервале (200–210 °С) время поликонденсации должно составлять не более 6–12 часов; в иных условиях заметна роль побочных процессов, что сопровождается уменьшением молекулярной массы ПБТ. В то же время четко видна роль стабилизаторов в процессе ТФП. Там, где они отсутствуют (промышленный образец), практически не имеет место возрастание характеристической вязкости в условиях твердофазной поликонденсации ПБТ. Это вызвано двоякой ролью, которую играет в этих условиях стабилизатор.

Исследование свойств стабилизированного полибутилентерфталата

Влияние природы стабилизаторов на термоокислительную стабильность полибутилентерфталата

Как было показано выше (табл. 2), синтезированные ПБТ содержали заметное количество карбоксильных групп, величина которых достигала 70×10^{-6} г-экв/г. Это указывает на то, что поликонденсация в расплаве сопровождается рядом побочных реакций, из которых можно выделить прежде всего реакции

гидролиза и термоокислительной деструкции (за счет присутствия остаточного кислорода в реакторе, где осуществлялась реакция поликонденсации). Гидролитические процессы в условиях повышенных температур осложняют получение высокомолекулярного ПБТ за счет влияния их на активность катализаторов и стабилизаторов.

Исследование термической и термоокислительной стабильности ПБТ проводилось в температурных диапазонах, близких к температурам переработки ПБТ методами литья и экструзии.

Для предварительной оценки термоокислительной устойчивости синтезированных ПБТ использовался известный технологический метод – определение показателя текучести расплава (ПТР). В табл. 4 приведены результаты исследований термоокислительной стабильности расплавов ПБТ, синтезированных в присутствии тех или иных стабилизаторов и систем на их основе. ПТР определялся при 250 °С, давлении поршня 2,16 кг/мм²; диаметр капилляра – 2 мм.

Таблица 4

Термоокислительная устойчивость расплава стабилизированных полибутилентерефталатов

№ п/п	Состав стабилизирующей системы	ПТР ₅ *, г/10 мин	ПТР ₃₀ **, г/10 мин	ДПТР***, %	K _{30/5} ****)	Содержание карбокс. групп, [–COOH]×10 ⁵ , г-экв/г
1	Ирганокс-1010 (И-1010) (0,5 %)	1,8	4,2	133	2,3	68
2	Иргафос (ТНФФ) (0,5 %)	1,5	3,0	100	2,0	61
3	Гипофосфит натрия (0,5 %)	8,2	13,9	70	1,7	50
4	0,3 % И-1010 + 0,2 % ТНФФ	2,0	3,4	70	1,7	53
5	0,5 % И-1010 + 0,2 % NaH ₂ PO ₂	3,3	4,2	27	1,3	26
6	0,2 % ТНФФ + 0,2 % NaH ₂ PO ₂	10,0	13,9	39	1,4	33
7	0,4 % И-1010 + 0,1 % ТНФФ + 0,05 % NaH ₂ PO ₂	6,3	7,6	21	1,2	19
8	0,3 % И-1010 + 0,1 % ТНФФ + 0,05 % NaH ₂ PO ₂	15,5	18,0	16	1,2	18
9	0,2 % И-1010 + 0,1 % ТНФФ + 0,05 % NaH ₂ PO ₂	18,4	23,0	25	1,3	23

*) – значение ПТР после 5-минутной экспозиции в камере прибора; **) – значение ПТР после 30-минутной экспозиции в камере прибора; ***) – изменение ПТР в %; ****) – K_{30/5}-отношение ПТР₃₀ к ПТР₅

Из таблицы следует, что из использованных стабилизаторов наименее эффективным оказался сложный эфир на основе 4-окси-3,5-дитретбутил-фенилпропионовой кислоты и пентаэритрита – Ирганокс-1010. Более высокую эффективность показали тринонилфенилфосфит (Иргафос) и гидрофосфит натрия. Еще более эффективными оказались их смеси. Максимальная эффективность наблюдалась для тройных систем. На рис. 2 представлен графический вариант этой зависимости.

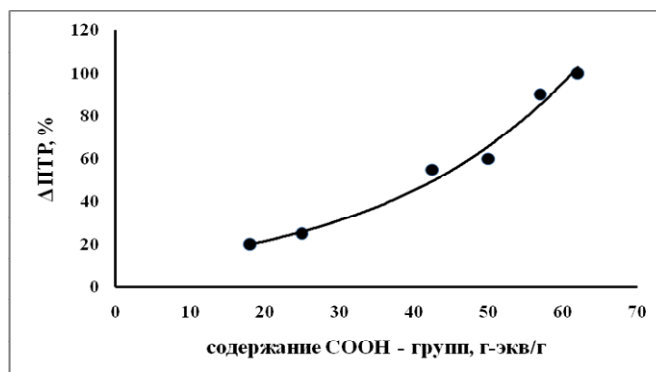


Рис. 2. Зависимость изменения ПТР от содержания карбоксильных групп в ПБТ, стабилизированных различными стабилизаторами и системами на их основе

Из всех исследованных систем стабилизаторов наибольшую эффективность показали тройные системы, включающие Ирганокс-1010, Иргафос и гипофосфит натрия, что, вероятно, свидетельствует о проявлении синергического эффекта.

Различный характер кинетики окисления ПБТ в присутствии различных стабилизаторов и систем на их основе (рис. 3) косвенно указывает на различный механизм их действия.

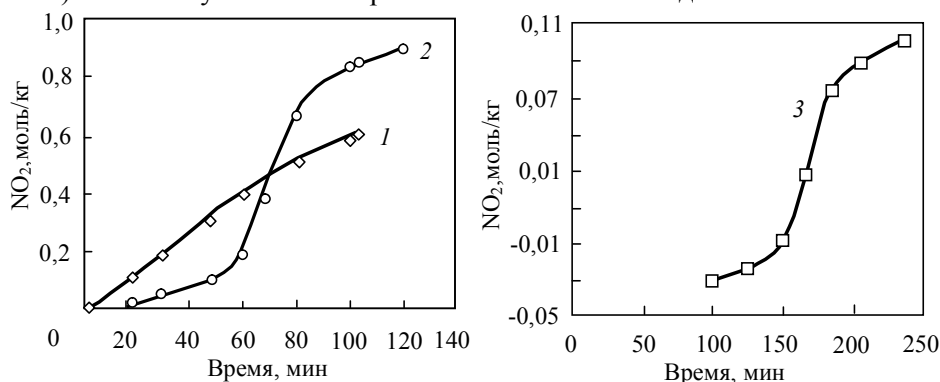
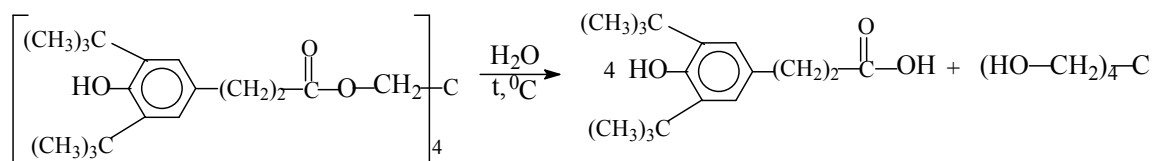


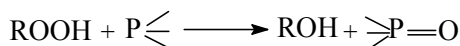
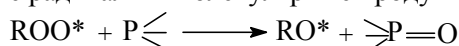
Рис. 3. Кинетика сорбции кислорода полибутилтерефталатами, синтезированными в присутствии различных стабилизаторов и систем на их основе: 1 – ирганокс-1010 (0,2 %); 2 – тринонилфенилфосфит + гипофосфит натрия (0,4/0,05 %); 3 – ирганокс-1010 + тринонилфенилфосфит + гипофосфит натрия (0,4/0,1/0,05 %). Температура эксперимента 250 °С

Можно было ожидать, что Ирганокс-1010, который имеет четыре фенокси группы, будет эффективным стабилизатором ПБТ. Однако полученные результаты дают основание полагать, что в условиях высокотемпературного синтеза полимера создаются условия, нивелирующие этот эффект (рис. 3, кривая 1).

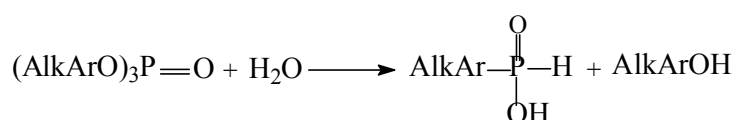


В результате гидролиза (алкоголиза) образуются новые вещества, эффективность которых как стабилизаторов, вероятно, значительно ниже, чем исходного стабилизатора.

Высокая эффективность стабилизаторов на основе эфиров фосфористой кислоты вызвана тем, что они подавляют как реакции продолжения цепи, так и реакции вырожденного разветвления, превращая активные радикалы в молекулярные продукты или в радикалы пониженной активности.



Эфиры фосфористой кислоты обладают еще одним важнейшим качеством – они являются «ловушками» для воды. При этом могут образовываться вещества, которые также обладают свойствами антиоксидантов:



Гипофосфит натрия, вероятно, как и эфиры фосфористой кислоты, участвует в аналогичных реакциях, которые тормозят как окислительные процессы по свободнорадикальному механизму, так и гидролитические реакции.

Введение в реакционную смесь нескольких стабилизаторов одновременно позволяет получить еще больший эффект. При определенном их сочетании наблюдается максимальный эффект (8 и 9, табл. 3, рис. 3).

Термоокислительная деструкция стабилизированного полибутилентерефталата

Объектом исследования был ПБТ, синтез которого осуществлялся в присутствии стабилизирующей системы, которая показала наибольшую эффективность из всех исследованных систем (табл. 3, образ. 8, стабилизирующая система Ирганокс-1010 + тринионилфенилфосфит + гипофосфит натрия, взятых в соотношениях 0,4/0,1/0,05 вес. %).

На рис. 4 приведены кривые выхода некоторых кислородсодержащих продуктов, образующихся в процессе термоокислительной продукции ПБТ (для сравнения приведен выход газообразных веществ в атмосфере гелия).

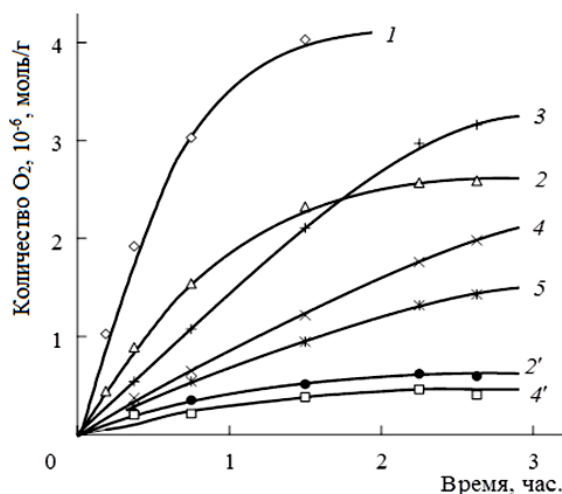


Рис. 4. Кинетика поглощения кислорода (кривая 1) и выделения газообразных продуктов при термоокислении (кривые 2–5) термической деструкции ПБТ (кривые 2, 4) в атмосфере гелия: 1 – CO₂; 2, 2' – CO; 3 – CO₂; 4, 4' – H₂O; 5 – CH₂O (270 °C)

Из анализа кинетических кривых следует, что в присутствии кислорода значительно возрастает выход большинства продуктов деструкции. Кроме того, образуется монооксид углерода, который отсутствовал при деструкции ПБТ в гелии. Заметное повышение скорости деструкции в присутствии кислорода можно наблюдать по быстрому накоплению в полимере карбоксильных групп (рис. 5, кривая 1). Учитывая, что условия эксперимента были близки к температурным условиям переработки ПБТ (250–270 °C), можно с большой долей вероятности полагать, что в этих условиях термоокислительные процессы вносят свой вклад в деструкцию полимера, что следует иметь в виду при выборе режимов переработки, особенно при получении изделий методами литья и экструзии.

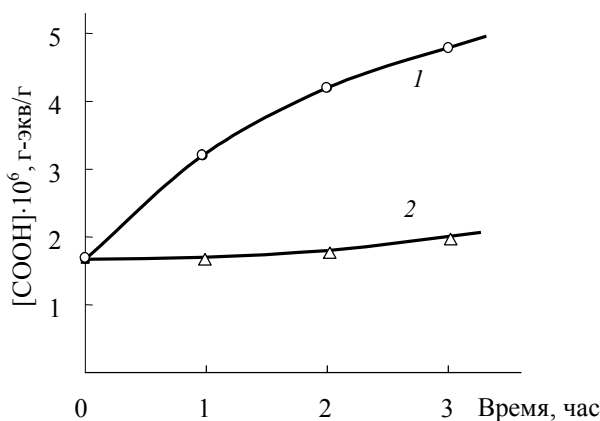
Из приведенных данных следует, что термоокислительная деструкция ПБТ, вероятно, проходит через стадию образования гидроперекисей. На это указывает заметное увеличение выхода воды в присутствии кислорода.

Поглощение значительного количества кислорода (рис. 4, кривая 1) при окислении ПБТ свидетельствует о том, что кислород участвует не только в иницировании, но и в дальнейших стадиях радикально-цепного процесса.

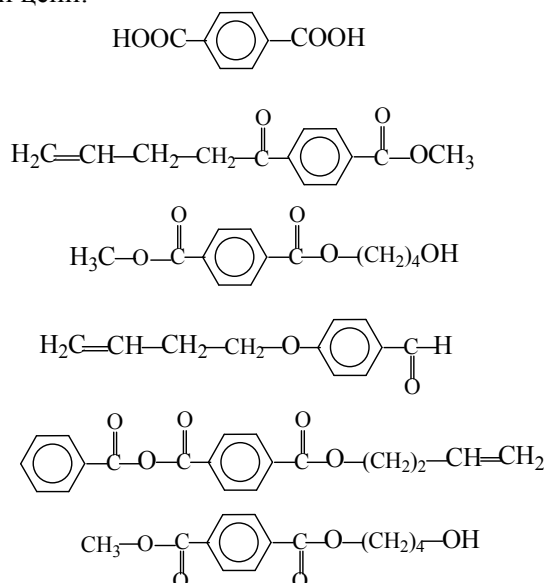
В условиях синтеза ПБТ (вторая стадия синтеза, которая осуществляется при 250 °C и остаточном давлении 0,1 мм рт.ст.) процесс деструкции полимера может иницироваться остаточным кислородом.

В том случае, когда термоокислительная деструкция ПБТ осуществляется при повышенных температурах, заметно изменяется состав газообразных продуктов и их количество по сравнению с умеренными температурами термоокисления.

Рис. 5. Изменение количества COOH-групп при нагревании ПБТ в окислительной среде и в вакууме (270 °C, 3 часа): 1 – в кислороде (P = 40 кПа); 2 – в вакууме



Исследования показали, что термоокислительная деструкция ПБТ носит радикально-цепной характер и сопровождается образованием летучих H_2O , CO , CO_2 , низкомолекулярных альдегидов, кислых и гидроксилсодержащих продуктов, а также соединений, которые имеют в своем составе разные функциональные группы. При этом наблюдается следующая закономерность: с повышением температуры окисления ПБТ имеет место другой процесс – гомолитический распад полимерных цепей, что хорошо подтверждается составом идентифицированных соединений. Они представляют собой трансформированные фрагменты полимерной цепи:



Исследования составов продукта термоокислительной деструкции ПБТ представляют большую практическую значимость для оценки потенциальной опасности этих соединений для организма человека в случае его применения для изготовления элементов конструкций интерьера самолетов, автомобилей.

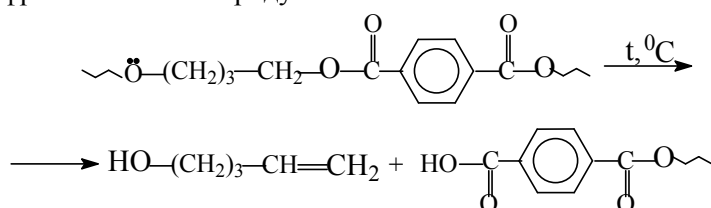
Термическая деструкция стабилизированного полибутилентерефталата

Учитывая то обстоятельство, что в процессе высокотемпературного синтеза ПБТ в расплаве и при его переработке реально имеют место оба процесса – как термической, так и термоокислительной деструкции ПБТ, – то нами была исследована термическая деструкция полимера, что позволило оценить его влияние на общую картину поликонденсации.

Нагрев образцов осуществляется при температурах, близких к режимам переработки ПБТ (270 °C) и второй стадии синтеза (250 °C).

Методом пиролитической хромато-масс-спектрометрии было показано, что термическая деструкция ПБТ в интервале 250–300 °C сопровождается образованием оксидов углерода (CO , CO_2), воды, ряда предельных и непредельных углеводородов (преимущественно бутилена), бензойной и терефталевой кислот. Кроме того, образуется смесь олигомерных сложных эфиров – продуктов фрагментации полимерной цепи.

Одним из направлений термического распада ПБТ может являться разрыв простой эфирной и сложноэфирной связи с образованием гидроксильной и карбоксильной групп за счет миграции атома водорода метиленового фрагмента к кислороду:



Вероятность такого механизма термической деструкции полимерных цепей ПБТ подтверждается данными масс-спектральных исследований продуктов термоллиза.

На рис. 6 и 7 приведены кривые изменения среднечисловой степени полимеризации и числа концевых групп в процессе термической деструкции ПБТ при температурах 250–270 °C. Линейный характер зависимостей свидетельствует о том, что деструкция ПБТ протекает по закону случая, что приводит к распаду полимерной цепи с образованием газообразных, жидких и смолообразных продуктов деструкции.

Таким образом, исследования термической и термоокислительной деструкции ПБТ в области температур синтеза и переработки полимера позволили установить, что в этих температурных диапазонах уровень деструктивных процессов крайне незначителен, и стабилизирующая система эффективно препятствует развитию этих процессов. При этом в условиях высоких температур пиролиза и термоокислительной деструкции имеет место гомолитический распад полимерных цепей ПБТ, что приводит к образованию широкого спектра соединений (так называемые первичные продукты деструкции), которые в этих условиях также подвергаются фрагментации с образованием более стабильных веществ (вторичные продукты деструкции).

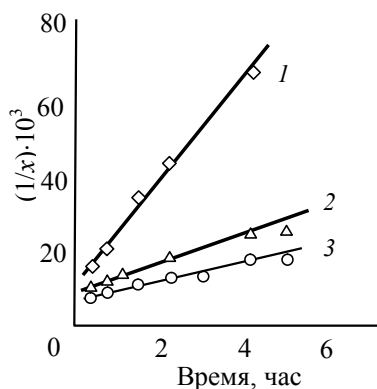


Рис. 6. Зависимость обратного значения среднечисловой степени полимеризации от продолжительности термической деструкции ПБТ при 280 °C (1); 270 °C (2) и 260 °C (3)

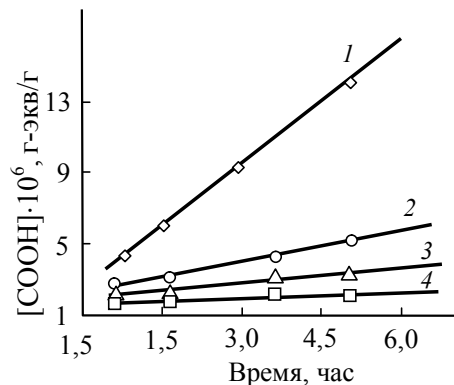
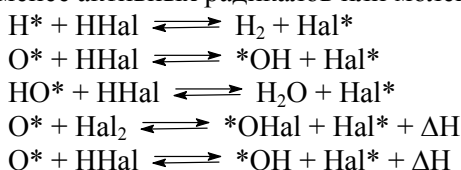


Рис. 7. Зависимость концентрации концевых карбоксильных групп от продолжительности термической деструкции ПБТ при 280 °C (1), 270 °C (2), 260 °C (3) и 250 °C (4)

Стабилизированные полибутилентерефталаты пониженной горючести

Для ряда отраслей техники, в том числе автомобильной, кабельной, самолетостроения, пониженная горючесть полимерных материалов является обязательным условием для их применения. Понижение горючести полимерных материалов обеспечивается различными способами, в том числе введением атомов галоида в полимерную цепь или добавлением в готовый полимер добавок-антипиренов, снижающих горючесть.

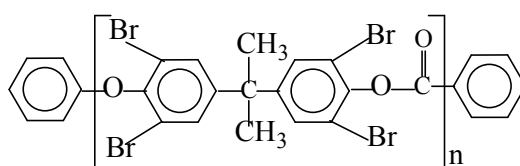
Эффективность замедления реакций в пламени галогенсодержащими антипиренами обусловлена реакциями галогеноводорода (HHal) с активными радикалами и кислородом, что приводит к образованию менее активных радикалов или молекулярных продуктов:



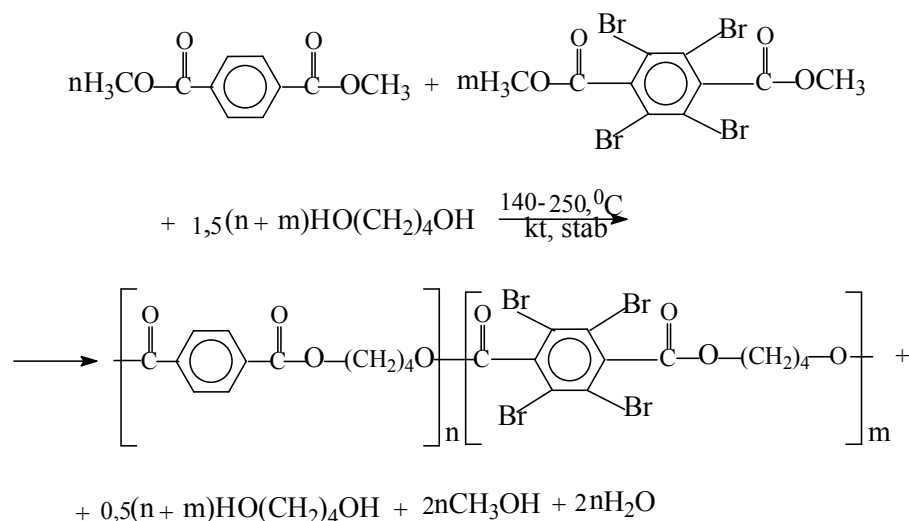
В результате таких процессов происходит снижение концентрации активных радикалов в пламени.

Галогенсодержащие антипирены должны обладать определенной молекулярной массой, чтобы исключить их переход в газообразное состояние до достаточно высоких температур, которые имеют место при горении. В связи с этим в работе были получены бромсодержащие ПБТ. Данные соединения получали как методом экструдирования ПБТ с бромсодержащими антипиренами, так и введением бромсодержащего сомономера в процессе синтеза в ПБТ.

В качестве бромсодержащей добавки, вводимой в ПБТ в процессе его экструдирования, использовали декабромдифенилоксид или олигокарбонат на основе тетрабромдиана:



Во втором случае в качестве сомономера использовали диметилловый эфир тетрабромтерефталевой кислоты, что обеспечивало более эффективное распределение бромсодержащего вещества в полимере:



Условия синтеза бромсодержащего ПБТ были аналогичными условиям, которые поддерживались при синтезе обычного ПБТ, не содержащего этого сомономер. Количество введенного сомономера составляло 5 % вес. При синтезе использовалась оптимальная стабилизирующая система. Были проведены исследования, позволяющие судить об эффективности введения бромсодержащих добавок как в готовый ПБТ, так и в процессе его синтеза (табл. 5).

Таблица 5

Зависимость величины коксового остатка и температуры завершения коксования ПБТ от содержания бромсодержащего антипирена

№ п/п	Полимер	Добавка, %	Температура завершения образования коксового остатка, °С	Величина коксового остатка, %
1	ПБТ	—	505	10
2	ПБТ	5; АП _п *	550	13
3	ПБТ	5; АП _{гр} **	555	15
4	ПБТ	10; АП _с ***	560	21

*) бромсодержащий олигокарбонат был введен в ПБТ в виде порошка методом экструзии; **) бромсодержащий олигокарбонат был введен в ПБТ в виде гранул методом экструзии; ***) методом экструзии введен в ПБТ сополимер ПБТ, при синтезе которого было введено 5 % диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты

По величине коксового остатка можно судить о степени влияния бромсодержащих добавок на процесс термической деструкции и коксообразования ПБТ. Добавки тормозят развитие цепных процессов, уменьшая образование газовой фазы (легких углеводородов), что неизбежно приводит к накоплению кокса в продуктах термической деструкции ПБТ.

Для бромсодержащих ПБТ сделана оценка времени сгорания полимера на воздухе. В табл. 6 приведены данные по оценке степени горючести материалов.

Таблица 6

Зависимость времени сгорания ПБТ от содержания бромсодержащего антипирена

№ п/п	Состав композиции	Время сгорания, с
1	ПБТ (без добавок)	27
2	ПБТ + 5 % АП _п *	Затухает через 17 с
3	ПБТ + 5 % АП _{гр} **	Затухает через 16 с
4	ПБТ + 10 % АП _с ***	Затухает через 12 с

*) бромсодержащий олигокарбонат был введен в ПБТ в виде порошка методом экструзии; **) бромсодержащий олигокарбонат был введен в ПБТ в виде гранул методом экструзии; ***) методом экструзии введен в ПБТ сополимер ПБТ, при синтезе которого было введено 5 % диметилового эфира тетрабромтерефталевой кислоты

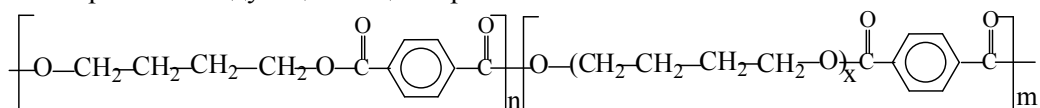
Из табл. 6 следует, что введение галогенсодержащих компонентов в ПБТ достаточно эффективно снижает горючесть полимера. Но наибольший эффект достигается при прямом введении атомов галоида в ароматический фрагмент цепи путем добавления бромсодержащего сомономера при синтезе ПБТ. Это, вероятно, связано с низкой энергией активации диссоциации атомов брома от фениленового фрагмента и блокирования свободными радикалами брома реакции развития цепного процесса окисления полимера. Снижение скорости горения происходит за счет уменьшения концентрации наиболее активных радикалов, находящихся в пламенной зоне, за счет взаимодействия с радикалами брома.

Блоксополимеры на основе полибутилентерефталата

Были синтезированы и исследованы свойства полибутилентерефталат-политетраметиленоксидных блоксополимеров (ПБТ-ПТМО БСП).

Синтез БСП осуществлен с целью получения широкого ассортимента материалов, обладающих широким спектром свойств: от термопластов и до эластомеров и термоэластопластов, обладающих минимальным внутренним напряжением, за счет введения «эластичного» блока.

Синтез блоксополимеров осуществляли в две стадии; на первой стадии проводили реакцию переэтерификации диметилового эфира терефталевой кислоты смесью 1,4-бутандиола и олиготетраметиленоксиддиола, а затем проводили сополиконденсацию полученной смеси диэфиров терефталевой кислоты. Блоксополимер имеет следующее общее строение:



где $x = 14$ и 28 .

В качестве катализатора использовался тетрабутоксититан, борная кислота и борный ангидрид. На первой стадии процесса ($140-210^\circ\text{C}$) в качестве побочного продукта выделялся метанол, на второй стадии ($220-250^\circ\text{C}$, вакуум – $0,1$ мм рт.ст.) – 1,4-бутандиол.

Оптимизация условий синтеза заключалась в подборе температурных условий и времени синтеза, количества вводимого катализатора, природы и количества стабилизаторов и систем на их основе.

В качестве технологического критерия качества синтезированных блоксополимеров выбрали величину показателя текучести расплава после 5- и 30-минутной экспозиции полимера в приборе для измерения ПТР. Отношение этих двух показателей давал так называемый коэффициент термостабильности $K_{30/5} = \text{ПТР}_{30}/\text{ПТР}_5$.

Было установлено, что $K_{30/5}$ существенно зависит от количества концевых карбоксильных групп (-COOH групп). Количество карбоксильных групп в БСП определяется природой стабилизаторов и систем на их основе. При этом обнаружено, что, как и для ПБТ, наиболее эффективными являются тройные системы, в частности, система на основе Ирганокса-1010, тринилфенилфосфита и гипофосфита натрия. Основные физико-механические свойства БСП, синтезированного в присутствии системы стабилизаторов «Ирганокс-1010, тринилфенилфосфит и гипофосфит натрия», приведены в табл. 7.

Таблица 7

Свойства блоксополимеров полибутилентерефталат-полиметиленоксидных блоксополимеров

Показатель	ПБТ	Содержание блоков ПТМО в ПБТ/ПТМО, %масс.						
		3	10	25	40	50	60	65
σ_p , МПа	62	52	38	29	24	20	15	10
ϵ_p , %	40	100	360	480	530	570	400	370
E , МПа	1900	1600	620	240	140	100	50	30
σ_t , МПа	51	48	38	20	15	10	7	6
Ударная вязкость с надрезом по Шарпи, кДж/м ²	7	12	45	не разр.	не разр.	не разр.	не разр.	не разр.
Твердость Шор, А	98	95	94	94	93	91	88	86
Теплостойкость по Вика, $^\circ\text{C}$	215	215	210	195	180	160	120	100
Абраз. износ, мм ³ /мин	1,2	1,1	1,0	0,6	0,4	0,5	0,8	1,5
ПТР, г/10 мин (2,16 кг, $\varnothing = 2$ мм)	10 250 ⁰	12 250 ⁰	16 230 ⁰	15 230 ⁰	15 220 ⁰	17 220 ⁰	16 220 ⁰	20 220 ⁰
Усадка при литье, %	1,3	1,2	1,4	1,5	1,5	1,4	1,3	1,0

Представленный в табл. 7 диапазон физико-механических свойств блоксополимеров позволяет изготавливать из этих материалов самые различные изделия: шланги, прокладки, изоляцию для кабелей и проводов различного назначения, в том числе в качестве изоляции для оптоволоконных кабелей, полимер-полимерные композиционные материалы.

Наноккомпозиты на основе полибутилентерефталата и органоимодицированных алюмосиликатов

Развитие нанотехнологий в различных направлениях является одной из самых приоритетных задач. Одним из таких направлений является изучение и разработка полимерных наноккомпозитов, обладающих повышенной прочностью и пониженной горючестью. Значительное увеличение прочностных и других характеристик вызвано введением в полимерную матрицу наноразмерных наполнителей силикатной природы. Основная особенность этих частиц – резкое увеличение площади контакта «полимер – наполнитель» по сравнению с обычными наполнителями микрометровых размеров.

Синтез и структура органоимодицированных слоистых силикатов

В качестве наноразмерных наполнителей в настоящее время используют различные природные и синтетические материалы. Однако для создания крупнотоннажного производства наноккомпозитов на основе полимеров целесообразно использовать природные слоистые силикаты, такие как монтмориллонит, гекторит, вермикулит и др.

Главной проблемой при разработке наноккомпозитов на основе слоистых силикатов и полимерной матрицы является их плохая совместимость. Решить данную проблему можно различными путями. Одним из таких путей является модификация слоистого силиката различными органическими веществами. «Прививка» органического вещества осуществляется путем замещения катионов (K^+ , Na^+ , Li^+ , Ca^{2+}) в силикатах на органические катионы (ионный обмен).

В работе в качестве слоистого силиката нами был использован Na^+ -монтмориллонит, выделенный из бентонитовой глины – «Нальчикита», а в качестве органического модификатора – четвертичные аммониевые соли (рис. 8).

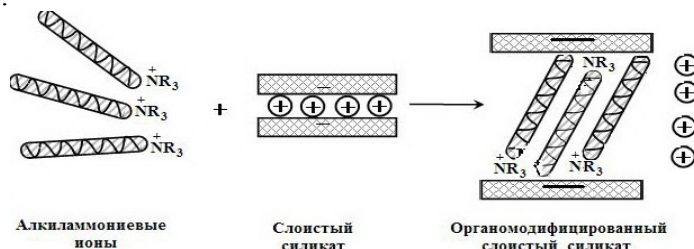


Рис. 8. Схема органической модификации слоистого силиката

Путем модификации слоистого силиката органическими веществами обеспечивается разрыхление природной структуры силиката, что облегчает проникновение полимерной матрицы в межслоевое пространство. Предполагается, что степень разрыхления слоистого силиката определяется величиной длины цепи радикала при аммониевом катионе.

С этой целью нами изучено влияние длины углеводородной цепи аммониевого катиона на набухание в органических жидкостях и изменение межслоевого расстояния между пластинами «нальчикита» (табл. 8).

Таблица 8

Четвертичные аммониевые соли, используемые для органоимодицикации нальчикита

Название соли	Формула соли
Бутилтриметиламмоний хлорид	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3 Cl^-$
Октилтриметиламмоний хлорид	$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-N^+(CH_3)_3 Cl^-$
Додецилтриметиламмоний хлорид	$H_3C-CH_2-(CH_2)_9-CH_2-N^+(CH_3)_3 Cl^-$
Бенилдиметилгексадециламмоний хлорид	$H_3C-CH_2-(CH_2)_{13}-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-C_6H_5 Cl^-$
Бенилдиметилдодециламмоний хлорид	$H_3C-CH_2-(CH_2)_{15}-CH_2-N^+(CH_3)_2-CH_2-C_6H_5 Cl^-$

Исследования показали, что для эффективного набухания слоистого силиката требуются аммониевые соли, где длина углеводородного радикала составляет не менее 12 углеродных атомов (рис. 9).

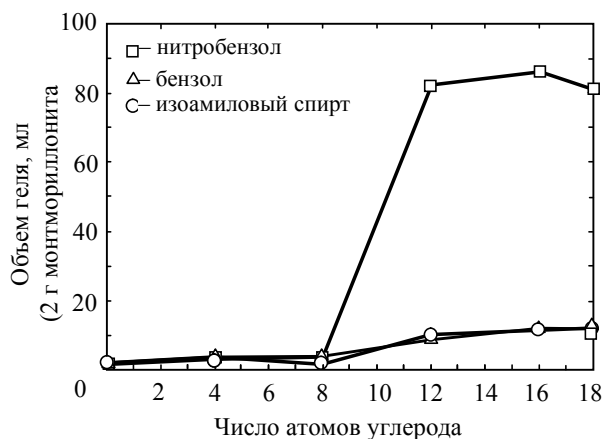


Рис. 9. Влияние длины алифатической цепи радикала аммониевого катиона на набухание органоимодифицированного монтмориллонита в органических жидкостях

При этом обнаружено, что межплоскостное расстояние ступенчато увеличивается с увеличением длины углеводородной цепи алифатического радикала модификатора (рис. 10). Оптимальные результаты были получены на додециловом комплексе, который был выбран в качестве основного модификатора.

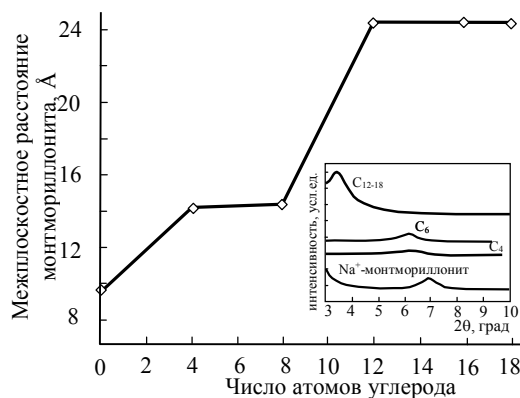


Рис. 10. Влияние длины цепи алифатического радикала аммониевого катиона на межплоскостное расстояние монтмориллонита

Исследование динамики изменения межплоскостного расстояния позволило определить оптимальное время модификации слоистого силиката (рис. 11).

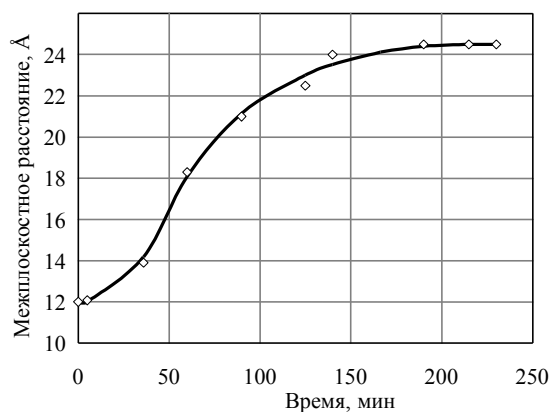


Рис. 11. Изменение межплоскостного расстояния нальчикита от времени модификации додецилтриметиламмоний хлоридом

Из рисунка видно, что оптимальным временем модификации слоистого силиката является 200 мин и выше.

Полибутилентерефталат-слоистосиликатные нанокомпозиты

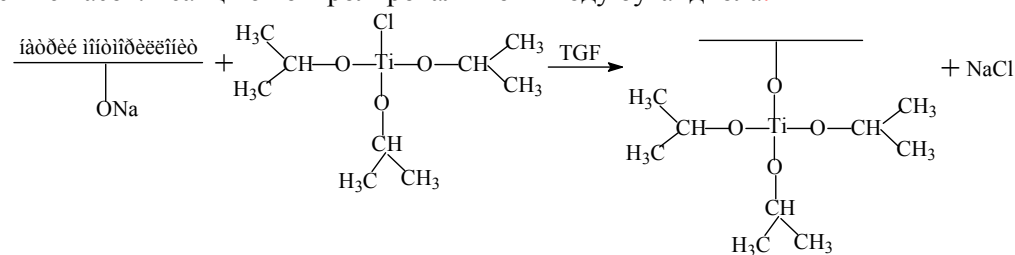
Полимерные нанокомпозиты получают, как правило, тремя методами: из раствора полимера, в процессе совместного экструдирования полимера с наполнителями и в процессе синтеза полимера. Сравнение данных методов приводит к тому, что наиболее используемыми являются последние два, которые обеспечивают наиболее однородную структуру композита, а также имеют коммерческие преимущества.

Синтез ПБТ-слоистосиликатных нанокомпозитов на основе органоимодифицированного монтмориллонита, выполняющего роль нанонаполнителя и катализатора процесса поликонденсации

Для совмещения функций нанонаполнителя и катализатора поликонденсации нами предварительно осуществлен синтез органоимодифицированного монтмориллонита, у которого органоимодификатор, химически связанный с поверхностью пластины монтмориллонита, является катализатором процесса поликонденсации при синтезе ПБТ.

На первой стадии нанонаполнитель-катализатор вводят в реакционную массу (мономеры + комплексный катализатор) при перемешивании и температуре 60 °С в течение 30 мин. При этом нанонаполнитель-катализатор распределен в виде отдельных пластинок в объеме мономеров. Процесс переэтерификации проводили при температуре 140–210 °С в токе аргона и контролировали по выделению метанола.

Вторая стадия – поликонденсация, также протекает при 210–250 °С в вакууме (<0,5 мм рт.ст.) в течение 4–6 часов. Реакцию контролировали по выходу бутандиола.



Нами исследованы закономерности синтеза полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокомпозитов, где использовались два вида органоимодифицированных слоистых силикатов: 1 – синтезированный органоимодифицированный монтмориллонит; 2 – промышленный органоимодифицированный Na⁺-монтмориллонит (бентонит-42). В табл. 9 представлены некоторые свойства органоимодифицированных слоистых силикатов.

Синтез нанокомпозитов на основе ПБТ и органоимодифицированного слоистого силиката проводили в присутствии оптимальной стабилизирующей системы. В состав стабилизирующей системы входят Ирганокс-1010, Иргарфос и гипофосфит натрия, которые были взяты в определенных соотношениях.

Таблица 9

Наноразмерные органоимодифицированные слоистые силикаты

Название	Свойства		
	Органический модификатор	Катионообменная емкость	Потеря массы при 600 °С, %
нальчикит-М		95 мг-экв/100 г глины	24
бентонит-42		92 мг-экв/100 г глины	32

Количество введенного органоимодифицированного слоистого силиката и вязкостные характеристики синтезированных нанокомпозитов представлены в табл. 10.

Таблица 10

Вязкость наноккомпозитов на основе ПБТ и модифицированных слоистых силикатов

Полимерная матрица	Нанонаполнитель	Количество вводимых ОМС, масс. %	$[\eta]$, дл/г
ПБТ	отсутствует	0	0,82
ПБТ	нальчикит-М	1	0,91
		3	0,85
		5	0,82
		7	0,78
ПБТ	бентонит-42	1	0,88
		3	0,83
		5	0,86
		7	0,81

Из табл. 10 можно заметить, что характеристические вязкости ПБТ, синтезированные в присутствии «нальчикита-М», мало зависят от количества нанонаполнителя (в пределах 1–7 %). По-видимому, это свидетельствует об отсутствии побочных реакций с участием модифицированного слоистого силиката. Такое же явление отмечается и в случае проведения синтеза в присутствии «бентонита-42».

Получение наноккомпозитов в расплаве

Наноккомпозиты на основе ПБТ и органоимодифицированного слоистого силиката получали методом смешения в расплаве при температуре 240 °С в течение 15 мин. Смешение проводили с добавлением в расплав полимера стабилизирующей системы на основе Ирганокса-1010, Иргатофа и гиппофосфита натрия. Количество и соотношение стабилизаторов взяты исходя из результатов предварительных исследований. В табл. 11 приведены наноккомпозиты, полученные на основе ПБТ и органоимодифицированного слоистого силиката.

Таблица 11

Наноккомпозиты на основе ПБТ и модифицированных слоистых силикатов, полученных смешением в расплаве

Полимерная Матрица	Нанонаполнитель	Содержание нанонаполнителя, масс. %
ПБТ	нальчикит-М	1
		3
		5
		7
ПБТ	бентонит-42	1
		3
		5
		7

Содержание нанонаполнителя в композитах варьировалось от 1 до 7 масс. %. Выбор такого количества нанонаполнителя обусловлен возможностью структуры и свойств наноккомпозитов, полученных различными способами.

Исследование свойств наноккомпозитов на основе полибутилентерефталата и органоимодифицированных слоистых силикатов

Свойства наноккомпозитных полимерных материалов зависят от характера распределения наполнителя в матрице.

Для изучения степени распределения органоимодифицированного слоистого силиката в полимерной матрице – ПБТ применяли метод рентгенолучевой дифракции. На рис. 12 представлены данные исследований для наноккомпозитов с различным содержанием слоистого силиката – «нальчикита-М».

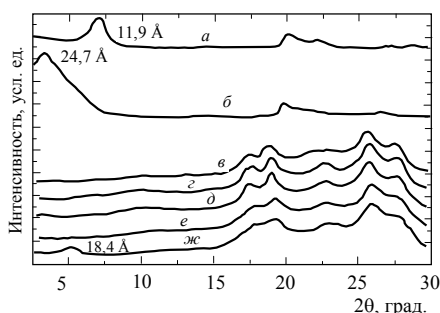


Рис. 12. Данные рентгенолучевой дифракции:
а – нальчикит; б – нальчикит-М;
полибутилентерефталаты, полученные
в процессе синтеза с определенным
массовым содержанием нальчикита-М;
в – 0 %; г – 1 %; д – 3 %; е – 5 %; ж – 7 %

Из приведенного рисунка следует, что для нальчикита-М имеет место характерный пик в области $2\theta = 3,5^\circ$ ($d = 2,47$ нм). Дифрактограммы ПБТ, синтезированных в присутствии нальчикита-М вплоть до 5 % масс., показывают отсутствие этого характерного пика, что свидетельствует о трансформировании первичной структуры слоистого силиката в иную структуру. Вероятно, имеет место разделение пластин алюмосиликата на отдельные слои, что способствует полной эксфолиации глины в полимерной матрице.

Увеличение содержания нанонаполнителя негативно сказывается на распределении его в композите, и имеет место частичное агрегирование с выделением в отдельную фазу ($2\theta = 5,2^\circ$). Аналогичные результаты были получены и в случае применения в качестве наноразмерного слоистого силиката «бентонита-42».

Исследование характера распределения органоимодицированной глины в нанокompозитах, полученных смешением компонентов в расплаве, выявило те же закономерности, что и в случае получения нанокompозита в процессе синтеза, за исключением того обстоятельства, что микрофазовое разделение имеет место уже при 5 масс. % нанонаполнителя.

Микроструктурные исследования с привлечением трансмиссионной электронной микроскопии позволили выявить особенности структурообразования, имеющие место в нанокompозитах на основе ПБТ и органоимодицированных слоистых силикатов. В том случае, когда содержание нанонаполнителя в композите не превысило 5 масс. %, имеет место образование однородной структуры (отсутствует фазовое разделение «матрица – наполнитель»). При повышении этого значения имеет место появление в композите упорядоченной структуры самого слоистого силиката в виде четкой фазы, которая проявляется в виде контрастных полос на фоне остальной микроструктуры (рис. 13).

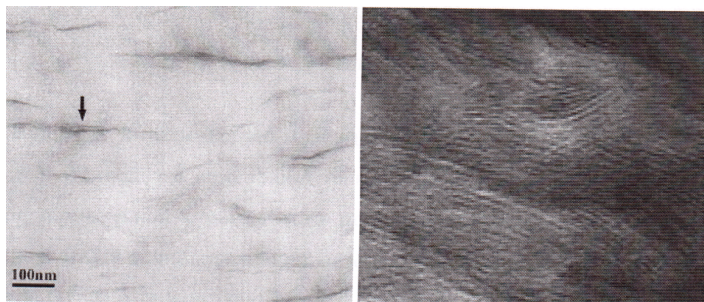


Рис. 13. Микрофотографии трансмиссионной электронной микроскопии поверхности нанокompозита ПБТ + 7% «нальчикита-М»

Выполненные исследования позволяют определиться в оптимальном составе нанокompозита на основе ПБТ и органоимодицированного слоистого силиката «нальчикита-М».

Свойства полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокompозитов

Физико-механические свойства. Изучены некоторые физико-механические свойства нанокompозитов, полученных в процессе синтеза ПБТ в расплаве. В табл. 12 приведены результаты измерений.

Таблица 12

Некоторые свойства ПБТ и нанокompозитов, полученных в процессе синтеза в расплаве

Состав композита		Свойства	
		Предельная прочность, МПа	Модуль упругости, ГПа
ПБТ + нальчикит-М	0	52	1,90
	1	62	2,24
	3	74	2,45
	5	81	2,50
	7	75	2,58
ПБТ + бентонит-42	1	60	2,20
	3	75	2,44
	5	79	2,50
	7	74	2,55

Из приведенных данных следует, что прочностные свойства нанокompозитов на основе ПБТ заметно выше аналогичных свойств ПБТ. Рост прочностных свойств отмечается в том случае, если про-

цент введения слоистого силиката не превышает 5 % масс. Выше этого значения имеет место тенденция к снижению механических свойств нанокomпозитов.

Таким образом, имеет место корреляция «структура – свойства» нанокomпозитов. Оптимальной структуре отвечают высокие механические свойства.

Причина этого явления вызвана взаимодействием полимерной матрицы и поверхности частиц алюмосиликатного наполнителя, благодаря чему формируется новая структура матрицы, отличная от той, где отсутствует наноразмерный наполнитель. Рост прочностных свойств нанокomпозитов наблюдается до достижения 5 % содержания наноразмерного наполнителя. Выше этого процента заметный рост механических свойств композитов не наблюдается.

Термостойкость полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокomпозитов

Введение органодефицированного слоистого силиката в ПБТ не может не сказаться и на других его свойствах (в случае его оптимального распределения в матрице).

Ранее было установлено, что благодаря дефициации глины органическими дефициаторами достигается его хорошее совмещение с полимерной матрицей – ПБТ. Слоистый алюмосиликат распределен таким образом, что отдельные его пластины разведены полимерными слоями. Конечный материал представляет собой хорошо распределенные в полимерной матрице пластины органодефицированных алюмосиликатов.

Оценку термостойкости нанокomпозитов проводили с помощью метода динамического термогравиметрического анализа (ТГА) и определением коэффициента показателя текучести расплава (ПТР). Первый метод позволяет судить о поведении композита в широком диапазоне температур нагрева, второй – о поведении расплава композита после нагрева в закрытом пространстве (приборе) на воздухе при повышенной температуре и определенном времени экспозиции образца. Это важный технологический показатель, позволяющий судить о деструктивных процессах в композите в реальных условиях его переработки методами литья под давлением и экструзии.

На рис. 14 приведены кривые ТГА нанокomпозитов на основе ПБТ и органодефицированного слоистосиликатного наполнителя – нальчикита-М и исходного органодефицированного нальчикита-М.

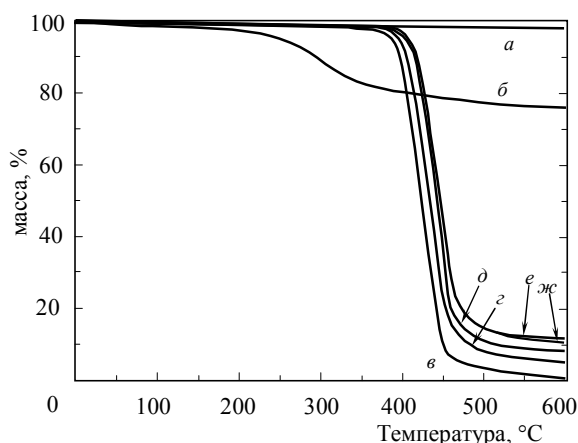


Рис. 14. Кривые ТГА: а – нальчикит; б – нальчикит-М; в – полибутилентерефталат; г, д, е, ж – нанокomпозиты с х масс. % содержанием нальчикита-М, полученные в процессе синтеза: г – 1 %; д – 3 %; е – 5 %; ж – 7 %

Анализ термогравиметрических кривых (рис. 14) показывает, что все композиты устойчивы до 400 °С, исходный ПБТ начинает заметно деструктировать при температуре выше 370 °С. Органодефицированный монтмориллонит деструктирует при температурах выше 200 °С (кривая 1), что указывает на его прочную химическую связь с неорганической составляющей. Практически в реальных режимах переработки нанокomпозитов сохраняется устойчивость связи «органомодефициатор – пластина алюмосиликата», что обеспечивает сохранение надмолекулярной структуры «матрица – наполнитель». В табл. 13 приведены эмпирические константы, рассчитанные из кривых ТГА. Анализ образцов выполнялся на воздухе (скорость нагрева 5 °/мин).

Из данных таблицы следует, что наноразмерный слоистый силикат способствует формированию коксового остатка. Возрастание коксового остатка происходит по мере увеличения содержания нанонаполнителя вплоть до 5 % масс. Выше 5 % имеет место тенденция к уменьшению термостойкости композитов.

Таблица 13

Данные термогравиметрического анализа ПБТ и нанокомпозитов на его основе, полученных в процессе синтеза

Нальчикит-М, масс. %	Температура 5 % потери массы, °С	Величина коксового остатка, %
0	385	0
1	405	5
3	415	8
5	418	11
7	405	12

Как и в случае прочностных свойств, где их максимум наблюдается при 5 % нанонаполнителя, имеет место та же тенденция и в случае термогравиметрического анализа. Температура 5 % потери массы достигает своего максимума при содержании органомодифицированного слоистого силиката в нанокомпозите.

В табл. 14 приведены результаты исследований термоокислительной стабильности расплавов полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокомпозитов.

Таблица 14

Термоокислительная стабильность расплавов полибутилентерефталат-слоистосиликатных нанокомпозитов

Состав композита	ПТР ₅ *, г/10мин	ПТР ₁₅ **, г/10мин	ПТР ₃₀ ***, г/10мин	K _{15/5} ****)	K _{30/5} *****)
ПБТ	72	88	128	1,21	1,77
ПБТ + 1% нальчикит-М	80	79	76	0,99	0,95
ПБТ + 3% нальчикит-М	75	54	89	0,71	1,19
ПБТ + 5% нальчикит-М	82	91	76	1,11	0,93
ПБТ + 7% нальчикит-М	78	82	92	1,05	1,18

*) – значение ПТР после 5-минутной экспозиции в камере прибора; **) – значение ПТР после 15-минутной экспозиции в камере прибора; ***) – значение ПТР после 30-минутной экспозиции в камере прибора; *****) – K_{15/5}-отношение ПТР₁₅ к ПТР₅; *****) – K_{30/5}-отношение ПТР₃₀ к ПТР₅

Из табл. 14 видно, что имеет место та же тенденция, что и в случае термостабильности, оцененной методом ТГА. Самая высокая термостабильность расплава наблюдается у композита с содержанием 5 % масс. нальчикита-М.

Учитывая, что преобладающим процессом при ТГА и выдержке полимера в состоянии расплава в канале прибора (при определении ПТР) является термоокислительная деструкция нанокомпозита, снижение скорости этого процесса связано со структурными факторами, вызванными присутствием наноразмерных алюмосиликатов. В присутствии пластин алюмосиликатов, вероятно, значительно уменьшается скорость диффузии кислорода в объеме композита, что связано с изменением структуры полимера, вызванным появлением в композите межфазного слоя на границе «полимер – наполнитель», который выполняет роль барьера. Межфазный слой является более плотной упаковкой макромолекул, чем в самой матрице.

Следовательно, введение небольших количеств органомодифицированного слоистосиликатного нанонаполнителя, до 5 % масс. в ПБТ оказывает не только модифицирующее влияние на его основные физико-механические свойства, но и стабилизирующее действие.

Библиография

1. Микитаев М.А., Алакаева З.Т., Карданов А.А., Хараев А.М., Сторожук И.П. Полибутилентерефталат с повышенной термостабильностью для создания композиционных материалов // Новые полимерные композиционные материалы: тезисы докладов Всероссийской научно-технической конференции. М., 2000. С. 117.
2. Микитаев М.А., Аларханова З.З., Шаов А.Х., Аид Алаа Ибрахим Ахмад, Леднев О.Б. Твердофазная поликонденсация полиэфиров // Электронный журнал «Исследовано в России». 2004. № 29. С. 320–333 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru>.
3. Микитаев М.А., Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б. Нанокомпозитные полимерные материалы на основе органоглин // Электронный журнал «Исследовано в России». 2004. № 83. С. 912–922 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru>.

4. Микитаев М.А., Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Давыдов Э.М. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органогилин с повышенной огнестойкостью // Электронный журнал «Исследовано в России». 2004. № 129. С. 1365–1370 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://zhurnal.ape.relarn.ru>.
5. Mikitaev M.A., Kaladzhyan A.A., Lednev O.B. Nanocomposite polymer materials based on organoclay // International conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) Russian Academy of Sciences. M., 2004. P. 31.
6. Mikitaev M.A., Novikova M.A., Beyder E.Ya., Petrova G.N., Uvarov B.A., Vinogradova S.V., Vasnev V.A. Poly (butylenesterephthalates) with elevated flameproofness // International conference Dedicated to 50th Anniversary of A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds (INEOS) Russian Academy of Sciences. M., 2004. P. 64.
7. Микитаев М.А., Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органогилин // Пластические массы. 2004. № 12. С. 45–50.
8. Микитаев М.А., Микитаев А.К., Каладжян А.А., Леднев О.Б., Давыдов Э.М. Нанокompозитные полимерные материалы на основе органогилин с повышенной огнестойкостью // Пластические массы. 2005. № 4. С. 26–31.
9. Mikitaev M.A., Lednev O.B., Kaladzhyan A.A., Tlenkopatchev M.A. New Polybutylenesterephthalate and organoclay nanocomposite materials // Тез. докл. International conference Polymer materials. Mexico: 2005. P. 212.
10. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Бештоев Б.З. Нанокompозитные материалы на основе органо-модифицированных глин, полученные в процессе синтеза полибутилентерефталата // Тезисы докладов IV Международной конференции молодых ученых по органической химии. СПб., 2005. С. 156.
11. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Бештоев Б.З., Беданок А.Ю., Микитаев А.К. Огнестойкие композиционные материалы на основе полибутилентерефталата // Полимерные композиционные материалы и покрытия: тезисы докладов II Международной научно-технической конференции. Ярославль, 2005. С. 160.
12. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Каладжян А.А. Синтез и свойства полибутилентерефталатных нанокompозитов на основе органо-модифицированного монтмориллонита // Новые полимерные материалы: тезисы докладов II Международной научной конференции. Нальчик. 2005. С. 36.
13. Микитаев М.А., Алакаева З.Т., Борукаев Т.А., Машуков Н.И., Микитаев А.К. Исследование физико-механических свойств сополиэфиров на основе полибутилентерефталата // Новые полимерные композиционные материалы: материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2005. С. 65–68.
14. Микитаев М.А., Микитаев А.К., Беданок А.Ю., Леднев О.Б., Бештоев Б.З., Мирзоев Р.С., Каладжян А.А. Полимерные нанокompозиты на основе органо-модифицированных слоистых силикатов – новый тип конструкционных материалов // Новые полимерные композиционные материалы: материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2005. С. 3–7.
15. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Каладжян А.А. Синтез и свойства полибутилентерефталатных нанокompозитов на основе органо-модифицированного монтмориллонита // Новые полимерные композиционные материалы: материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2005. С. 187–192.
16. Микитаев М.А., Леднев О.Б., Бештоев Б.З., Аларханова З.З. Композиционные материалы на основе полибутилентерефталата с повышенной огнестойкостью // Новые полимерные композиционные материалы: материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2005. С. 209–213.
17. Микитаев М.А., Борукаев Т.А., Саблирова Ю.М., Малкандуев Ю.А. Борсодержащие соединения как замедлители горения полимерных материалов // Новые полимерные композиционные материалы: материалы II Всероссийской научно-практической конференции. Нальчик, 2005. С. 253–256.
18. Микитаев М.А., Маламатов А.Х., Козлов Г.В. Механизмы упрочнения полимерных материалов. М.: РХТУ, 2006. 240 с.
19. Mikitaev M.A., Borukaev T.A. Polybutylene Terephthalate (PBT) Synthesis and Properties // Copyright 2006 by Koninklijke Brill, Leiden, The Netherlands. 2008. 180 p.
20. Mikitaev M.A., Mikitaev A.K., Lednev O.B., Bedanokov A.Yu. Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays // Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. New York, Nova Science Publishers. 2006. P. 1–17.
21. Микитаев М.А., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Беданок А.Ю. Полибутилентерефталат, модифицированный полиформальоксиматом // Материаловедение. 2006. № 7. С. 21–24.

22. Mikitaev M.A., Mikitaev A.K., Lednev O.B., Bedanokov A.Yu., Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays // Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. New-York: Nova Science Publishers, 2006. P. 11.
23. Mikitaev M.A., Bedanokov A.Yu., Mikitaev A.K., Borisov V.A. Properties of polymer nanocomposites based on organomodified Na⁺-montmorillonite // Journal of the Balkan Tribological association. 2007. V. 13. № 3. P. 360–366.
24. Mikitaev M.A., Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. Properties of brittle poly(butylenes terephthalate) filled by short glassy fibres // J. Balkan Tribologic. Assoc. 2007. V. 13, № 3. P. 345–351.
25. Mikitaev M.A., Mikitaev A.K., Lednev O.B., Bedanokov A.Yu. Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays // New York, Nova Science Publishers, Inc., Volume 1. Issue 1/2. Polymers Research Journal. 2007. P. 95–110.
26. Микитаев М.А., Беданокров А.Ю., Микитаев А.К. Полимерные наноккомпозиты: особенности структуры, получение и свойства // Наноструктуры в полимерах и полимерные наноккомпозиты: материалы 1-й Всероссийской научно-технической конференции. Нальчик, 2007. С. 35–37.
27. Микитаев М.А., Микитаев А.К., Беданокров А.Ю. Некоторые новые подходы к синтезу ароматических полиэфиров // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII, № 5. С. 58–63.
28. Mikitaev M.A., Kozlov G.V., Zaikov G.E., Mikitaev A.K. The properties of brittle poly(butylenes terephthalate) filled by short glassy fibers // Progress in Chemical and Biochemical Physics, Kinetics and Thermodynamics. Ed. Zaikov G. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008. P. 195–202.
29. Mikitaev M.A., Mikitaev A.K., Bedanokov A.Yu. Polymeric nanokomposites based on the organomodified layered silicates: structure, manufacture and properties // Progress in Chemistry and Biochemistry: Kinetics, Thermodynamics, Synthesis, Properties and Applications. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2009. V. 1. P. 279–305.
30. Mikitaev M.A., Bedanokov A.Yu., Mikitaev A.K., Malkanduev Yu.A., Zaikov G.E., Kaladzhyan A.A., Lednev O.B. Polymer/silicate nanocomposites based on organomodified clays // Molecular and high molecular chemistry. New York, 2009. Chapter 16. P. 155–168.
31. Микитаев М.А., Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Лигидов М.Х. Способ получения полимерных наномодифицированных глин, используемых в качестве матрицы или наполнителя в наноккомпозитах // Заявка №2009121019, приоритет от 02.06.2009.
32. Микитаев А.К., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А., Малкандуев Ю.А. Способ получения органоглины // Патент на изобретение №2008140282/15. Описание изобретения к патенту от 13.10.2008. Опубликовано 27.01.2010.
33. Микитаев М.А. Полибутилентерефталат. Новое в технологии синтеза. Композитные и наноккомпозитные материалы // Новые полимерные композиционные материалы: мат. VI Всеросс. научн.-практ. конф. Нальчик, 2010. С. 476–478.
34. Mikitaev A.K., Lednev O.B., Bedanokov A.Yu., Mikitaev M.A. Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays.//Polymers as Natural Nanocomposites, Seies: Nanotechnology Science and Technology Polymer Science and Technology, New-York: Nova Science Publishers, 2011. P. 81–98.
35. Микитаев М.А., Алакаева З.Т., Леднев О.Б. Термические свойства наноккомпозитных блоксополимеров на основе ПБТ и политетраметиленоксида // Современные наукоемкие технологии. 2012. № 10. С. 12–15.
36. Микитаев М.А., Микитаев А.К. Инновационные направления в синтезе и применении полибутилентерефталата // Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. № 1. С. 5–10.
37. Сазонов В.В., Терешенков А.В., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А. Синтез наноккомпозитов на основе полиэфиров с использованием катализатора, иммобилизованного на слоистый силикат // Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. № 1. С. 116–123.
38. Абазова О.А., Мусов И.В., Хаширова С.Ю., Микитаев М.А. Влияние наноразмерного карбоната кальция на физико-механические свойства композитов на основе полипропилена // Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. № 3. С. 33–36.
39. Микитаев М.А., Козлов Г.В., Джангуразов Б.Ж., Дибирова К.С. Механизм усиления наноккомпозитов с аморфно-кристаллической матрицей на надсегментальном уровне // Новое в полимерах и полимерных композитах. 2012. № 3. С. 67–71.
40. Слонов А.Л., Козлов Г.В., Микитаев М.А. Наноповедение расплава композитов полипропилен/талък // Нанотехнологии: наука и производство. 2013. № 4 (25). С. 58–62.

ОГНЕСТОЙКОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ОРГАНОГЛИНА: ФРАКТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Долбин И.В.

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

i_dolbin@mail.ru

В рамках концепции странной (аномальной) диффузии показано, что мгновенные скачки («полеты Леви») фронта горения из одной области полимерного материала в другую резко повышают горючесть этого материала. Уменьшение расстояния между частицами нанонаполнителя снижает интенсивность таких скачков, повышая тем самым огнестойкость материала. Увеличение фрактального времени горения приводит к интенсификации «полетов Леви» и наоборот. Показано, что стойкость к горению (время затухания) контролируется диффузионными процессами оксиданта (кислорода) в полимерных материалах. Предложенная количественная структурная модель, учитывающая роль межфазных явлений, позволяет дать достаточно точное описание как времени затухания, так и времени горения для нанокмпозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина. Структурный анализ огнестойкости нанокмпозитов полимер/органоглина выполнен в рамках перколяционной и мультифрактальной моделей. Показана возможность прогнозирования характеристик огнестойкости на основе указанного подхода.

Ключевые слова: нанокмпозит, органоглина, огнестойкость, странная диффузия, горение, межфазные явления, структура.

FIRE RESISTANCE OF NANOCOMPOSITES POLYMER/ORGANOCLAY: FRACTAL ANALYSIS

Dolbin I.V.

Kabardino-Balkarian State University

It has been shown within the framework of strange (anomalous) diffusion conception that instantaneous jumps («Levy's flights») of combustion front from one region of polymeric material into other one are increased sharply this material flammability. A distance between nanofiller particles decreasing reduces such jumps intensity, increasing thereby material fire-resistence. The fractal time of combustion enhancement results in «Levy's flights» intensification and visa versa. It has been shown that the flame resistance (going-out time) is controlled by oxidizer (oxygen) diffusive processes in polymeric materials. The proposed quantitative structural model, taking into account interfacial phenomena role, allows precise enough description of both going-out time and combustion time for nanocomposites polyvinylchloride plasticate/organoclay.

Key words: nanocomposite, organoclay, fire-resistance, strange diffusion, combustion, interfacial phenomena, structure.

Введение

Как известно [1, 2], введение органоглины в полимер существенно повышает его огнестойкость. Обычно этот эффект объясняется появлением «барьерного эффекта», т.е. наночастицы органоглины формируют своего рода барьеры, препятствующие распространению фронта горения. При этом структурные особенности органоглины существенно влияют на огнестойкость наполненных ею нанокмпозитов. Например, увеличение содержания органоглины приводит к повышению огнестойкости, а эсфолированная органоглина более эффективно подавляет способность к горению, чем интеркалированная [1, 2]. Целью настоящей работы является структурный анализ повышения огнестойкости нанокмпозитов полимер/органоглина в рамках фрактального анализа.

Экспериментальная часть

В качестве матричного полимера использован поливинилхлоридный пластикат (ПВХ) марки У40-13А стандартной рецептуры 8/2, изготовленный согласно ГОСТ 5962-72. В качестве нанонаполнителя использован монтмориллонит (ММТ), полученный из природной глины согласно методике [3] с катионно-обменной емкостью 95 мг-экв/100 г глины [4].

Наноккомпозиты ПВХ/ММТ с содержанием органоглины 1–7 масс. % получены смешиванием в двухскоростном смесителе R600/НС 2500 производства фирмы «Diosna», конструкция которого обеспечивает турбулентное смешение с высокой степенью гомогенизации наноккомпозиции и продувку горячим воздухом. После интенсивного перемешивания пластика ПВХ с органоглиной в смесителе при температуре 383–393 К до получения сыпучей высокоомогенной смеси композицию охлаждали до температуры 313 К и затем перерабатывали в двухшнековом экструдере Thermo Haake, модель Reomex RTW 25/42, производство ФРГ, при температуре 398–423 К и скорости вращения шнека 48 об./мин. Образцы для испытаний получены методом литья под давлением гранулята наноккомпозитов на литьевой машине Test Sample Molding Apparate RR/TS MP фирмы Ray-Ran (Тайвань) при температуре 443 К и давлении 12 МПа в течение 3 мин [4].

Стойкость к горению (время затухания) измерена на приборе UL-94 фирмы Noselab (Италия) согласно ГОСТ 28 157-80 [4].

Механические испытания на одноосное растяжение выполнены на образцах в форме двухсторонней лопатки с размерами согласно ГОСТ 112 62-80. Испытания проводились на универсальной испытательной машине Gotech Testing Machine CT-TCS 2000, производства ФРГ, при температуре 293 К и скорости деформации $2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ [4].

Для получения соотношений «структура – характеристики огнестойкости» использованы данные для наноккомпозитов полимер/органоглина на основе полиамида-6 (ПА-6), полиамида-12 (ПА-12), полистирола (ПС) и полипропилена (ПП), которые приведены в табл. 1. В качестве характеристики огнестойкости указанных наноматериалов использована максимальная скорость тепловыделения $\dot{Q}_{\text{max}}$, измеренная на кон-калориметре согласно стандартам ASTM 1354-92 и ISO/DIS 13927 [2], значения которой также приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики наноккомпозитов полимер/органоглина

Матричный полимер	W_n , масс. %	Тип органоглины	$\dot{Q}_{\text{max}}$, кВт/м ²	φ_n	$\varphi_n + \varphi_{\text{мф}}$
ПА-6	2	эсфолированная	686	0,030	0,087
	5	эсфолированная	378	0,075	0,218
ПА-12	2	эсфолированная	1060	0,030	0,087
ПС	3	интеркалированная	1186	0,045	0,088
	3	эсфолированная	567	0,045	0,131
ПП	2	интеркалированная	450	0,030	0,176

Результаты и обсуждение

Авторы [5] сформировали дробное уравнение процессов переноса, имеющее следующий вид:

$$\frac{\partial^\alpha \psi}{\partial t^\alpha} = \frac{\partial^{2\beta}}{\partial r^{2\beta}} (B\psi), \quad (1)$$

где $\psi = \psi(t, r)$ – функция распределения частиц, $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$ – оператор Лапласа в d -мерном евклидовом пространстве, представляющий собой отношение обобщенного коэффициента переноса и d . Введение дробных производных $\partial^{2\beta}/\partial t^{2\beta}$ и $\partial^{2\beta}/\partial r^{2\beta}$ позволяет учесть эффекты памяти (α) и нелокальности (β) в контексте единого математического формализма [5].

Введение дробной производной $\partial^\alpha/\partial t^\alpha$ в кинетическое уравнение (1) позволяет также учесть случайные блуждания во фрактальном времени (СБФВ) – «временную составляющую» странных динамических процессов в турбулентных средах [5]. Отличительной особенностью СБФВ служит отсутствие каких-либо заметных скачков в поведении частиц, при этом среднеквадратичное смещение $\langle r(t) \rangle$ растет с t как t^α . Параметр α имеет смысл фрактальной размерности «активного» времени, в котором реальные блуждания частиц выглядят как случайный процесс: интервал активного времени пропорционален t^α [5].

В свою очередь, показатель 2β в уравнении (1) учитывает мгновенные скачки частиц («полеты Леви») из одной области в другую. Таким образом, отношение показателей α/β дает отношение частот контактов СБФВ и «полетов Леви». Величина α/β равна [5]:

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{d_s}{d}, \quad (2)$$

где d_s – спектральная размерность структуры полимерного материала, d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$).

Определить фрактальную (хаусдорфову) размерность структуры d_f можно следующим образом [6]:

$$d_f = (d - 1)(1 + \nu), \quad (3)$$

где ν – коэффициент Пуассона, оцениваемый по результатам механических испытаний с помощью уравнения [6]:

$$\frac{\sigma_T}{E} = \frac{1 - 2\nu}{6(1 + \nu)}, \quad (4)$$

где σ_T – предел текучести, E – модуль упругости.

Для линейных полимеров фрактальная размерность макромолекулярного клубка D_f рассчитывается согласно уравнению [6]:

$$D_f = \frac{2d_f}{3}. \quad (5)$$

Далее можно определить величину d_s с помощью соотношения [6]:

$$D_f = \frac{d_s(d + 2)}{2}. \quad (6)$$

Величина параметра α рассчитывается следующим образом [7]:

$$\alpha = 0,5(2 - D_f). \quad (7)$$

В случае горения образца полимерного материала степень завершенности Q этой реакции можно определить следующим образом. Как известно [7], продолжительность процесса диффузии τ рассчитывается из уравнения:

$$\tau = \frac{l_{\text{гор}}^2}{6D}, \quad (8)$$

где $l_{\text{гор}}$ – глубина выгорания полимерного материала, D – его коэффициент диффузии.

Затем величина Q определяется как отношение:

$$Q = \frac{2l_{\text{гор}}}{l}, \quad (9)$$

где l – исходная толщина полимерного образца, равная 4 мм в рассматриваемом случае.

Коэффициент диффузии D_m для матричного пластика ПВХ можно определить из уравнения (8) в предположении, что фронт горения доходит до середины образца ($l_{\text{гор}}=2$ мм) и время ее достижения τ равно экспериментальному значению времени затухания $\tau_{\text{зат}}=4,5$ с. Тогда $D_m=0,148 \times 10^{-7}$ см²/с, что согласуется с экспериментальными данными для ПВХ [7]. Расчет коэффициента диффузии D_n для нанокмпозитов можно выполнить в рамках мультифрактальной модели диффузии газов согласно уравнению [7]:

$$D_n = D_m \left(\frac{\alpha_{\text{дост}}^n}{\alpha_{\text{дост}}^m} \right)^{d_m}, \quad (10)$$

где $\alpha_{\text{дост}}^n$ и $\alpha_{\text{дост}}^m$ – доступные для диффузии газов доли нанокмпозита и матричного полимера соответственно, d_m – диаметр молекулы газа-диффузанта, равный 3,0 Å для O₂ [7].

Относительная доля доступного для диффузии полимерного материала $\alpha_{\text{дост}}$ определяется следующим образом [7]:

$$\alpha_{\text{дост}} = 1 - \varphi_{\text{кл}} - (\varphi_n + \varphi_{\text{мф}}), \quad (11)$$

где $\varphi_{\text{кл}}$, φ_n и $\varphi_{\text{мф}}$ – относительные доли областей локального порядка (нанокластеров), нанонаполнителя и межфазных областей соответственно, через которые диффузия газов не реализуется в силу их плотной упаковки [7].

Очевидно, для матричного пластика ПВХ ($\varphi_n + \varphi_{\text{мф}}$)=0. Для нанокмпозитов ПВХ/ММТ величина ($\varphi_n + \varphi_{\text{мф}}$) определяется с помощью следующего перколяционного соотношения [6]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{\text{мф}})^{1,7}, \quad (12)$$

где E_n и E_m – модуль упругости нанокмпозита и матричного полимера соответственно.

Величина $\varphi_{\text{кл}}$ оценивается следующим образом [8]:

$$\varphi_{\text{кл}} = 0,03(T_c - T)^{0,55}, \quad (13)$$

где T_c и T – температуры стеклования и испытаний соответственно. Для пластика ПВХ $T_c=348$ К [4], что дает величину $\varphi_{\text{кл}}=0,272$ для $T=293$ К.

Далее из уравнения (2) можно определить параметр β . На рис. 1 приведено соотношение $Q(\beta)^3$ (такая форма корреляции выбрана для ее линеаризации), которая показывает сильную зависимость горючести материала, выраженной показателем Q , от параметра β , характеризующего мгновенные скачки фронта горения («полеты Леви») из одной области образца в другую. Так, увеличение β в два раза приводит к пятикратному увеличению объема нанокompозита, подвергающегося горению. Соотношение $Q(\beta)$ аналитически описывается следующей эмпирической формулой:

$$Q = 1,26\beta^3. \quad (14)$$

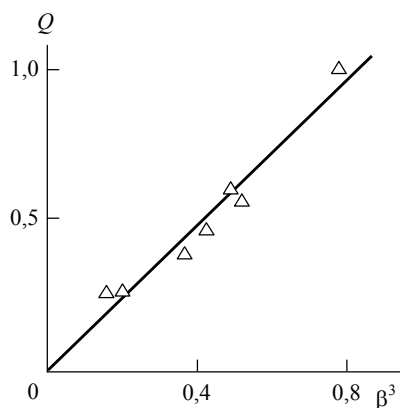


Рис. 1. Зависимость степени завершенности реакции горения Q от параметра β для нанокompозитов ПВХ/ММТ

Рассмотрим структурную основу изменения β по мере вариации содержания органоглины. Расстояние между частицами органоглины λ в первом приближении можно оценить из уравнения [6]:

$$\lambda = \left[\left(\frac{4\pi}{3\varphi_n} \right)^{1/3} - 2 \right] \left(\frac{D_q}{2} \right), \quad (15)$$

где φ_n – объемное содержание органоглины, D_q – размер частицы нанонаполнителя, который для пластины органоглины может быть оценен как пропорциональный корню кубическому из произведения трех ее основных размеров: длины, толщины и ширины, равных для эсфолированной органоглины 100, 1 и 35 нм соответственно [6].

Величину φ_n можно определить из хорошо известного уравнения [6]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (16)$$

где W_n – массовое содержание органоглины, ρ_n – ее плотность, оцениваемая следующим образом [6]:

$$\rho_n = 188(D_q)^{1/3}, \text{ кг/м}^3. \quad (17)$$

На рис. 2 приведена зависимость β от $\lambda^{1/2}$ (такая форма указанной корреляции вновь выбрана с целью ее линеаризации), которая демонстрирует увеличение β по мере повышения расстояния между частицами органоглины и аналитически описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\beta = 0,10\lambda^{1/2}, \quad (18)$$

где λ дается в нм.

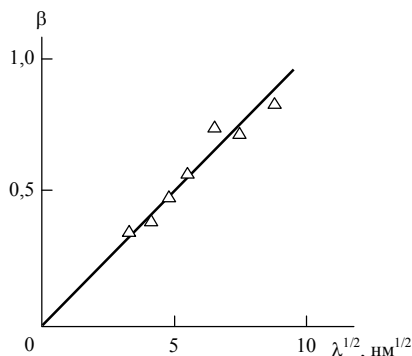


Рис. 2. Зависимость показателя β от расстояния между условными частицами нанонаполнителя λ для нанокompозитов ПВХ/ММТ

Уравнения (14) и (18) теоретически описывают экспериментальные зависимости горючести нанокмозитов полимер/органоглина от структуры нанонаполнителя. Так, увеличение содержания органоглина ϕ_n приводит к уменьшению λ и, соответственно, к снижению Q . Переход от эсфолиированной структуры органоглина к интеркалированной приводит к формированию пачки (тактоида) из N пластин органоглина, что увеличивает величину D_q и, следовательно, повышает Q . Оба указанных фактора влияют на величину β : уменьшение λ приводит к задержке скачка фронта горения («полета Леви») из одной области образца в другую, замедляя этим процесс горения.

Как отмечалось выше, интервал активного времени, т.е. времени горения материала, пропорционален t^α . Это означает, что степень завершенности реакции Q можно определить следующим образом [7]:

$$Q \sim t^\alpha. \quad (19)$$

На рис. 3 приведена зависимость степени завершенности реакции горения Q от ее фразтального времени $\tau_{\text{зам}}^\alpha$ для нанокмозитов ПВХ/ММТ. Как следует из графика этого рисунка, указанная зависимость достаточно хорошо аппроксимируется линейной корреляцией, т.е. соответствует соотношению (19), и описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$Q = 0,47\tau_{\text{зам}}^\alpha, \quad (20)$$

где $\tau_{\text{зам}}$ дается в с.

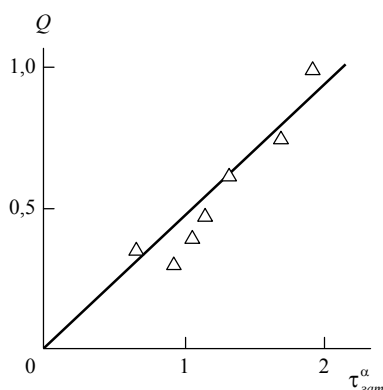
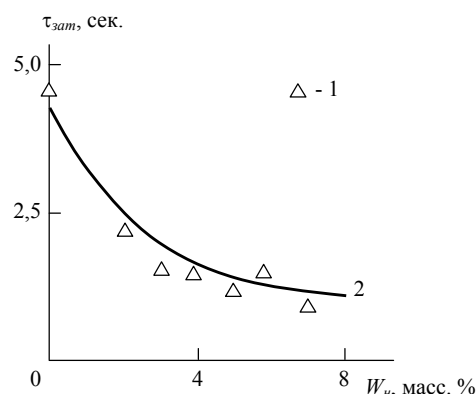


Рис. 3. Зависимость степени завершенности реакции горения Q от фразтального времени $\tau_{\text{зам}}^\alpha$ для нанокмозитов ПВХ/ММТ

Сравнение с аналогичной формулой для синтеза полимеров [7] показывает их принципиальное различие: более высокий (примерно в 4 раза) постоянный коэффициент в случае горения за счет повышения температуры процесса. Отметим, что показатели α и β взаимосвязаны согласно уравнению (2): усиление интенсивности скачков фронта горения («полетов Леви») приводит к росту α и, следовательно, повышению фразтального времени $\tau_{\text{зам}}^\alpha$ – и наоборот.

Сочетание уравнений (8) и (10) позволяет теоретически оценить время затухания $\tau_{\text{зам}}$. Сравнение теории и эксперимента в форме зависимости $\tau_{\text{зам}}$ от массового содержания органоглина W_n (рис. 4) показало их хорошее соответствие.

Рис. 4. Экспериментальная (1) и рассчитанная согласно уравнениям (8) и (10) (2) зависимости времени затухания $\tau_{\text{зам}}$ от массового содержания органоглина W_n для нанокмозитов ПВХ/ММТ



Далее рассмотрим взаимосвязь структуры нанокompозитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина и их огнестойкости, характеризуемой временем затухания, в рамках разработанных ранее моделей [6, 7].

По своей физической сущности процесс горения является аналогом термоокислительной деструкции, т.е., для его реализации необходим оксидант (в нашем случае – кислород) [1, 2, 9]. Затухание образца происходит в случае недостатка кислорода для его горения. В этом случае для оценки времени горения $\tau_{гор}$ можно использовать следующее общее уравнение [7]:

$$\tau_{гор} = \frac{l^2}{6D}, \quad (21)$$

где l – половина толщины образца (в нашем случае 2 мм [4]), D – коэффициент диффузии.

Коэффициент диффузии D_m для матричного ПВХ-пластиката можно определить с помощью уравнения (21) в предположении, что фронт горения достигает середины образца ($l=2$ мм) и время ее достижения равно экспериментальному значению времени затухания $\tau_{зат}=4,5$ с. Тогда $D_m=1,48 \times 10^{-7}$ см²/с, что согласуется с экспериментальными данными для ПВХ [7]. Расчет величины D (D_n) для нанокompозитов можно выполнить в рамках мультифрактальной модели процессов газопереноса согласно уравнению (10) [7].

Как известно [1, 2], пластины органоглины и формирующиеся на их поверхности межфазные слои образуют барьерный эффект, препятствующий горению нанокompозита. Величину $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ можно оценить с помощью перколяционного соотношения (12) [6].

Кроме того, барьерный эффект создают нанокластеры, которые, подобно межфазным областям, имеют плотноупакованную структуру [10]. Относительная доля нанокластеров $\varphi_{кл}$ может быть рассчитана согласно уравнению (13) [10].

На рис. 5 приведена зависимость разности $\Delta\tau=(\tau_{гор}-\tau_{зат})$ от величины $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ для исследуемых нанокompозитов, где значения $\tau_{гор}$ рассчитаны согласно уравнению (21), а в качестве $\tau_{зат}$ приняты экспериментальные значения этого параметра. Как можно видеть, эта зависимость линейна, проходит через начало координат и может быть описана аналитически следующим образом:

$$\Delta\tau = \tau_{гор} - \tau_{зат} = 54(\varphi_n + \varphi_{мф}), \text{ с} \quad (22)$$

или в более удобном для определения $\tau_{зат}$ виде:

$$\tau_{зат} = \tau_{гор} - 54(\varphi_n + \varphi_{мф}). \quad (23)$$

Из уравнения (23) непосредственно следует, что именно введение в ПВХ-пластикат органоглины и сопровождающее его формирование межфазных областей приводят к снижению времени затухания для нанокompозитов ПВХ/ММТ по сравнению с матричным ПВХ-пластикатом [11]. Отметим, что указанная зависимость является достаточно сложной, поскольку рост $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ одновременно приводит к увеличению $\tau_{гор}$, хотя и более медленному, что следует из снижения $\tau_{зат}$ по мере увеличения содержания органоглины [4]. Тем не менее уравнение (23) позволяет получить критерий реализации негорючего нанокompозита:

$$(\varphi_n + \varphi_{мф}) = \frac{\tau_{гор}}{54}. \quad (24)$$

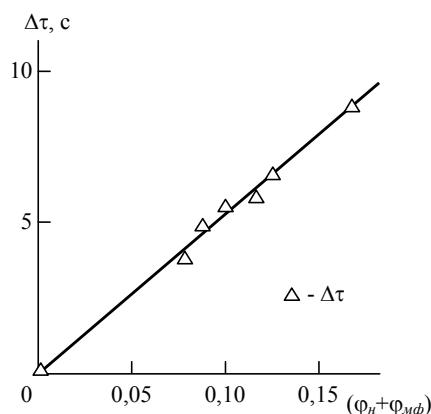


Рис. 5. Зависимость разности $\Delta\tau=(\tau_{гор}-\tau_{зат})$ от суммарной объемной доли нанонаполнителя и межфазных областей $(\varphi_n + \varphi_{мф})$ для нанокompозитов ПВХ/ММТ

Как показали оценки согласно критерию (24), указанное условие достигается при $(\varphi_n + \varphi_{mf}) \approx 0,23$. Уравнение (23) также позволяет расчет теоретических значений $\tau_{зам}$, сравнение которых с экспериментальными величинами $\tau_{зам}$ приведено на рис. 6.

Как можно видеть, предложенная модель дает хорошее соответствие теории и эксперимента.

И в заключение отметим влияние двух структурных факторов на параметры процесса горения исследуемых нанокмпозитов. Величина $(\varphi_n + \varphi_{mf})$ может быть выражена так [6]:

$$(\varphi_n + \varphi_{mf}) = c \varphi_n b_\alpha, \quad (25)$$

где c – коэффициент, равный 1,955 для интеркалированной органоглины и 2,910 – для эсфолиированной, b_α – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии.

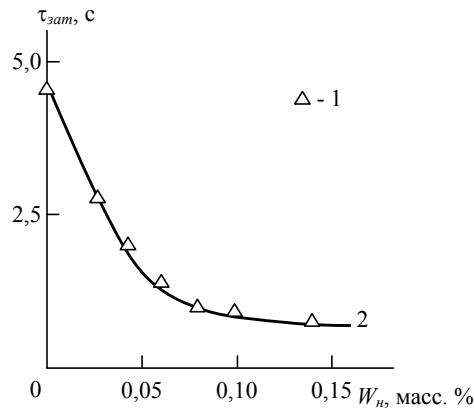


Рис. 6. Зависимости экспериментальных (1) и рассчитанных согласно уравнению (23) (2) значений времени затухания $\tau_{зам}$ от массового содержания органоглины W_n для нанокмпозитов ПВХ/ММТ

Следовательно, из сравнения уравнений (23) и (25) следует, что на процесс горения нанокмпозитов полимер/органоглина оказывают существенное влияние как структура нанонаполнителя, так и уровень межфазной адгезии.

И, наконец, для количественного описания исследуемых эффектов используем перколяционную и мультифрактальную модели, разработанные для описания структуры и процессов газопереноса нанокмпозитов полимер/органоглина.

Авторы [2] рассмотрели некоторые аспекты влияния структуры нанонаполнителя (органоглины) на огнестойкость нанокмпозитов. Во-первых, нанокмпозит с эсфолиированной органоглиной обладает более высокой огнестойкостью, чем с интеркалированной. Во-вторых, огнестойкость нанокмпозитов полимер/органоглина выше, чем соответствующих микрокмпозитов при одинаковых массовых содержаниях органоглины W_n . И, в-третьих, увеличение W_n приводит к повышению огнестойкости одного и того же нанокмпозита.

Эти качественные эффекты могут быть описаны количественно в рамках перколяционной модели усиления и процессов газопереноса для нанокмпозитов полимер/органоглина [6, 12]. Предполагается, что барьерный эффект распространению огня создают две структурные компоненты: собственно органоглина и плотноупакованные межфазные области на ее поверхности с относительными объемными долями φ_n и φ_{mf} соответственно. Иначе говоря, предполагается, что величина ϑ_{max} должна быть убывающей функцией суммы $(\varphi_n + \varphi_{mf})$. Для проверки этого предположения оценим значения φ_n и φ_{mf} . Величина φ_n определяется согласно уравнению (16) [13].

Далее можно рассчитать сумму $(\varphi_n + \varphi_{mf})$ согласно уравнениям [6]:

$$\varphi_n + \varphi_{mf} = 1,955 \varphi_n b_\alpha \quad (26)$$

для интеркалированной органоглины и

$$\varphi_n + \varphi_{mf} = 2,91 \varphi_n b_\alpha \quad (27)$$

для эсфолиированной, где b_α – параметр, характеризующий уровень межфазной адгезии «полимерная матрица – нанонаполнитель».

Для дальнейших расчетов в качестве первого приближения было принято $b_\alpha = 1$, что соответствует совершенной адгезии по Кернеру [6]. На рис. 7 приведена зависимость максимальной скорости тепловыделения ϑ_{max} от суммы относительного объемного содержания нанонаполнителя (органоглины) и межфазных областей $(\varphi_n + \varphi_{mf})$, рассчитанной согласно уравнениям (26) и (27) для интеркалированной и эсфолиированной органоглины соответственно. Как можно видеть, все данные ложатся на одну кривую,

которая экстраполируется к $\vartheta_{\max} \approx 1450$ кВт/м² при $(\varphi_n + \varphi_{mf}) = 0$, т.е. для ненаполненного полимера. Эта величина $\vartheta_{\max}$ соответствует среднему значению указанного параметра для четырех матричных полимеров, упомянутых выше. Единственным существенным отклонением от полученной кривой являются данные для нанокompозита на основе ПП. Это отклонение может быть обусловлено условием $b_\alpha = 1$ для всех рассмотренных нанокompозитов. Оценить величину b_α более точно можно с помощью перколяционного соотношения (12) [6].

Для расчета b_α согласно уравнению (12) использованы данные работы [14] для четырех серий нанокompозитов ПП/Na⁺-монтмориллонит, что дает среднюю величину $b_\alpha \approx 2,87$. Применение этого значения b_α в уравнении (26) продемонстрировало, что в этом случае данные для рассматриваемого нанокompозита ложатся на общую кривую $\vartheta_{\max}(\varphi_n + \varphi_{mf})$ (рис. 7).

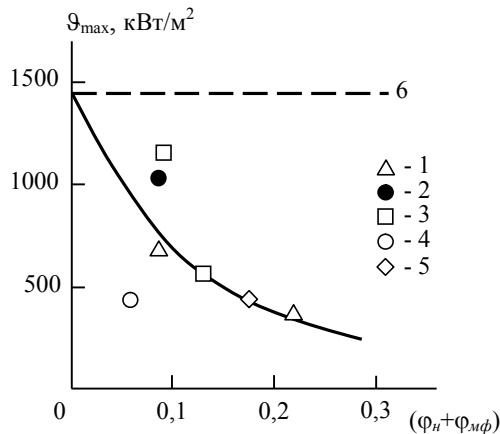


Рис. 7. Зависимость максимальной скорости тепловыделения $\vartheta_{\max}$ от суммы $(\varphi_n + \varphi_{mf})$ для нанокompозитов на основе ПА-6 (1), ПА-12 (2), ПС (3) и ПП при $b_\alpha = 1,0$ (4) и $b_\alpha = 2,87$ (5); 6 – средняя величина $\vartheta_{\max}$ для четырех матричных полимеров

Следовательно, данные рис. 7 предполагают, что нанонаполнитель совместно с плотноупакованными межфазными областями создает барьерный эффект, повышающий огнестойкость нанокompозита по сравнению с матричным полимером. Рассмотрим физический смысл указанного эффекта. Расчет фундаментального параметра максимальной скорости тепловыделения $\vartheta_{\max}$ основан на принципе поглощения кислорода. Согласно этому принципу, теплота, выделяющаяся при горении материала, пропорциональна количеству кислорода, требующегося для его сгорания [2]. Исходя из этого принципа, величина $\vartheta_{\max}$ должна быть связана с характеристиками процесса газопереноса для полимерных нанокompозитов. Уменьшение коэффициента газопроницаемости нанокompозита P_n по сравнению с аналогичным параметром матричного полимера P_m в рамках мультифрактальной модели дается следующим образом [12]:

$$\frac{P_n}{P_m} = \left(\frac{\alpha_{am,n}}{\alpha_{am,m}} \right)^{d_m}, \quad (28)$$

где $\alpha_{am,n}$ и $\alpha_{am,m}$ – относительные доли аморфной фазы для нанокompозита и матричного полимера соответственно, d_m – диаметр молекулы газа-пенетранта (в нашем случае – O₂).

Далее можно оценить теоретические значения $\vartheta_{\max}(\vartheta_{\max}^T)$ согласно простой формуле:

$$\vartheta_{\max}^T = \vartheta_{\max}^{cp} \frac{P_n}{P_m}, \quad (29)$$

где $\vartheta_{\max}^{cp}$ – средняя величина максимальной скорости тепловыделения для базовых полимеров ($\vartheta_{\max}^{cp} \approx 1450$ кВт/м², рис. 7). Величины $\alpha_{am,m}$ приняты согласно данным [6], а значения $\alpha_{am,n}$ оценивались согласно уравнению [12]:

$$\alpha_{am,n} = \alpha_{am,m} - (\varphi_n + \varphi_{mf}). \quad (30)$$

На рис. 8 приведено сравнение величин $\vartheta_{\max}$ и $\vartheta_{\max}^T$ для исследуемых нанокompозитов.

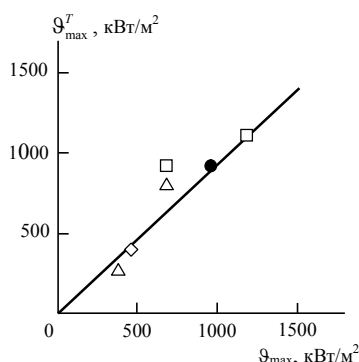


Рис. 8. Сравнение экспериментальных $q_{\max}$ и рассчитанных согласно уравнению (29) $q_{\max}^T$ значений максимальной скорости тепловыделения. Обозначения те же, что и на рис. 7

Из рис. 8 видно, что даже такая простейшая оценка дает хорошее соответствие этих параметров (среднее расхождение $q_{\max}$ и $q_{\max}^T$ менее 20 %).

Следовательно, предложенный подход позволяет провести количественный структурный анализ огнестойкости нанокмполитов полимер/органоглина.

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты показали полезность концепции странной (аномальной) диффузии для описания огнестойкости нанокмполитов полимер/органоглина. Пластины (тактоиды) органоглины замедляют скачки фронта горения («полеты Леви») из одной области образца в другую, что является физической основой барьерного эффекта. Увеличение фактального времени горения приводит к интенсивности «полетов Леви» и наоборот. Предложенная модель корректно описывает влияние структуры органоглины на огнестойкость нанокмполитов. Стойкость к горению (время затухания) контролируется диффузионными процессами оксиданта (кислорода) в полимерных материалах. Предложенная количественная структурная модель, учитывающая роль межфазных явлений, позволяет дать достаточно точное описание как времени затухания, так и времени горения для нанокмполитов поливинилхлоридный пластикат/органоглина. Показана возможность прогнозирования характеристик огнестойкости на основе перколяционной и мультифактальной моделей.

Библиография

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокмполиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // Высокомолекулярные соединения Б. 2005. Т. 47. № 1. С. 104.
2. Ломакин С.М., Дубникова И.Л., Березина С.М., Заиков Г.Е. Термическая деструкция и горение нанокмполита полипропилена на основе органически модифицированного слоистого алюмосиликата // Высокомолекулярные соединения А. 2006. Т. 48. № 1. С. 90.
3. Clarey M., Edwards J., Tzipursky S.J., Beall G.W., Eisenhour D.D. Patent 6050509 USA. 2001.
4. Хаширова С.Ю., Борукаев Т.А., Сапаев Х.Х., Лигидов М.Х., Кушхов Х.Б., Микитаев А.К. Слоистосиликатные нанокмполиты на основе поливинилхлоридного силиката // Новые полимерные композиционные материалы: матер. VIII Междунар. научн.-практ. конф. Нальчик: КБГУ, 2012. С. 218.
5. Зеленый Л.М., Милованов А.В. Фактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 8. С. 809.
6. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокмполиты: многообразие структурных форм и приложения. М.: Наука, 2009. 278 с.
7. Козлов Г.В., Заиков Г.Е., Микитаев А.К. Фактальный анализ процесса газопереноса в полимерах: теория и практические применения. М.: Наука, 2009. 199 с.
8. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров // Успехи физических наук. 2001. Т. 171. № 7. С. 717.
9. Асеева Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981. 278 с.
10. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
11. Долбин И.В., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Структурная стабилизация полимеров: фактальные модели. М.: Академия Естествознания, 2007. 328 с.
12. Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Structure and Properties of Nanocomposites Polymer/Organoclay. Saarbrücken: LAP LAMBERT Publishing GmbH. 2013. 318 p.
13. Sheng N., Bouce M.C., Parks D.M. a.a. // Polymer. 2004. V. 45, № 2. P. 487–506.
14. Антипов Е.М., Баранников А.А., Герасин В.А. и др. // Высокомолекулярные соединения А. 2003. Т. 45, № 11. С. 1885–1890.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НОВЫХ ОГНЕСТОЙКИХ СОПОЛИАРИЛАТОВ

Вологиров А.К.

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

volars@mail.ru

Методом низкотемпературной поликонденсации получены новые ненасыщенные ароматические сополиарилаты на основе ненасыщенного хлорсодержащего диоксисоединения. Изучено влияние ненасыщенного диоксисоединения на свойства полимеров. Установлено, что синтезированные полимеры обладают высокими деформационно-прочностными характеристиками в сочетании с высокой тепло-, термо- и огнестойкостью.

Ключевые слова: олигомер, олигосульффон, сополиарилат, поликонденсация, термическое отверждение, пространственный полимер.

SYNTHESIS AND STUDY OF PROPERTIES OF NEW FIRE-RESISTANT COPOLYARYLATES

Vologirov A.K.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

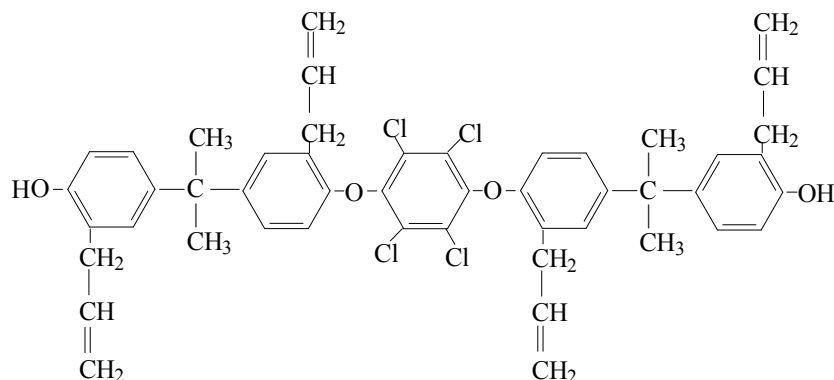
By means of low temperature polycondensation method are obtained new non-saturated aromatic copolyarylates on the basis of non-saturated chlorine-containing dioxide compounds. It was investigated the influence of non-saturated dioxide compounds on the properties of polymers. It was established that synthesized polymers are possess high deformative-durability characteristics in combination with high thermo- warmth- and fire-resistance.

Key words: oligomer, oligosulphon, copolyarylate, polycondensation, thermal firmness, spatial polymer.

Синтез новых многофункциональных мономеров, способных вступать как в реакции поликонденсации, так и в реакции полимеризации, является актуальной задачей химии полимеров. В связи с этим представляет интерес полученное в работе [1] диоксисоединение Б-2, содержащее гидроксильные и аллильные группы в сочетании с атомами хлора в фенильных ядрах, способные придавать огнестойкость и теплостойкость полимерам на их основе.

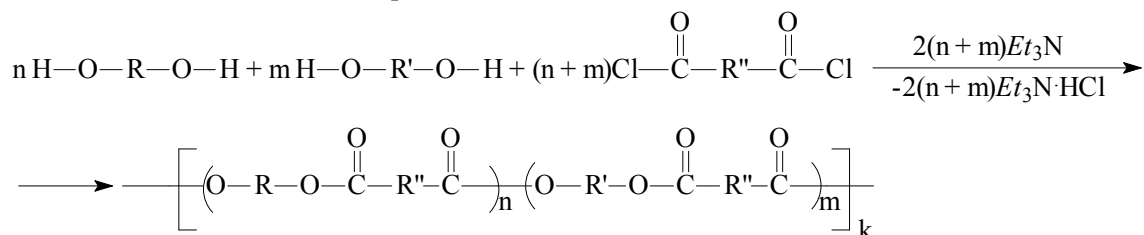
Исходное диоксисоединение Б-2 получено высокотемпературной поликонденсацией в диметилсульфоксиде на основе 2,2-бис(3-аллил-4-окси-фенил)пропана и гексахлорбензола в соотношении: 2:1 моль.

Структурная формула диоксисоединения Б-2:

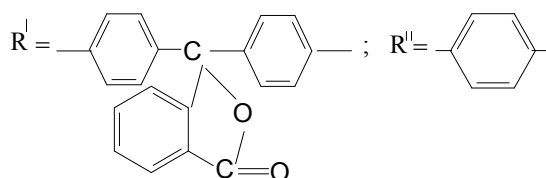
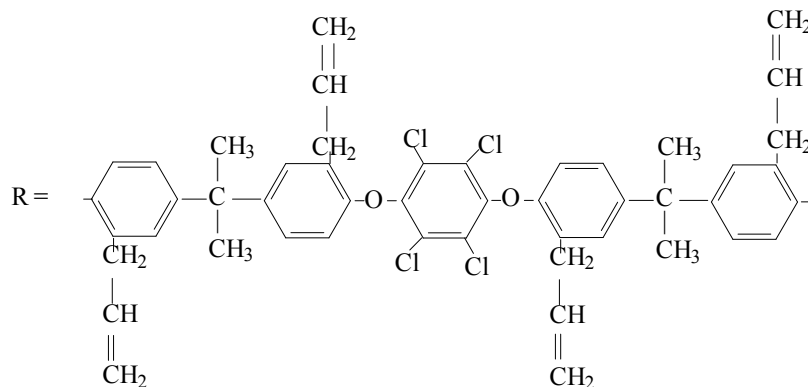


Низкотемпературной поликонденсацией в растворе получены сополиарилаты (СПА) на основе диоксисоединения Б-2, 3,5-бис(4-оксифенил)фталида (ФФ) и дихлорангидрида терефталевой кислоты.

Общая схема синтеза сополиарилатов:



где



n, m, k – статистические величины.

Строение полученных СПА подтверждено методами ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах всех синтезированных СПА [2] содержатся максимумы поглощения в области 1640 см^{-1} , относящиеся к аллильной группе, $1735, 1740 \text{ см}^{-1}$, относящиеся к сложноэфирным связям, $1100, 1070 \text{ см}^{-1}$ относящиеся к Ar-Cl-связям, а также максимумы поглощения в области $1160\text{--}1170, 1290 \text{ см}^{-1}$, характерной для простой эфирной связи остатков мономера Б-2.

Значения приведенной вязкости и выхода СПА при увеличении содержания Б-2 снижались, что, по-видимому, связано со стерическими препятствиями, создаваемыми боковыми аллильными группами, расположенными в о-положении к гидроксильной группе (табл. 1).

Таблица 1

Свойства галоидсодержащих сополиарилатов*

Номера образцов	Содержание, вес. %		Выход, %	$\eta_{\text{пр.}}$, дл/г	$\sigma_{\text{ист.}}$, МПа	ε , %
	Б-2	ФФ				
1	100	0	94,3	0,58	75/85	36/29
2	90	10	94,1	0,61	82/94	47/38
3	70	30	94,7	0,68	81/99	47/40
4	50	50	95,5	0,73	86/109	51/38
5	30	70	95,2	0,84	93/93	56/44
6	10	90	95,8	0,82	95/126	77/62
7	5	95	96,0	1,01	96/104	42/39
8	0	100	96,6	1,13	67	8

* – в числителе приведены данные для линейных, в знаменателе – для пространственных сополимеров

Исследование деформационно-прочностных свойств СПА показало, что с увеличением содержания хлорсодержащего диоксисоединения Б-2 разрывная прочность полимеров линейного строения снижается, тогда как известно, что полярные атомы хлора повышают прочность полимеров (табл. 1). По-видимому, атомы хлора незначительно влияют на деформационно-механические свойства из-за экранирования их аллильными группами. Косвенным подтверждением служит тот факт, что температуры стеклования (T_c) и температуры текучести ($T_{\text{тек.}}$) линейных СПА снижались с увеличением содержания ди-

оксисоединения Б-2, что, по-видимому, связано со снижением плотности упаковки полимерных цепей неполярными боковыми аллильными группами. Противоположный эффект повышения разрывной прочности наблюдается при увеличении содержания остатков фенолфталеина (ФФ), что можно объяснить тем, что пластическое течение полимеров всегда связано с критическими сдвиговыми напряжениями структурных единиц за счет дислокаций [3]. По-видимому, наличие объемных кардовых группировок ФФ вызывает кинетические «зацепления» дислокаций и затрудняет их перемещение. Значения разрывного удлинения сополиарилатов падают с увеличением содержания ненасыщенного мономера Б-2, что, вероятно, связано с «разрыхляющим» действием аллильных групп на макромолекулярную структуру и снижением молекулярной массы.

Термостойкость БСП изучали методом динамического ТГА с использованием дериватографа «МОМ». Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин. За температуру начала термической деструкции принимали температуру 2 %-й потери исходной массы. Наличие боковых групп и разветвлений в макромолекуле полимера приводит к понижению термостойкости [4]. С увеличением содержания диоксисоединения Б-2 термостойкость снижается, что связано с деструктивными процессами, протекающими в боковых аллильных группах, т.к. они менее устойчивы к воздействию кислорода при повышенных температурах.

Сравнительный анализ термических свойств линейных и пространственных полимеров показал, что термостойкость после термоотверждения повышается (табл. 2). Величина ΔT , равная разности температур, при которой наблюдаются 10 %-е потери масс пространственных и линейных СПА, повышается с увеличением плотности межмолекулярных связей. Увеличение термостойкости после термического отверждения объясняется тем, что в результате образования химических связей между макромолекулами увеличивается химическая устойчивость СПА и уменьшается количество аллильных групп, являющихся центрами деструктивных процессов. В то же время не все аллильные группы расходуются на образование межмолекулярных сшивок, чем объясняется сохранившаяся тенденция некоторого снижения термостойкости пространственных СПА с увеличением содержания олигомера Б-2.

Таблица 2

Некоторые температурные характеристики галогенсодержащих сополиарилатов и полиарилата на основе Б-2*

Номера образцов	Температура потери массы, °С		ΔT , °С	T_c , °С	$T_{тек}$, °С
	на 2 %	на 10 %			
1	343	371/414	43	116/336	156
2	379	389/416	33	122/329	169
3	387	378/ 412	34	136/336	233
4	374	390/418	28	268/321	359
5	397	403/424	21	224/307	271
6	416	423/427	4	216/296	282
7	406	424/429	5	253/271	307

*– в числителе приведены температурные характеристики для линейных, в знаменателе – для пространственных сополимеров;

ΔT – разность температур 10 %-й потери массы пространственных и линейных СПА

Термомеханический анализ пленочных образцов сополиарилатов проводили на автоматизированной установке при постоянной растягивающей нагрузке 0,05 МПа и линейном программировании температуры со скоростью 4 град/мин. Установлено, что с увеличением содержания модифицирующего диоксисоединения Б-2 снижаются температуры стеклования (T_c) и текучести ($T_{тек}$). Вероятно, это объясняется увеличением количества боковых аллильных групп, что хорошо согласуется с литературными данными [5]. Аномально высокое значение T_c образца полимера под номером 4 в табл. 2, вероятно, связано с термическим отверждением, протекающим при проведении термомеханических исследований.

После термического структурирования T_c сополиарилатов значительно повышается, а $T_{тек}$ для пространственных полимеров с высокой плотностью поперечных связей не наблюдается вплоть до температуры начала термической деструкции.

Исследование кислородного индекса, проведенное на пленочных образцах, показало, что синтезированные СПА обладают самозатухающими свойствами. С увеличением содержания хлорсодержащего диоксисоединения Б-2 повышается кислородный индекс (в интервале 30–42 %) (рис. 1).

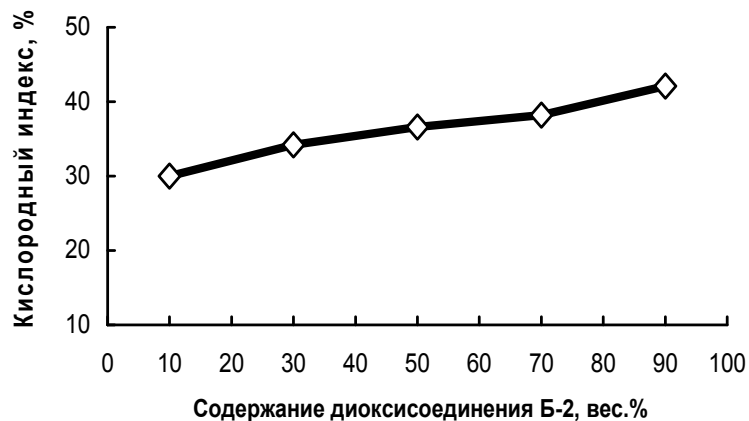


Рис. 1. Зависимость кислородного индекса от процентного содержания Б-2 в сополиарилатах

Синтезированные СПА обладают комплексом ценных свойств и могут найти применение в качестве огнестойких конструкционных материалов в электротехнике и герметизирующих покрытий электронных приборов.

Библиография

1. Микитаев А.К., Вологиров А.К., Шустов Г.Б. Хлорсодержащие олигоэфиры в качестве исходных соединений для получения ароматических полиэфиров // А.С. 1054341 СССР. 1983.
2. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. лит-ра, 1963. 583 с.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Наука. 1970. 419 с.
4. Грасси Н. Химия продуктов деструкции. М.: Иностранная литература, 1959. 127 с.
5. Тейтельбаум И.М. Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979. 142 с.

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ БЛОК-СОПОЛИСУЛЬФОНАРИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЛЛИЛЬНЫЕ И ДИХЛОРЕТИЛЕНОВЫЕ ГРУППЫ

Вологиров А.К.

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

volars@mail.ru

Низкотемпературной поликонденсацией в растворе синтезированы новые блок-сополисульфонарилаты, содержащие ненасыщенные аллильные и дихлорэтиленовые группы. Изучены закономерности термического отверждения и влияние вводимых ненасыщенных групп на тепло-, термо-, огнестойкость полученных полимеров линейного и пространственного строения.

Ключевые слова: олигомер, олигосульффон, блок-сополисульфонарилат, поликонденсация, термическое отверждение, пространственный полимер.

SOME OF THE FEATURES OF THE THERMAL STRUCTURING BLOCK-COPOLYSULPHONARYLATES CONTAINING ALLYLES AND DIHLORÈTILENES GROUP

Vologirov A.K.

Kabardino-Balkarian State Agrarian University

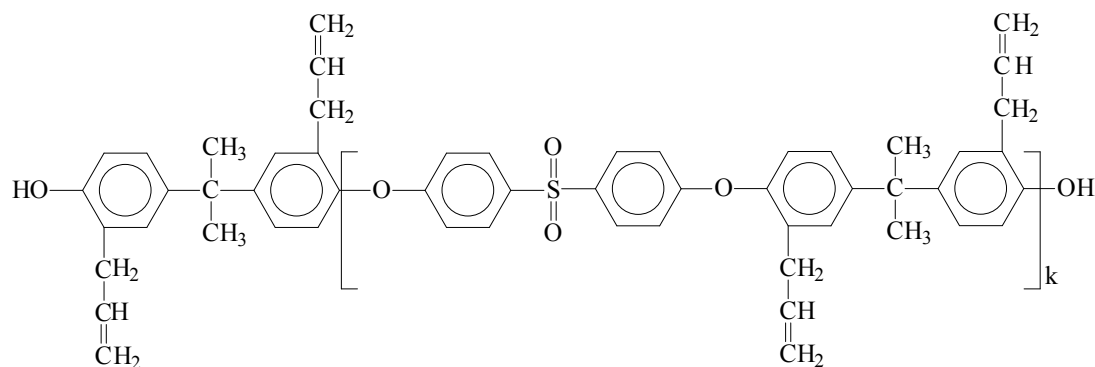
By means of low-temperature polycondensation in the solution it was synthesized new block-copolyarylates containing unsaturated alliles and dihlorètlenes groups. Studied the patterns of thermal curing of unsaturated groups input and influence on the heat-, thermal-, fire resistance of polymers with linear and spatial structure.

Keywords: oligomer, oligosulphon, block-copolysulphonarylat, polycondensation, thermal firmness, spatial polymer.

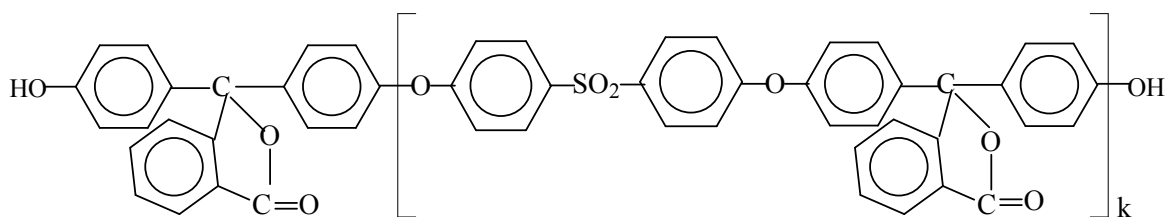
Создание новых синтетических материалов с заданным комплексом ценных свойств, способных работать под воздействием различных внешних факторов, является актуальной задачей. Особое место среди полимерных материалов занимают полисульфоны, обладающие комплексом ценных свойств. Во многих случаях их применение ограничивается ввиду недостаточно высокой теплостойкости.

В связи с этим на основе синтезированных ранее ненасыщенных олигосульфонов (ОС-Д_д), содержащих остатки 2,2-бис(3-аллил-4-оксифенил)пропана [1], олигосульфонов (ОС-Ф) на основе 3,5-бис(4-оксифенил)фталида и дихлорангидрида 1,1-дихлор-2,2-бис(4-карбоксифенил)-этилена (ХАЭТИК) получены блок-сополисульфонарилаты различного состава.

Структурные формулы олигосульфонов ряда ОС-Д_д:



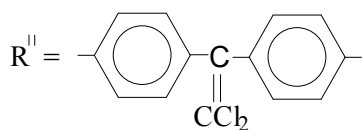
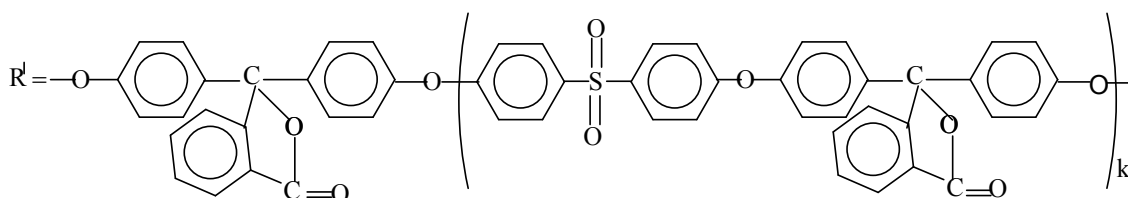
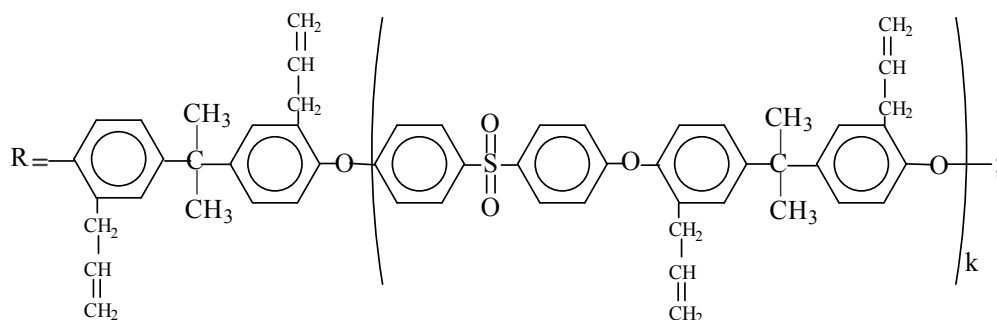
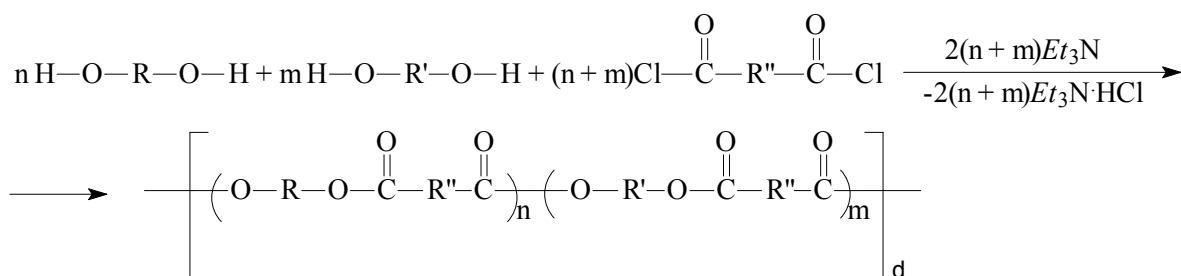
Структурные формулы олигосульфонов ряда ОС-Ф:



где $k = 1, 5, 10$.

Синтез блок-сополисульфонарилатов проводили акцепторно-каталитической поликонденсацией в среде дихлорэтана с использованием триэтиламина в качестве акцептора-катализатора.

Общая схема синтеза блок-сополисульфонарилатов:



где n, m, d – статистические величины; $k = 1, 5, 10$.

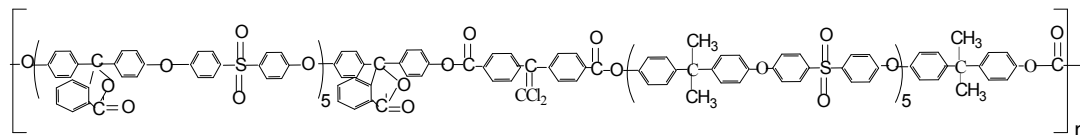
Блок-сополимеры (БСП) получают с количественным выходом (95–97 %) и высокими вязкостными показателями 0,89–1,12 дл/г. Эти показатели вместе с данными элементного анализа, ИК-спектроскопии [2] и турбидиметрического титрования свидетельствуют о полноте протекания реакции.

С целью подбора оптимальных условий термоотверждения и изучения свойств пространственных блок-сополимеров проведено исследование закономерности термического структурирования методом ИК-спектроскопии на ИК-спектрофотометре UR-20. Для количественного определения конверсии двойных связей аллильных групп в качестве аналитической полосы использовали полосу поглощения в области 1640 см^{-1} , в качестве стандартной – полосу поглощения 1586 см^{-1} .

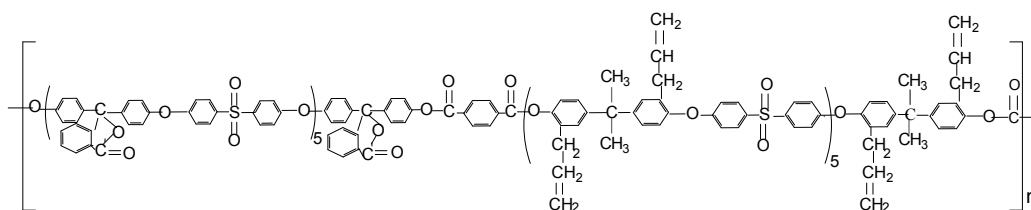
Для того, чтобы достоверно оценить вклад двух типов двойных связей в образование пространственной структуры блок-сополисульфонарилатов, дополнительно синтезированы два полимера (БСП-1, БСП-2); в качестве третьего объекта для количественных определений конверсии двойных связей использовали блок-сополимер под номером 5 в табл. 1 (БСП-5). Полимер БСП-1, который использовали

для определения конверсии дихлорэтиленовых групп, представляет собой аналог полимера БСП-5, в котором ненасыщенный олигосульффон заменен олигосульффоном на основе 2,2-бис(4-оксифенил)пропана и 4,4-дихлордифенилсульфона с такой же степенью конденсации. Вторым образцом БСП-2, содержащий вместо ненасыщенного дихлорангидрида ХАЭТИК, дихлорангидрид терефталевой кислоты, использовали для исследования конверсии аллильных групп.

БСП-1



БСП-2



Для дихлорэтиленовых групп за стандартную полосу принимали полосу поглощения в области 980 см^{-1} соответствующей двойным связям в группе $>\text{C}=\text{CCl}_2$, в качестве стандарта использовали полосу поглощения в области 900 см^{-1} , относящуюся к двойной связи ароматического ядра. Содержание двойных связей определяли в процентах к исходному состоянию.

Образцы для ИК-спектроскопических исследований получали нанесением на подложку из пластин хлористого натрия раствора полимера в хлороформе, затем высушивали при комнатной температуре при 100°C под вакуумом. Исследования проводили при температурах 180, 200 и 250°C .

Исследование, проведенное при температуре 180°C , показало, что конверсия аллильных групп БСП-2 в течение 6 ч составляет 46 % (рис. 1, кривая 1), а дихлорэтиленовые группы БСП-1 в этих условиях практически не вступают в реакции структурирования.

При термоотверждении БСП-1 при температуре 200°C в течение 20 часов (кривая 2) в реакцию вступают 16 % дихлорэтиленовых связей, тогда как в реакцию отверждения при этой температуре через 6 ч вступают 52 % аллильных групп БСП-2 (кривая 3).

При температуре 250°C (кривая 4) количество прореагировавших дихлорэтиленовых двойных связей достигает 22 % в течение 0,5 ч. Дальнейшее увеличение времени отверждения заметных изменений остаточного содержания двойных связей не вызывает.

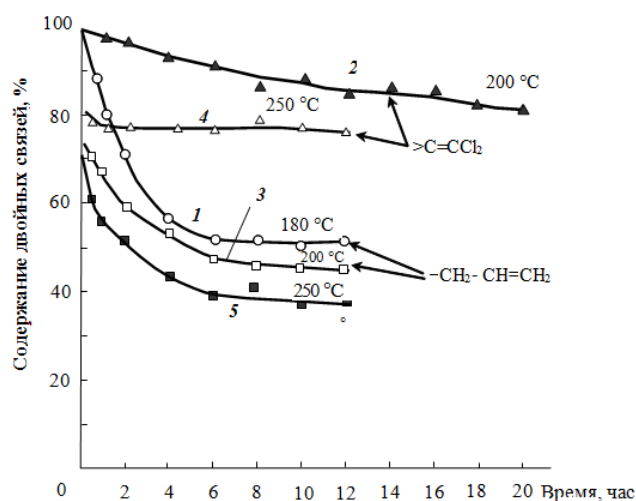


Рис. 1. Кривые конверсии двойных связей ненасыщенных блок-сополисульфонарилатов:
1, 3 – БСП-2; 2, 4 – БСП-1; 5 – БСП-5

Для блок-сополисульфонарилата БСП-5, содержащего аллильные и дихлорэтиленовые ненасыщенные связи, при температуре 250 °С на кривой 5 наблюдается быстрый спад, связанный в большей степени с превращениями аллильных групп и в меньшей – с конверсией дихлорэтиленовых групп, о чем свидетельствуют резкое снижение пика полосы поглощения, характерной для аллильных групп при 1640 см⁻¹, и небольшое снижение пика в области 980 см⁻¹, характерной для двойных связей дихлорэтиленовых групп на ИК-спектрах (рис. 2).

Для кривых конверсии аллильных групп, полученных при различных температурных режимах, существует общая тенденция резкого падения на начальной стадии структурирования, с течением времени переходящего на горизонтальное плато. Быстрый спад кривых на начальном участке, по-видимому, связан с тем, что их расход происходит за счет образования межмолекулярных сшивок.

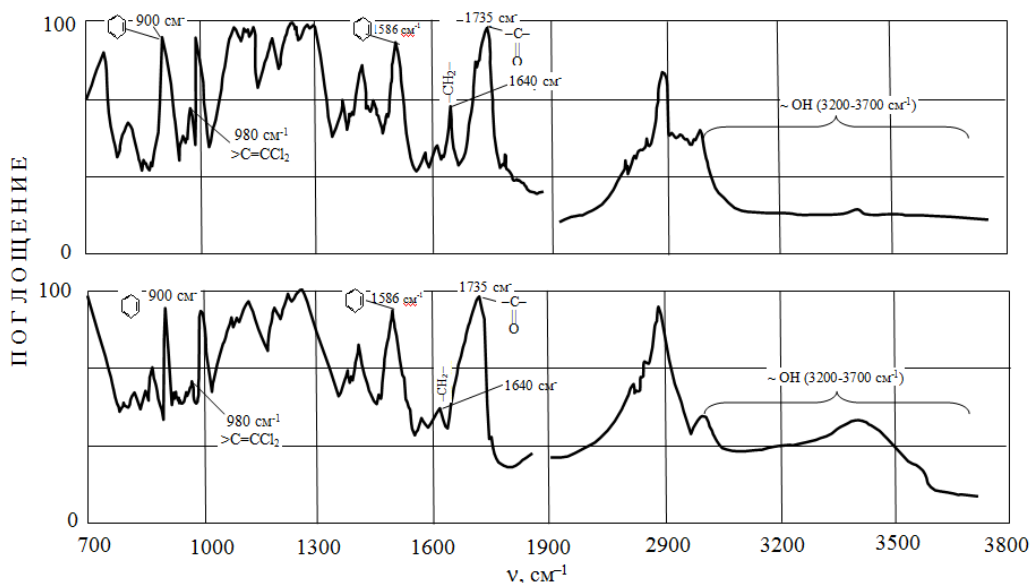


Рис. 2. ИК-спектры блок-сополисульфонарилата БСП-5: а – исходное состояние; б – после термической обработки при 250 °С в течение 0,5 ч

По мере роста поперечных связей система становится жесткой, возрастают стерические затруднения для образования новых поперечных сшивок, скорость конверсии двойных связей снижается.

Очевидно, что вклад в понижение содержания двойных связей при термической обработке вносят и окислительные процессы. С повышением температуры и продолжительности процесса термоотверждения, сопровождающихся образованием карбонил- и гидроксилсодержащих соединений, увеличивается интенсивность окислительных процессов с участием двойных связей, о чем свидетельствуют уширение полосы поглощения на ИК-спектрах при 1735 см⁻¹, характерной для карбонильной группы, а также появление широкой полосы поглощения гидроксильной группы в области 3200–3700 см⁻¹. При этом увеличивается доля ненасыщенных связей, участвующих в окислительных процессах.

Оптимальным условием термического термоотверждения пленочных образцов блок-сополисульфонарилатов является время термообработки 5 часов при температуре 200 °С и 40 минут при 250 °С – для ускорения структурирования двойных связей дихлорэтиленовых групп.

Синтезированные БСП обладают высокими деформационно-прочностными показателями (табл. 1). Для всех рядов блок-сополисульфонарилатов увеличение длины фенолфталеиновых олигомеров приводит к заметному росту разрывной прочности, что, по-видимому, связано с увеличением количества боковых кардовых групп, содержащихся в остатках фенолфталеина (ФФ). Пластическое течение полимера связано с критическим сдвиговым напряжением структурных единиц за счет дислокаций. Вероятно, боковые кардовые группы фенолфталеина вызывают кинетические «зацепления» дислокаций и затрудняют их перемещение, повышая тем самым разрывную прочность БСП. После термоотверждения разрывная прочность пространственных блок-сополимеров увеличивается и снижается разрывное удлинение.

Таблица 1

Свойства блок-сополисульфонарилатов*

№	БСП на основе **	σ_p , МПа	ε , %	T_c , °C	$T_{тек}$, °C	$T_{2\%}$, °C	КИ, %
1	ОС-1Д _д +ОС-1Ф	80,2/83,4	36,5/33,4	166/347	206	362	40,7
2	ОС-1Д _д +ОС-5Ф	84,5/102,3	31,2/27,1	187/239	221	373	39,4
3	ОС-1Д _д +ОС-10Ф	94,1/101,6	19,5/13,8	198/241	252	388	38,1
4	ОС-5Д _д +ОС-1Ф	83,1/94,9	34,3/30,7	158/271	191	354	39,7
5	ОС-5Д _д +ОС-5Ф	86,7/99,1	38,4/31,0	169/263	218	367	38,2
6	ОС-5Д _д +ОС-10Ф	91,2/107,7	27,8/12,4	189/251	239	386	37,8
7	ОС-10Д _д +ОС-1Ф	81,3/92,0	35,1/27,5	141/298	189	354	38,7
8	ОС-10Д _д +ОС-5Ф	92,4/98,7	36,3/28,6	158/204	204	369	37,9
9	ОС-10Д _д +ОС-10Ф	103,1/108	18,7/9,4	177/270	216	378	37,0

* – в числителе и знаменателе приведены значения физико-механических параметров для блок-сополимеров соответственно линейного и пространственного строения;

** – мольное соотношение олигомеров равно ОС-Д_д: ОС-Ф = 1:1.

Термогравиметрический анализ блок-сополисульфонарилатов, проведенный на дериватографе фирмы «МОМ» при скорости нагрева 5 град/мин в атмосфере воздуха, показал, что термостойкость синтезированных БСП с увеличением степени конденсации исходных ненасыщенных олигосульфонов понижается – и наоборот, с увеличением длины фенолфталеинового олигомера возрастает термоустойчивость.

Температура потери 2 % массы БСП на основе ОС-1Д_д и ОС-1Ф равна 362 °C, а для БСП на основе ОС-10Д_д и ОС-1Ф равна 354 °C (табл. 1). Снижение термической устойчивости БСП связано с тем, что с увеличением длины аллилсодержащего олигомера повышается содержание нестойких к воздействию высоких температур аллильных групп.

Проведено исследование зависимости термостойкости блок-сополисульфонарилатов от степени структурирования. В качестве объекта для исследования выбран полимер БСП-5 (табл. 1). Термическое структурирование проводили на воздухе при температуре 200 °C в течение 2 часов (кривая 2, рис. 3) и 6 часов (кривая 3). С увеличением времени термообработки до 6 часов термостойкость повышается на 46 °C по сравнению с исходным полимером линейного строения.

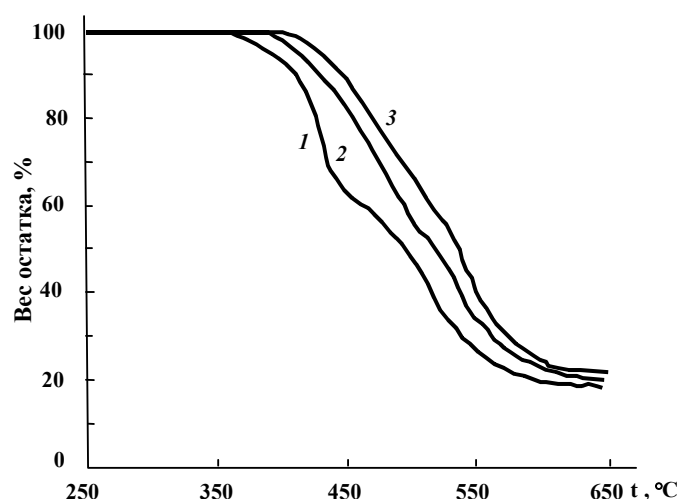


Рис. 3. Термостойкость блок-сополисульфонарилата БСП-5:

1 – исходное состояние; 2, 3 – соответственно после термообработки 2 ч и 6 ч при 200 °C

Термомеханический анализ, проведенный на пленочных образцах при скорости подъема температуры 4 град/мин и неосциллирующем нагружении 5 кг/см³, показал (табл. 1), что введение в состав линейных блок-сополисульфонарилатов фенолфталеиновых олигомеров ОС-Ф, содержащих боковые объемные кардовые группы, значительно повышают значения температур стеклования (T_c) и температур текучести ($T_{тек}$). С увеличением степени конденсации остатков ненасыщенных аллилсодержащих олигосульфонов в составе линейных БСП наблюдается тенденция снижения T_c и $T_{тек}$, что связано с увеличением количества боковых аллильных групп, затрудняющих их упаковку и кристаллизацию. Термомеханические характеристики пространственных блок-сополисульфонарилатов зависят от количественного содержания дихлорэтиленовых $>C=CCl_2$ и аллильных групп – $CH_2-CH=CH_2$. С увеличением длины

фрагментов фенолфталеинового олигомера в пространственных блок-сополимерах температура размягчения снижается, что связано со снижением частоты межмолекулярных связей.

Характеристики воспламеняемости и горючести полимерных материалов тесным образом связаны с присутствием в цепи макромолекулы галоидсодержащих группировок. Введение в цепь макромолекулы $>C=CCl_2$ -группировок и увеличение их процентного содержания в блок-сополимерах способствует увеличению показателя кислородного индекса (КИ). Как видно из табл. 1, с уменьшением степени конденсации исходных олигомеров кислородный индекс повышается, достигая максимального значения в блок-сополисульфонариате на основе олигомеров ОС-1Дд и ОС-1Ф, что связано с относительно высоким содержанием остатков хлорсодержащего ненасыщенного дихлорангидрида.

Таким образом, синтезированные ароматические блок-сополисульфонариаты обладают повышенной прочностью, термо- и огнестойкостью и могут найти применение в различных областях техники в качестве конструкционных и пленочных материалов.

Библиография

1. Вологиров А.К., Микитаев А.К., Коршак В.В. Олигоэфирсульфоны для получения полисульфонов с повышенной теплостойкостью // А.С. 811797 СССР. 1980.
2. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Иностран. лит-ра, 1963. 583 с.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЙ ПВХ-ПЛАСТИКАТ ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

Сапаев Х.Х.

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

netaev@yandex.ru

Изучены новые слоисто-силикатные наноккомпозиты на основе ПВХ-пластиката и органоглины. Полученные результаты открывают возможность создания кабельных ПВХ-композиций, сочетающих огнестойкость с повышенными физико-механическими характеристиками и пониженным выделением токсичного дыма при горении.

Ключевые слова: слоистые силикаты, поливинилхлорид, монтмориллонит, органоглина, полимерные наноккомпозиты.

NANOCOMPOSITE PVC-PLASTIC COMPOUNDS OF THE LOWERED COMBUSTIBILITY

Sapaev Kh.Kh.

Kabardino-Balkarian State University

New layered silicates nanocomposites on the basis of PVC of plastic compound and organoclay are studied. The received results open possibility of creation of the cable PVC compositions combining fire resistance with raised physico-mechanical characteristics and lowered allocation of a toxic smoke at burning.

Keywords: layered silicates, polyvinylchloride, montmorillonite, organoclay, polymeric nanocomposites.

Первым изоляционным материалом была обыкновенная бумага. В 1795 году бумагой начали обматывать телеграфные провода.

В Европе при прокладке коммуникаций под землей научились защищать кабели гуттаперчей от влаги, благодаря чему резиновая изоляция надолго и прочно вошла в промышленность. Электрокабели, изолированные бумагой, пропитанной маслом, появились в 1894 году.

Одним из первых искусственно созданных полимерных материалов считается поливинилхлорид (ПВХ). Он был получен в 1835 г. французским горным инженером Анри Реньо, который после синтеза винилхлорида в растворе обнаружил поливинилхлорид в виде белого порошка. В 1878 году после полимеризации винилхлорид изучался более глубоко, но результаты исследований не были применены в промышленности. Только в 1913 году немец Фриц Клатте, служащий немецкой химической фирмы «Грайсхайн Электрон», получил патент на производство поливинилхлорида, после чего в 1930-х годах началось промышленное производство поливинилхлорида в Германии; в это же время в США были проведены удачные разработки американским ученым Уолдо Силоном. Только после окончания второй мировой войны ПВХ стал самым массовым материалом, из которого начали изготавливать профили, трубы, половые покрытия, оконные рамы, изоляцию для кабеля и другие изделия. Со временем ПВХ смог вытеснить другие материалы, уступающие ему по техническим параметрам.

В настоящее время поливинилхлорид является одним из самых крупнотоннажных синтетических полимеров, применяемых в различных отраслях хозяйства. Мировые мощности производства ПВХ составляют около 35 млн тонн в год (он является третьим по объему получения и применения полимерным материалом).

Целесообразность использования ПВХ неоднократно была подтверждена на международных форумах, конференциях, в обзорных статьях [1, 2].

Одним из основных материалов для производства полимеров для кабельной продукции на сегодня является полиолефин. Наиболее распространенными в кабельной промышленности России и стран СНГ являются ПВХ-пластикаты (объем потребляемых полимеров более 60 % от общего), за ними следуют полиэтиленовые компаунды (около 37 %, в том числе: на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП или ПВД) – 21 %, полиэтилена высокой плотности (ПЭВП или ПНД) – 9 %, сшиваемые композиции – 7 %) (рис. 1).



Рис. 1. Структура потребления в России кабельных композиций на основе ПЭ и ПВХ

Количество выпускаемых в РФ более 140 тыс. тонн изоляционного материала составляют кабельные ПВХ-пластикаты, которые являются основным изоляционным материалом для кабелей, использующихся при интервале температур от -40°C до $+100^{\circ}\text{C}$.

Около 75 % российского рынка кабельных ПВХ-пластиков составляют разработанные более 30 лет назад пластикаты общепромышленного назначения для изоляции и оболочки проводов и кабелей типа И40-13А, 0-40, ОМ-40, ИО45-12, а также негорючие марки НГП 40-32 и 30-32. В последнее время наиболее динамично развивается производство пластиков пониженной горючести [3].

Прошедший в 1998 г. в Стамбуле Конгресс международной федерации производителей кабелей, в которую входят больше 100 крупнейших кабельных компаний из более пятидесяти стран мира, отметил необходимость уменьшения применения ПВХ-материалов в целях защиты экологии кабельной промышленности, а также исключения соединений кадмия и свинца из серийных рецептур. В Евросоюзе принят ряд законов, ограничивающих производство кабелей с использованием опасных веществ в ПВХ-пластикатах (директива ЕС 2002/95).

Основной интерес представляет получение стандартных кабельных материалов, имеющих способность к нераспространению горения при малых количествах добавок наноматериалов.

Для достижения необходимого уровня уменьшения горения в ПВХ-компаунды обычно вводят до 60 % или большее количество наноразмерных огнестойких добавок ($\text{Al}(\text{OH})_3$ или $\text{Mg}(\text{OH})_2$), вследствие чего такие материалы, как поливинилхлорид, становятся менее гибкими, более плотными и создают некоторые проблемы в процессе переработки. При введении огнестойких добавок происходит снижение электрических характеристик, что приводит к удорожанию материалов и ограничивает их применение.

В России количественное обеспечение ПВХ-пластикатами кабельной промышленности в настоящее время решается, вследствие чего развитие ПВХ-пластикатной промышленности будет развиваться в направлениях по разработке компаундов со специальными свойствами, которые будут удовлетворять современным требованиям.

К таким требованиям можно отнести следующие: получение ПВХ-пластиков с пониженной пожарной опасностью типа ППО, ПП, НГП, ППИ, высоким кислородным индексом (более 40 %), отвечающих требованиям нераспространения горения, с пониженной дымообразующей способностью, для применения в гражданском строительстве, не содержащих свинца в соответствии со стандартами RoHS (Restriction of Hazardous Substances) и соответствующих требованиям международных стандартов.

НПО ВНИИКП были исследованы многочисленные комбинации антипиренов, дымоподавителей, акцепторов хлористого водорода различной природы в количествах от 0,1 массовых частей (масс. ч.) до 350 масс. ч. на 100 масс. ч. поливинилхлоридной смолы [4].

На основании этих исследований были разработаны новые ПВХ-пластикаты для изоляции с пониженной пожарной опасностью [5].

Так, в [4, 6] для снижения горючести ПВХ-пластиков наряду с трехокисью сурьмы использовали: тригидрат окиси алюминия, окись олова, станнат цинка, цинка гидроксидстаннат и др.

В качестве антипиренов Hal Wang [7] использовал твердые растворы на основе оксидов – цинка, магния, кальция – в сочетании с трехокисью сурьмы, которые продемонстрировали синергический эффект и значительное повышение КИ.

Проблема дымообразования, горючести, токсичности продуктов горения и термолитиза, несмотря на все проведенные исследования с ПВХ, так и не решена полностью, вследствие чего снижение горючести

и поиск новых веществ, замедляющих горение ПВХ, а также материалов на его основе, по-прежнему остаются актуальной задачей.

Одним из первых нанонаполнителей, получивших коммерческое применение, стали органоглины, модифицированные слоистые силикаты (монтмориллониты). При этом содержание наполнителя от общей массы конечного полимера составляет всего от 2 % до 10 %. Цена на органоглины достаточно низкая. Введение же нанокomпонентов органоглины не приводит к изменениям условий экструзионного процесса для ПВХ-пластиката.

Интерес к полимер-слоистосиликатным нанокomпозитам обусловлен не только возможностью их использования в различных областях, но и развитием новых фундаментальных представлений в химии и смежных науках. Это связано с тем, что свойства нанокomпозитов сильно отличаются от объемных свойств составляющих их фаз и определяются свойствами наночастиц наполнителя, образуемых ими структур и межфазным взаимодействием на границе полимерной матрицы с нанонаполнителем. Характер взаимодействия на межфазной границе можно регулировать как при помощи введения различных поверхностных функциональных групп, так и путем уменьшения размеров частиц наполнителя. Слоистые силикаты проявляют способность к ионному обмену с органическими катионами и к самопроизвольному диспергированию с образованием сильно анизометричных частиц с нанометровой толщиной.

За последние 10–15 лет различными группами исследователей были получены несколько десятков видов полимерных нанокomпозитов на основе полимеров и слоистых силикатов, многие из которых обладают повышенными эксплуатационными свойствами [8]. Показана возможность использования в качестве матрицы практически всех разновидностей полимеризационных и поликонденсационных полимеров [9–12].

Несмотря на обширность проведенных исследований, слоистосиликатные нанокomпозиты на основе поливинилхлорида упоминаются очень редко [13].

Из литературы известно, что при получении полимер-слоистосиликатных нанокomпозитов на базе природных монтмориллонитовых глин и органических полимеров возникают трудности из-за их несовместимости [14]. Указанная проблема устраняется путем модификации монтмориллонита различными поверхностно-активными веществами. Нами для этой цели использован карбамид (мочевина).

Впервые в истории человечества «интеркалированный гибрид» на основе глины и мочевины был получен при производстве раннего китайского фарфора [15]. Но в качестве органоимодификатора глины для последующего получения слоистосиликатных полимерных нанокomпозитов мочевина не используется, хотя она гораздо доступнее и дешевле алкиламмониевых солей, которые традиционно применяют для этих целей.

Результаты изучения влияния органоимодифицированного монтмориллонита на технологические свойства ПВХ-композиции по величине показателя текучести расплава (ПТР), широко применяемого при оценке технологичности полимеров в промышленности, показывают, что их введение улучшает перерабатываемость ПВХ-композиции. В присутствии всех образцов органоглин текучесть расплава ПВХ-композиции повышается. С увеличением содержания наполнителя наблюдается закономерное повышение ПТР (рис. 2). В соответствии с полученными результатами по влиянию на текучесть расплава полимера органоглины располагаются в ряд: ММТ/МА > ММТ/КА > ММТ/ПАВ [16].

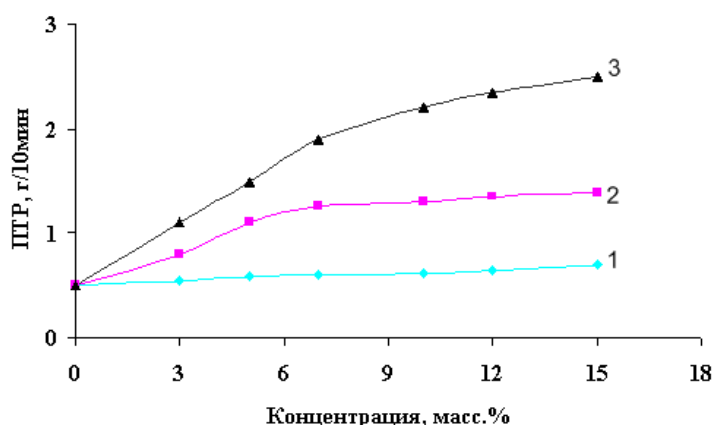


Рис. 2. Зависимость показателя текучести расплава ($T = 195\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 2,16\text{ кг}$) от содержания органоглины (1 – органоглина с зарубежным ПАВ; 2 – органоглина с карбамидом; 3 – органоглина с меламинами)

В настоящее время для объяснения влияния слоистых силикатов на процесс горения полимеров предлагается два механизма понижения горючести [17–21]. Один из них обусловлен формированием карбонизованного слоя, влияющего на массо- и теплоперенос между зоной горения и полимерным материалом. Другой вариант учитывает каталитическую активность алюмосиликатов в процессе термической деструкции полимера, которая позволяет смещать процесс в сторону понижения теплового эффекта и тем самым уменьшает максимальную скорость тепловыделения.

Рентгенофлюорограммы коксового остатка исходного ПВХ-пластиката и модифицированного 7 % органоглины приведены на рис. 3.

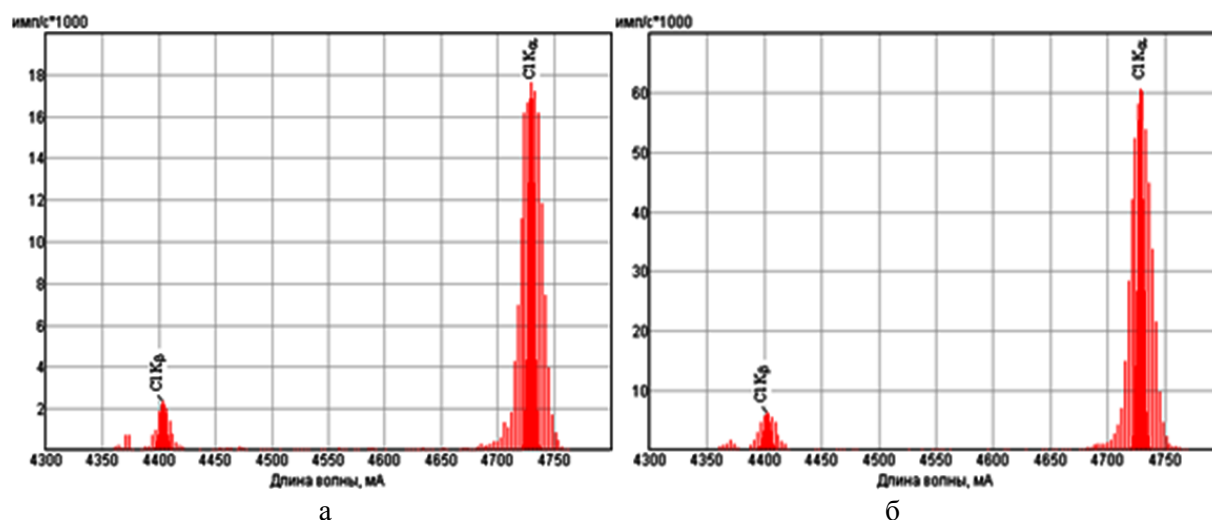


Рис. 3. Рентгенофлюорограммы коксового остатка исходного ПВХ:
1 – пластикат (а); 2 – органоглина с меламинам (б)

Элементный анализ коксового остатка на содержание хлора показал, что коксовый остаток композиций с органоглиной (рис. 3б) содержит больше хлора по сравнению с исходным пластикатом, что указывает на снижение выделения хлористого водорода при горении [16].

На рис. 4 приведены дифрактограммы монтмориллонита, органоглины и поливинилхлоридного нанокмпозиата.

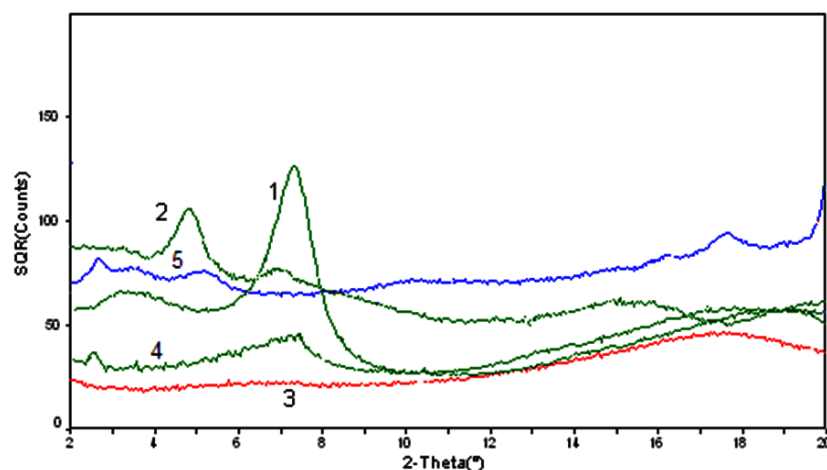


Рис. 4. Дифрактограммы: 1 – монтмориллонит; 2 – органоимодифицированный монтмориллонит; 3 – ПВХ-пластикат; 4 – ПВХ-пластикат + 3 % органоглины; 5 – ПВХ-пластикат+7 % органоглины

Как видно из рис. 4, при содержании в ПВХ-пластикате 3 масс. % органоглины (кривая 4) структура нанокмпозиата является эксфолиированной, что подтверждается отсутствием пика органоглины на дифрактограмме композита. По мере увеличения количества слоистосиликатного нанонаполнителя до 7 масс. % (кривая 5) наблюдается появление небольшого пика в области 2θ ($d=3,5$ нм), свидетельствующего о переходе к смешанной структуре, содержащей как эксфолиированные, так и интеркалированные силикатные пластинки [22].

Результаты изучения влияния разработанной органоглины на физико-механические свойства ПВХ-пластиката приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что модуль упругости нанокомпозитов превосходит модуль исходного пластика на 20–50 %, при этом прочность при растяжении и относительное удлинение практически остаются на уровне исходного полимера [22].

Таблица 1

Физико-механические характеристики слоистосиликатных нанокомпозитов на основе ПВХ-пластиката [22]

Наименование показателя	ПВХ пластикат И 40-13А	ПВХ + 3% ОГ	ПВХ + 5% ОГ	ПВХ + 7% ОГ
ПТР, г/10 мин	0,55	1,5	2,1	2,36
Прочность при разрыве [МПа]	20,0	23,5	22,6	19,0
Относительное удлинение [%]	276	273	269	267
Удельное объемное электрическое сопротивление [Ом*см]	$3,4 \cdot 10^{14}$	$2,5 \cdot 10^{15}$	$2 \cdot 10^{15}$	$1,5 \cdot 10^{15}$
Твердость при 20 °С [кгс/см ²]	22	24	24	25
Модуль упругости при растяжении [МПа]	75,5	92,3	99,7	115,3
Горючесть (время затухания, с)	4,5	1,4	1,2	0,9
Теплостойкость по Вика, °С	90	110	118	127

С увеличением содержания органоглины происходит повышение показателя текучести расплава ПВХ-пластиката. Это является косвенным доказательством изменения надмолекулярных структур в расплаве полимера при введении органоимодифицированного монтмориллонита. Т.е., видимо, наночастицы органоглины являются в данном случае зародышами кристаллизации. Наличие надмолекулярных структур в расплаве полимера было подтверждено при исследовании исходного и модифицированного поливинилхлоридного пластиката методом растровой электронной микроскопии. Причем при введении разработанной органоглины наряду с сохранением «старых» надмолекулярных структур в расплаве возникают «новые» надмолекулярные образования. Предполагается, что главной причиной их возникновения является ориентация, так как течение тесно связано с этим процессом, инициирующим зародышеобразование при кристаллизации полимеров [15]. Наблюдается также поразительное улучшение объемного сопротивления пластифицированного ПВХ при добавлении органоглины. Вероятно, пластиноподобная природа монтмориллонита служит препятствием для траектории утечки электричества по композиции. Снижение электропроводности и возрастание пробивной напряженности наблюдается также при кристаллизации полимеров [23]. В нашем случае возможно появление релаксационной области дипольных потерь, обусловленных движением полимерных цепей внутри кристаллических образований [22].

В результате проведенных исследований по разработке эффективных способов получения нанокомпозиционных материалов на основе поливинилхлоридного пластиката и органоглины впервые предложен и успешно апробирован в лабораторных и полупромышленных условиях способ получения нанокомпозиционных материалов на основе поливинилхлоридного пластиката и органоимодифицированного монтмориллонита. Показано, что модифицированные глины способны конкурировать с органоглинами зарубежного производства. Выявлена связь между структурой органоимодификатора монтмориллонита и свойствами композиции. Разработаны новые рецептуры получения ПВХ-компаундов с повышенной огнестойкостью и пониженным выделением хлора при горении.

Библиография

1. Brandstetter F. Kunststoffe – ein reifes Arbeitsgebiet? // Kunststoffe. 2004. № 8. S. 20–23.
2. Коврига В.В. Поливинилхлорид – ясная экологическая перспектива // Пластические массы. – 2007. № 7. С. 52–55.
3. Аблеев Р.И., Гимаев Р.Н. Кабельные ПВХ-пластики // Полиуретановые технологии. 2008. Вып. № 4 (17). С. 31–35.
4. Chaplin, Dominic. Flame retardant polymer formulation. US Patent № 5342874, 08.30.1994.
5. Халтуринский Н.А., Новиков Д.Д., Жорина Л.А., Компаниец Л.В., Рудакова Т.А. Влияние интумесцентных антипиренов на горючесть ПВХ-пластиков // Химическая физика и мезоскопия. 2009. Т. 11, № 1. С. 22–27.
6. Processable non-burning ABS-PVH blends. US Patent № 3928502 08.30.1994.

7. Markezich R.L. Flame rebardant composition. US Patent № 6448310, 09.10.2002
8. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокмполиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
9. Zilg C., Dietsche F., Hoffman B., Dietrich C., Mulhaupt R. Nanocomposites on the basis of layered silicates // Proc. Eur. Conf. «Eurofiller 99». Villeurbanne, France, 1999. P. 110.
10. Zilg C., Reichert P., Dietsche F., Engelhardt T., Mulhaupt R. Polymer and rubber nanocomposites based upon layered silicates // Kunststoffe. 1998. V. 88. P. 1812.
11. Giannelis E.P. Polymer layered silicate nanocomposites // Adv. Mater. 1996. V. 8. P. 29.
12. Trica J., Kalendova A., Malac Z., Simonik J., Ospisil L. PVC/Clay nanocomposites // Antec 01 Conference, Dallas, USA, 6–10 May, pp. 2162–2165, 2001.
13. Clarey M., Edwards J., Tzipursky S.J., Beall G.W., Eisenhour D.D. Pat. 6050509 USA. 2001.
14. Weiss A. A secret of chinese porcelain manufacture // Angew. Chem. Int. Ed. 1963. B. 2. S. 697.
15. Binsbergen F.L. Orientation-induced nucleation in polymer crystallization // Nature. 1966. 211(5048). P. 516–517.
16. Виндижева А.С., Хаширова С.Ю., Сапаев Х.Х., Мусов И.В., Микитаев А.К. Разработка новых рецептур кабельных пластикатов с повышенными эксплуатационными свойствами // Пластические массы. 2011. № 12. С. 47–49.
17. Gilman J.W., Kashiwagi T., Nyden M.R., Brown J.E.T., Jackson C.L., Lomakin S.M., Giannelis E.P., Manias E. The formation of carbonized layer, influence of mass-and heat transfer between the combustion zone and polymeric material // Chemistry and Technology of Polymer Additives. Malden MA: Blackwell Sci. Inc. Ed. by Ak-Malaika S., Golovoy A., Wilkie C.A. 1999. Ch.14. P. 249.
18. Lomakin S.M., Zaikov G.E. Modern Polymer Flame Retardancy. Utrecht, Boston: VSP International Sci. Publ. 2003. P. 134–147.
19. Thomas J. Intercalation Chemistry. London: Acad. Press, 1982. P. 339.
20. Gilman J.W., Kashiwagi T., Brown J.E., Lomakin S.M., Giannelis E.P., Manias E. Chemistry and technology of polymer additives // Proc. 43 Int. Symp. SAMPE. Ed. by Kliger H.S., Rasmussen B., Pilato L.A., Tolle T.B., Anaheim, CA, 1998. P. 1053.
21. Gilman J.W., Kashiwagi T., Giannelis E.P., Manias E., Lomakin S.M., Lichtenhan J.D., Jones P. // Fire Retardancy of Polymer. Ed. by Le Bras M., Camino G, Bourbigot S., Delobel R., Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1998. P. 203–221.
22. Хаширова С.Ю., Сапаев Х.Х., Микитаев А.К. Слоистосиликатные нанокмполиты на основе поливинилхлоридного пластиката и карбамидсодержащей органоглины: синтез, структура, свойства // Материаловедение. 2012. № 4. С. 41–46.
23. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

МЕХАНИЗМ УСИЛЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ ПОЛИЭТИЛЕН/ОРГАНОГЛИНА

¹Козлов Г.В., ¹Джангуразов Б.Ж., ²Микитаев М.А.*

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

²ООО «ТД ПолиХимГрупп», г. Москва

*mikitaev@mail.ru

Показана идентичность механизмов усиления на надсегментальном уровне для нанокмпозитов полимер/органоглина и естественных нанокмпозитов (полимеров). Основным параметром, контролирующим этот механизм, является размер областей локального порядка (нанокластеров) в полимерной матрице. Формирование межфазных областей при введении нанонаполнителя приводит к уменьшению размера нанокластеров и росту степени усиления.

Ключевые слова: нанокмпозит, органоглина, механизм усиления, кластер, межфазные области.

THE REINFORCEMENT MECHANISM OF NANOCOMPOSITES POLYETHYLENE/ORGANOCLAY

¹Kozlov G.V., ¹Dzhangurazov B.Zh., ²Mikitaev M.A.

¹Kabardino-Balkarian State University

²ООО «TD PoliHimGrupp», Moscow

The identity of reinforcement mechanisms on suprasegmental level was shown for nanocomposites polymer/organoclay and natural nanocomposites (polymers). The size of local order domains (nanoclusters) in polymer matrix is basic parameter, controlling this mechanism. An interfacial regions formation at nanofiller introduction results to nanoclusters size decreasing and reinforcement degree growth.

Key words: nanocomposite, organoclay, reinforcement mechanism, cluster, interfacial regions.

Цель исследования

Очень часто наполнитель (нанонаполнитель) вводят в полимеры с целью увеличения жесткости последних. Этот эффект называется усилением полимерных композитов (нанокмпозитов) и характеризуется степенью усиления E_K/E_M (E_n/E_M), где E_K , E_n и E_M – модули упругости композита, нанокмпозита и матричного полимера соответственно. Важность указанного эффекта повлекла за собой разработку большого числа количественных моделей, описывающих степень усиления: микромеханических [1], перколяционных [2] и фрактальных [3]. Принципиальным различием указанных моделей является то, что первые учитывают модуль упругости наполнителя (нанонаполнителя), а две последние – нет. Перколяционная [2] и фрактальная [3] модели усиления предполагают, что роль наполнителя (нанонаполнителя) сводится к видоизменению и фиксации структуры матричного полимера. Такой подход достаточно очевиден, если учесть различие модулей упругости наполнителя (нанонаполнителя) и матричного полимера. Так, для рассматриваемых в настоящей работе нанокмпозитов «полиэтилен низкой плотности/Na⁺-монтмориллонит» модуль упругости матричного полимера составляет 0,2 ГПа [4], а нанонаполнителя – 400–420 ГПа [5], т.е. различие составляет более трех порядков. Очевидно, что при таких условиях деформация органоглины практически равна нулю, а поведение нанокмпозита в механических испытаниях определяет поведение полимерной матрицы.

В последнее время было предложено рассматривать структуру аморфного состояния полимеров как естественный нанокмпозит [6]. В рамках кластерной модели структуры аморфного состояния полимеров предполагается, что указанная структура состоит из областей локального порядка (кластеров), погруженных в рыхлоупакованную матрицу, в которой сконцентрирован весь свободный объем полимера [7, 8]. В свою очередь, кластеры состоят из нескольких коллинеарных плотноупакованных статистических сегментов разных макромолекул, т.е. являются аморфным аналогом кристаллитов с вытянутыми цепями. Было показано [9], что кластеры являются объектами наномира (истинными наночастицами –

нанокластерами), и в случае представления полимеров как естественных нанокомпозитов они играют роль нанонаполнителя, а рыхлоупакованная матрица – роль матрицы нанокомпозита. Характерно, что размерный эффект нанокластеров идентичен указанному эффекту дисперсного нанонаполнителя в полимерных нанокомпозитах – уменьшение размеров и нанокластеров [10], и дисперсных наночастиц [11] приводит к резкому повышению степени усиления (модуля упругости) нанокомпозита. В связи с указанными наблюдениями возникает вопрос: как введение органоглины в полимер влияет на размер нанокластеров и как вариация последнего влияет на величину модуля упругости нанокомпозита? Целью настоящей работы является решение этих двух задач на примере нанокомпозита «линейный полиэтилен низкой плотности/Na⁺-монтмориллонит» [4].

Эксперимент

В качестве матричного полимера использован линейный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки Dowlex-2032, имеющий показатель текучести расплава 2,0 г/10 мин и плотность 926 кг/м³, что соответствует степени кристалличности 0,49. В качестве нанонаполнителя использован модифицированный Na⁺-монтмориллонит (ММТ), полученный реакцией обмена катионов между ММТ и ионами четвертичного аммония. Содержание ММТ варьировалось в пределах 1–7 масс. % [4]. Размеры пластины ММТ составляют: длина ~ 100 нм, ширина ~ 35 нм и толщина ~ 1 нм [5].

Нанокомпозиты «полиэтилен низкой плотности/Na⁺-монтмориллонит» (ПЭНП/ММТ) приготовлены смешиванием компонентов в расплаве с использованием двухшнекового экструдера Naake при температуре 473 К [4].

Образцы для испытаний на растяжение получены инъекционным литьем на литьевой машине Arburg Allrounder 305-210-700 при температуре 463 К и давлении 35 МПа. Испытания на растяжение выполнены на приборе Instron модели 1137 с непосредственным получением цифровых данных при температуре 293 К и скорости деформации ~ 3,35×10⁻³ с⁻¹. Средняя погрешность определения модуля упругости составляла 7 %, предела текучести – 2 % [4].

Результаты исследования

Для решения первого из указанных вопросов оценим количество статистических сегментов в одном нанокластере $n_{кл}$ и его вариацию по мере изменения содержания органоглины. Последовательность расчета параметра $n_{кл}$ включает следующие стадии: сначала рассчитывается фрактальная размерность структуры нанокомпозита d_f согласно уравнению [12]:

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

где d – размерность евклидова пространства, в котором рассматривается фрактал (очевидно, в нашем случае $d=3$), ν – коэффициент Пуассона, который оценивается по результатам механических испытаний с помощью соотношения [13]:

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

где σ_T – предел текучести, E_n – модуль упругости нанокомпозита.

Затем можно рассчитать относительную долю нанокластеров $\phi_{кл}$ с помощью соотношения [8]:

$$d_f = 3 - 6 \left(\frac{\phi_{кл}}{C_\infty S} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где C_∞ – характеристическое отношение, которое является показателем статистической гибкости полимерной цепи [14], S – площадь поперечного сечения макромолекулы.

Величина C_∞ является функцией d_f согласно соотношению [8]:

$$C_\infty = \frac{2d_f}{d(d-1)(d-d_f)} + \frac{4}{3}. \quad (4)$$

Величина S для ПЭНП принята равной 14,9 Å² [15]. Плотность кластерной сетки макромолекулярных зацеплений $\nu_{кл}$ можно оценить следующим образом [8]:

$$\nu_{кл} = \frac{\phi_{кл}}{C_\infty l_0 S}, \quad (5)$$

где l_0 – длина скелетной связи основной цепи, равная для полиэтиленов 1,54 Å [16].

Затем была определена молекулярная масса участка цепи между нанокластерами $M_{кл}$ согласно уравнению [8]:

$$M_{кл} = \frac{\rho_n N_A}{\nu_{кл}}, \quad (6)$$

где ρ_n – плотность полимера, равная для исследуемого ПЭНП 926 кг/м³, N_A – число Авогадро.

И, наконец, величина $n_{кл}$ определяется так [8]:

$$n_{кл} = \frac{2M_{зах}}{M_{кл}}, \quad (7)$$

где $M_{зах}$ – молекулярная масса участка цепи между традиционными узлами зацеплений («захлестами»), равная для ПЭНП 1390 г/моль [17].

На рис. 1 приведена зависимость модуля упругости нанокompозита E_n от величины $n_{кл}$, из которой следует повышение E_n по мере уменьшения $n_{кл}$. Такое поведение нанокompозитов ПЭНП/ММТ полностью идентично поведению как дисперсно-наполненных [11], так и естественных [10] нанокompозитов.

В работе [18] была получена теоретическая зависимость E_n для естественных нанокompозитов как функция параметров кластерной модели:

$$E_n = c \left(\frac{\varphi_{кл} v_{кл}}{n_{кл}} \right), \quad (8)$$

где c – константа, принимаемая для ПЭНП равной $5,9 \times 10^{-26}$ м³.

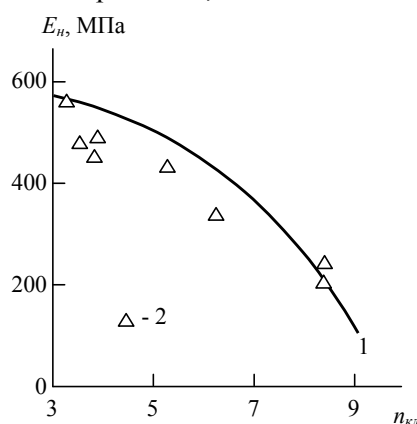


Рис. 1. Зависимости модуля упругости E_n от числа статистических сегментов $n_{кл}$ в одном нанокластере для нанокompозитов ПЭНП/ММТ: 1 – расчет согласно уравнению (8); 2 – экспериментальные данные

На рис. 1 приведена теоретическая зависимость $E_n(n_{кл})$, рассчитанная согласно уравнению (8) для исследуемых нанокompозитов, которая показала достаточно хорошее соответствие с экспериментом (среднее расхождение теории и эксперимента составляет 11,6 %, что сравнимо с экспериментальной погрешностью, указанной выше). Таким образом, по мере увеличения массового содержания органоглины W_n в интервале 0–7 масс. % величина $n_{кл}$ снижается от 8,40 до 3,17, что сопровождается ростом модуля упругости нанокompозита ПЭНП/ММТ от 206 до 569 МПа.

Рассмотрим физические основы снижения $n_{кл}$ по мере роста W_n . Основным уравнением перколяционной модели усиления является следующее [9]:

$$\frac{E_n}{E_m} = 1 + 11(\varphi_n + \varphi_{мф})^{1,7}, \quad (9)$$

где φ_n и $\varphi_{мф}$ – относительные объемные доли нанонаполнителя и межфазных областей соответственно.

Величину φ_n можно определить согласно уравнению [5]:

$$\varphi_n = \frac{W_n}{\rho_n}, \quad (10)$$

где ρ_n – плотность нанонаполнителя, равная для Na⁺-монтмориллонита ~ 1700 кг/м³ [5].

Далее уравнение (9) позволяет оценить величину $\varphi_{мф}$. На рис. 2 приведена зависимость $n_{кл}(\varphi_{мф})$ для нанокompозитов ПЭНП/ММТ. Как можно видеть, наблюдается снижение $n_{кл}$ по мере роста $\varphi_{мф}$, т.е. сформированные на поверхности органоглины плотноупакованные (и, возможно, подвергающиеся эпитаксиальной кристаллизации [9]) межфазные области как бы «растаскивают» нанокластеры, уменьшая число статистических сегментов в них. Как следует из уравнений (9) и (8), эти процессы имеют одну и ту же направленность, а именно – увеличение модуля упругости нанокompозита.

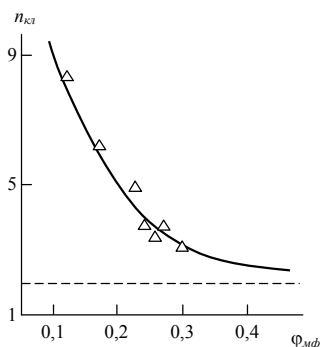


Рис. 2. Зависимость числа статистических сегментов $n_{кл}$ в одном нанокластере от относительной доли межфазных областей $\phi_{мф}$ для нанокомпозитов ПЭНП/ММТ. Горизонтальная штриховая линия указывает минимальную величину $n_{кл}=2$

Выводы

Полученные в настоящей работе результаты продемонстрировали общий механизм усиления естественных и искусственных (наполненных неорганическим нанонаполнителем) полимерных нанокомпозитов. Этим механизмом является снижение числа статистических сегментов в одном нанокластере по мере роста содержания нанонаполнителя. Физической основой указанного эффекта является формирование плотноупакованных межфазных областей в искусственных нанокомпозитах.

Библиография

1. Ahmed S., Jones F.R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites // J. Mater. Sci. 1990. V. 25, № 12. P. 4933–4942.
2. Бобрышев А.Н., Козомазов В.Н., Бабин Л.О., Соломатов В.И. Синергетика композитных материалов. Липецк: НПО ОРИУС, 1994. 154 с.
3. Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. М.: Альянстрасантом, 2008. 363 с.
4. Hotta S., Paul D.R. Nanocomposites formed from linear low density polyethylene and organoclays // Polymer. 2004. V. 45, № 21. P. 7639–7654.
5. Sheng N., Boyce M.C., Parks D.M., Rutledge G.C., Abes J.I., Cohen R.E. Multiscale micromechanical modeling of polymer/clay nanocomposites and the effective clay particle // Polymer. 2004. V. 45, № 2. P. 487–506.
6. Башоров М.Т., Козлов Г.В., Микитаев А.К. Наноструктуры в полимерах: синергетика формирования, методы регулирования и влияние на свойства // Материаловедение. 2009. № 9. С. 39–51.
7. Козлов Г.В., Новиков В.У. Кластерная модель аморфного состояния полимеров // Успехи физических наук. 2001. Т. 171, № 7. С. 717–764.
8. Козлов Г.В., Овчаренко Е.Н., Микитаев А.К. Структура аморфного состояния полимеров. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. 392 с.
9. Микитаев А.К., Козлов Г.В., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты: многообразие структурных форм и приложений. М.: Наука, 2009. 278 с.
10. Амиршихова З.М., Башоров М.Т., Козлов Г.В., Магомедов Г.М. Полимеры как естественные нанокомпозиты: структура и модуль упругости // Материалы и технологии XXI века: сборн. статей VIII Международн. научн.-практ. конф. Пенза: ПГУ, 2010. С. 7–10.
11. Edwards D.C. Polymer-filler interactions in rubber reinforcement // J. Mater. Sci. 1990. V. 25, № 12. P. 4175–4185.
12. Баланкин А.С. Синергетика деформируемого тела. М.: Изд-во Министерства Обороны СССР, 1991. 404 с.
13. Козлов Г.В., Сандитов Д.С. Ангармонические эффекты и физико-механические свойства полимеров. Новосибирск: Наука, 1994. 261 с.
14. Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. 384 с.
15. Aharoni S.M. Correlations between chain parameters and failure characteristics of polymers below their glass transition temperature. // Macromolecules. 1985. V. 18, № 12. P. 2624–2630.
16. Aharoni S.M. On entanglements of flexible and rodlike polymers // Macromolecules. 1983. V. 16, № 9. P. 1722–1728.
17. Wu S. Chain structure and entanglement // J. Polymer Sci.: Part B: Polymer Phys. 1989. V. 27, № 4. P. 723–741.
18. Bashorov M.T., Kozlov G.V., Mikitaev A.K. Polymers as natural nanocomposites: the reinforcement structural model. In book: Handbook of Condensed Phase Chemistry / Ed. Zaikov G.E., Kablov V.K. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2010. P. 33–39.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТИ ФОСФОРИЛИРОВАННОГО ПЭВП МЕТОДОМ ИКС

Шаов А.Х.^{*}, Бесланеева А.Н., Балкизова Л.Х., Шетов Р.А., Маршенкулов М.А.

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

ah_shaov@mail.ru

Метод инфракрасной спектроскопии является одним из немногочисленных комплексных методов, позволяющим установить качественные и количественные изменения в процессах «деструкция – стабилизация» и модификации. С использованием данного метода исследована термостабильность фосфорилированных образцов полиэтилена высокой плотности.

Ключевые слова: полиэтилен, модификация, фосфорорганические соединения, термостабильность, инфракрасный спектрофотометрический анализ.

RESEARCH THERMOSTABILITY THE PHOSPHORILYTED OF PEHD BE METHOD IRS

Shaov A.Kh., Beslaneeva A.N., Balkizova L.Kh., Shetov R.A., Marshenculov M.A.

Kabardino-Balkarian State University

The method of infra-red spectroscopy is one of the not numerous complex methods, allowing to establish qualitative and quantitative changes in processes «destruction-stabilization» and updatings. With use of the given method it is investigated thermo stability of the phosphorilyted samples of polythene of high density.

Key words: polyethylene, updating, phosphor organic compounds, thermo stability, infra-red spectral photometric analysis.

Обсуждение результатов

Для полиолефинов кинетику термоокисления исследуют по накоплению кислородсодержащих групп, таких как OH, =C=O, -OOH, -C(O)H и другие, которые образуются в результате деструктивных процессов в полимерах [1–4].

В большинстве практических случаев интенсивность поглощения гидропероксидных групп незначительна для количественных измерений, поэтому чаще всего используют полосу поглощения в области $1700\text{--}1750\text{ см}^{-1}$, соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы.

В повседневной практической работе в качестве критерия оценки глубины окисления полимера используют оптическую плотность карбонильного поглощения в области 1720 см^{-1} .

Сущность количественного определения карбонильных групп в полиэтилене высокой плотности методом ИКС заключается в измерении интенсивности поглощения энергии инфракрасного участка спектра валентными колебаниями карбонильных групп. Различие ИК-спектров окисленного и неокисленного образцов полиэтилена заметно по появлению в спектрах окисленных образцов полосы поглощения =C=O– групп [1]. Для испытаний готовят пленочные образцы толщиной не более 0,3–0,5 мм.

При переработке полиэтилена в нем могут появляться ненасыщенные связи, которые являются результатом и признаками протекания деструктивных процессов. Метод ИКС позволяет обнаружить и количественно оценить три типа кратных групп:

- 1) винилиденовые $\text{RR}^{\text{I}}\text{C}=\text{CH}_2$ в области 888 см^{-1} ;
- 2) винильные $\text{RCH}=\text{CH}_2$ в области 909 см^{-1} ;
- 3) трансвиниленовые $\text{RCH}=\text{CHR}^{\text{I}}$ в области 965 см^{-1} .

Винилиденовые группировки образуются при β -расщеплении третичных радикалов, например, $\text{RCH}_2\text{C}^*(\text{CH}_2\text{R}^{\text{II}})\text{CH}_2\text{R} \rightarrow \text{RCH}_2\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2\text{R}^{\text{I}} + \text{R}^{\text{II}}\cdot$.

Винильные группы могут образовываться при распаде вторичных радикалов: $\text{RCH}_2\text{C}^*\text{HCH}_2\text{R} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{R}^{\text{I}}\cdot$.

Вторичные радикалы также могут быть источниками трансвиниленовых групп согласно общей схеме: $\text{RCHC}^*\text{H}=\text{CHR}^{\text{I}} + \text{R}^{\text{II}}\cdot$.

Для количественного определения названных групп с кратной связью используют метод базовых линий [1].

Еще одним методом количественной оценки деструктивных процессов в полиэтилене может служить число метильных групп на 100 атомов углерода ($\text{CH}_3/100\text{C}$), определяемое также с помощью метода базовых линий в максимумах полос поглощения в области 1369 и 1378 см^{-1} на ИК-спектрах пленочных образцов.

Содержание метильных групп может служить характеристикой молекулярной массы полиэтилена: чем больше метильных групп, тем ниже молекулярная масса, т.е. при деструктивных процессах образуются низкомолекулярные фракции, причем метильные группы могут быть не только концевыми, но и боковыми ответвлениями.

Целью настоящей работы является исследование характера влияния производных фосфоновых кислот на термостабильность полиэтилена высокой плотности при фосфорилировании полимера в условиях экструдирования.

Полученные экспериментальные результаты приведены в табл. 1 и 2. Для большей наглядности результаты с использованием циклогексилдихлорфосфоната продублированы в виде графиков на рис. 1–7. Они показывают, в частности, что содержание карбонильных групп в ПЭВП после однократного экструдирования составляет 0,16 %. Суммарное количество двойных связей на 100 атомов углерода равно 0,280. Примерно 82 % кратных связей приходится на винильные группы. Величина $\text{CH}_3/100\text{C}$ в данном случае составляет 0,255. К интересным результатам привело фосфорилирование полиэтилена циклогексилдихлорфосфонатом: с увеличением концентрации дихлорангидрида циклогексилфосфоновой кислоты (ДХА ЦГФК) заметно повышается суммарное содержание двойных связей, в основном за счет винилиденовых и трансвиниленовых групп. Данный факт указывает на усиление расщепления вторичных радикалов и β -расщепления третичных радикалов в макроцепи.

При этом количество метильных групп преимущественно уменьшается, т.е. при распаде названных макрорадикалов наряду с группами с винилиденовыми и трансвиниленовыми связями образуются и другие радикалы, к которым присоединяются молекулы ДХА ЦГФК без образования концевых метильных групп.

Таблица 1

Результаты ИКС-анализа фосфорилированных
циклогексилдихлорфосфонатом образцов ПЭВП

№ п/п	Композиция	n	$M_{\text{CO}}, \%$	A	B	C	D	E
1	ПЭВП	1	0,16	0,019	0,231	0,030	0,280	0,255
2	—«—	3	1,12	0,036	0,232	0,043	0,311	0,156
3	—«—	5	0,75	0,016	0,204	0,024	0,244	0,513
4	ПЭВП+0,1 % ДХА ЦГФК	1	0,96	0,035	0,071	0,043	0,149	0,384
5	—«—	3	0,34	—	0,178	—	0,178	0,384
6	—«—	5	0,54	—	0,180	—	0,180	0,182
7	ПЭВП+0,3 % ДХА ЦГФК	1	0,65	0,027	0,164	0,033	0,224	0,050
8	—«—	3	0,49	0,015	0,158	0,056	0,229	0,137
9	—«—	5	0,57	0,025	0,193	0,046	0,264	0,207
10	ПЭВП+0,5 % ДХА ЦГФК	1	0,41	0,023	0,180	0,102	0,305	0,315
11	—«—	3	0,99	0,023	0,187	0,103	0,313	0,329
12	—«—	5	0,79	—	0,148	0,115	0,263	0,183
13	ПЭВП+1,0 % ДХА ЦГФК	1	0,34	0,034	0,184	0,061	0,279	0,318
14	—«—	3	0,30	0,034	0,151	0,181	0,366	0,393
15	—«—	5	0,72	0,024	0,153	0,137	0,314	0,123
16	ПЭВП+3,0 % ДХА ЦГФК	1	0,48	0,053	0,110	0,427	0,590	0,204
17	—«—	3	0,59	0,065	0,126	0,444	0,635	0,195
18	—«—	5	0,41	0,070	0,102	0,270	0,442	0,268
19	ПЭВП+5,0 % ДХА ЦГФК	1	0,43	0,075	0,111	1,035	1,221	0,157
20	—«—	3	0,93	0,079	0,172	0,817	1,068	0,150
21	—«—	5	0,53	0,128	0,122	0,793	1,043	0,083

Примечание: A – $(\text{RR}^1\text{C}=\text{CH}_2)/1000\text{C}$; B – $(\text{RCH}=\text{CH}_2)/1000\text{C}$; C – $(\text{RCH}=\text{CHR}^1)/1000\text{C}$;
D – $(\sum \text{C}=\text{C})/1000\text{C}$; E – $\text{CH}_3/100\text{C}$; n – кратность экструдирования

Таблица 2

Результаты ИКС-анализа фосфорилированных
фенилдихлорфосфонатом образцов ПЭВП

№ п/п	Композиция	n	M _{CO} %	A	B	C	D	E
1	ПЭВП	1	0,16	0,019	0,231	0,030	0,280	0,255
2	—«—	3	1,12	0,036	0,232	0,043	0,311	0,156
3	—«—	5	0,75	0,016	0,204	0,024	0,244	0,513
4	ПЭВП+0,1 % ДХА ФФК	1	0,16	—	0,296	—	0,296	0,547
5	—«—	3	0,14	—	0,226	0,017	0,243	0,489
6	—«—	5	0,37	—	0,225	—	0,225	0,485
7	ПЭВП+0,3 % ДХА ФФК	1	0,10	—	0,186	—	0,186	0,412
8	—«—	3	0,17	0,035	0,073	0,034	0,142	0,514
9	—«—	5	0,10	—	0,059	—	0,059	0,706
10	ПЭВП+0,5 % ДХА ФФК	1	0,12	0,038	0,266	—	0,304	0,617
11	—«—	3	0,19	—	0,235	0,031	0,266	0,442
12	—«—	5	0,19	0,036	0,188	—	0,244	0,581
13	ПЭВП+1,0 % ДХА ФФК	1	0,12	0,040	0,196	—	0,236	0,480
14	—«—	3	0,16	—	0,183	—	0,183	0,577
15	—«—	5	0,11	—	0,177	—	0,177	0,571
16	ПЭВП+3,0 % ДХА ФФК	1	0,16	—	0,292	—	0,292	0,492
17	—«—	3	0,20	—	0,292	—	0,292	0,450
18	—«—	5	0,14	—	0,277	—	0,277	0,563
19	ПЭВП+5,0 % ДХА ФФК	1	0,16	—	0,507	—	0,507	0,434
20	—«—	3	0,17	—	0,376	—	0,376	0,452
21	—«—	5	0,13	—	0,210	—	0,210	0,256

Примечание: A – $(RR^1C=CH_2)/1000C$; B – $(RCH=CH_2)/1000C$; C – $(RCH=CHR^1)/1000C$;
D – $(\sum C=C)/1000C$; E – $CH_3/100C$; n – кратность экструдирования

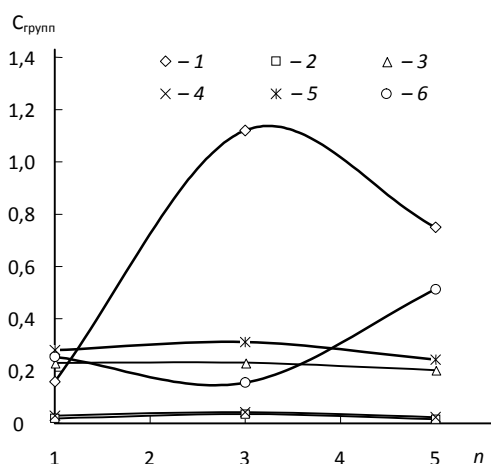
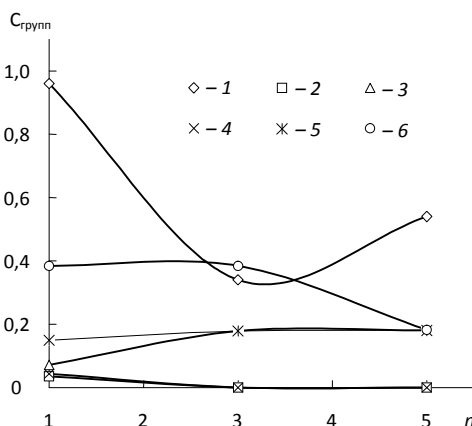


Рис. 1. Зависимость концентрации различных
молекулярных групп от кратности
экструдирования n для исходного ПЭВП:
1 – CO; 2 – $(RR^1C=CH_2)/1000C$;
3 – $(RCH=CH_2)/1000C$; 4 – $(RCH=CHR^1)/1000C$;
5 – $(\sum C=C)/1000C$; 6 – $CH_3/100C$

Рис. 2. Зависимость концентрации различных
молекулярных групп от кратности экструдирования
n для образцов ПЭ + ДХА ЦГФК с содержанием
0,1 % циклогексилдихлорфосфоната:
1 – CO; 2 – $(RR^1C=CH_2)/1000C$;
3 – $(RCH=CH_2)/1000C$; 4 – $(RCH=CHR^1)/1000C$;
5 – $(\sum C=C)/1000C$; 6 – $CH_3/100C$



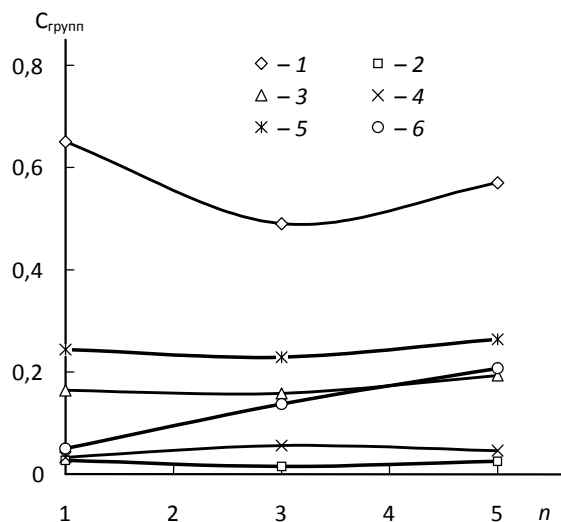


Рис. 4. Зависимость концентрации различных молекулярных групп от кратности экструдирования n для образцов ПЭ + ДХА ЦГФК с содержанием 0,5 % циклогексилдихлорфосфоната:

1 – CO; 2 – $(RR^1C=CH_2)/1000C$;
 3 – $(RCH=CH_2)/1000C$; 4 – $(RCH=CHR^1)/1000C$;
 5 – $(\sum C=C)/1000C$; 6 – $CH_3/100C$

Рис. 3. Зависимость концентрации различных молекулярных групп от кратности экструдирования n для образцов ПЭ + ДХА ЦГФК с содержанием 0,3 % циклогексилдихлорфосфоната:
 1 – CO; 2 – $(RR^1C=CH_2)/1000C$;
 3 – $(RCH=CH_2)/1000C$; 4 – $(RCH=CHR^1)/1000C$;
 5 – $(\sum C=C)/1000C$; 6 – $CH_3/100C$

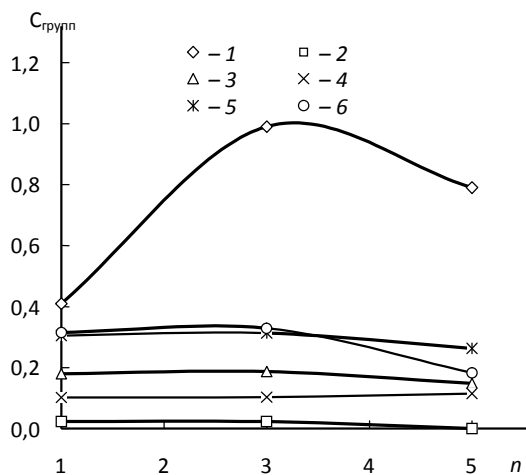
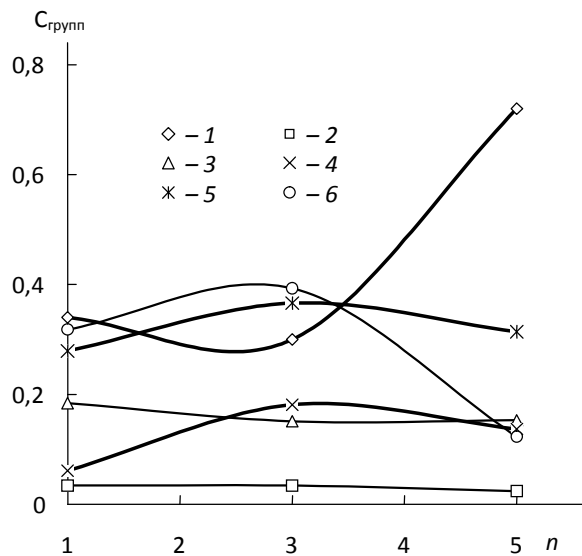


Рис. 5. Зависимость концентрации различных молекулярных групп от кратности экструдирования n для образцов ПЭ + ДХА ЦГФК с содержанием 1 % циклогексилдихлорфосфоната: 1 – CO; 2 – $(RR^1C=CH_2)/1000C$; 3 – $(RCH=CH_2)/1000C$; 4 – $(RCH=CHR^1)/1000C$; 5 – $(\sum C=C)/1000C$; 6 – $CH_3/100C$



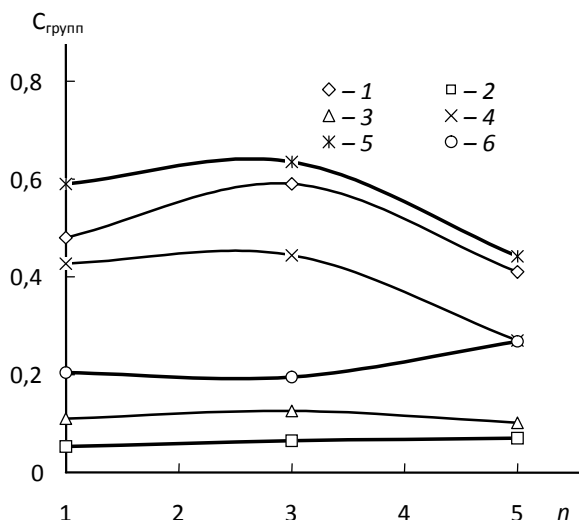


Рис. 6. Зависимость концентрации различных молекулярных групп от кратности экструдирования n для образцов ПЭ + ДХА ЦГФК с содержанием 3 % циклогексилдихлорфосфоната:
 1 – CO; 2 – $(RR^1C=CH_2)/1000C$; 3 – $(RCH=CH_2)/1000C$; 4 – $(RCH=CHR^1)/1000C$;
 5 – $(\sum C=C)/1000C$; 6 – $CH_3/100C$

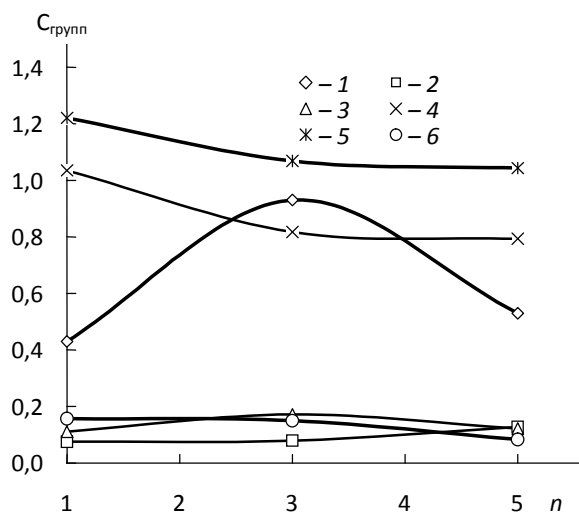


Рис. 7. Зависимость концентрации различных молекулярных групп от кратности экструдирования n для образцов ПЭ + ДХА ЦГФК с содержанием 5 % циклогексилдихлорфосфоната:
 1 – CO; 2 – $(RR^1C=CH_2)/1000C$; 3 – $(RCH=CH_2)/1000C$; 4 – $(RCH=CHR^1)/1000C$;
 5 – $(\sum C=C)/1000C$; 6 – $CH_3/100C$

Влияние дихлорангидрида фенилфосфоновой (ДХА ФФК) кислоты резко отличается от влияния дихлорангидрида циклогексилфосфоновой кислоты (табл. 2), а именно: введение ДХА ФФК в ПЭВП приводит к снижению концентрации карбонильных групп; с увеличением концентрации данного дихлорангидрида исчезают винилиденосовые и трансвиниленосовые группы, а количество винильных групп, за некоторыми исключениями, остается на уровне, соответствующем исходному полиэтилену. Вместе с тем повышается количество метильных групп на 100 атомов углерода.

Все это говорит о том, что ДХА ФФК присоединяется к полимерной цепи за счет названных групп. Подтверждением сказанного может служить и некоторое снижение среднемассовой молекулярной массы при одновременном частичном повышении значений среднечисловой молекулярной массы фосфорилированных образцов полиэтилена высокой плотности.

С практической точки зрения важно рассмотреть возможности регулирования дефектности структуры полиэтилена, имея в качестве меры дефектности концентрацию в полимере (или композиции на его основе) указанных групп. При этом интересно проследить влияние двух факторов – введения модифицирующей добавки и «технологического» фактора – кратности переработки экструзией.

Из рис. 1–7 и таблиц 1 и 2 видно, что результаты одновременного воздействия этих факторов неоднозначны, но прослеживается возможность регулирования структурных свойств композиции с использованием и добавок-стабилизаторов, и необходимой кратности переработки. Для конкретного рассмотрения этого вопроса важно установить корреляцию между концентрацией данных групп и уровнем эксплуатационных характеристик композиционного материала.

В результате проведенных исследований мы пришли к выводу о том, что использование циклогексил- и фенилдихлорфосфонатов в качестве модифицирующих и стабилизирующих добавок к полиэтилену высокой плотности вполне оправдано, тем более что технология проведения процесса несложна.

Библиография

1. Кузнецов Е.В., Дивгун С.М., Бударина Л.А. и др. Практикум по химии и физико-химии полимеров. М.: Химия, 1977. 256 с.
2. Поляков А.В., Дунтов Ф.И., Софиев А.Э. и др. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия, 1988. 200 с.
3. Калинин Э.Л., Саковцева М.Б. Свойства и переработка термопластов: справочное пособие. – Л.: Химия, 1983. 288 с.
4. Гольденберг А.Л. Ж. Прикладной спектроскопии. 1973. Т. 19, вып. 3. С. 510–515.

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 (дискете); 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;
- библиография (в библиографическом списке нумерация источников должна соответствовать очередности ссылок на них в тексте; номер источника в тексте указывается в квадратных скобках – автоматическая нумерация ссылок не допускается);
- подпись автора (авторов).

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

2.4. Нумерация страниц обязательна.

2.5. Тип файла в электронном виде – RTF.

Образцы оформления библиографии:

книга

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

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

статья из книги, сборника, журнала

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

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

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

диссертации и авторефераты диссертаций

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

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

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

3. Порядок рецензирования

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

3.2. Результаты рецензирования редакция сообщает автору по электронной почте.

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

Статьи представляются в редакционно-издательский отдел ИПЦ КБГУ.

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

Контактный телефон: (8662) 72-23-13.

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

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

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

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

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

Реквизиты КБГУ для платежей:

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

Почтовый и юридический адрес:

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

Телефон: 42-25-60,

Voice/fax: +7(495) 3379955

Телетайп: 257245 “Альфа”

E-mail: bsk@kbsu.ru

ОКПО 02069510

ОКОНХ 92110

ОГРН 1020700739234 от 22.07.11г.

ОКОГУ 13240

ОКАТО 83401000000

ОКЭВД 80.30.1

ОКОПФ 72

ОКФС 12

Банковские реквизиты:

Получатель:

ИНН 0711037537/ КПП 072501001

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

Банк получателя:

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

БИК 048327001

Р/с 40501810100272000002

КБК 00000000000000000130

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

**ИЗВЕСТИЯ КАБАРДИНО-БАЛКАРСКОГО
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА**

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

ТОМ III, № 5, 2013

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

В печать 13.11.2013. Формат 60x84 ¹/₈.
Печать трафаретная. Бумага офсетная. 13.02 усл.п.л. 13.0 уч.-изд.л.
Тираж 1000 экз. Заказ № .
Кабардино-Балкарский государственный университет.
360004, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173.

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